

PRÉCIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUALITATIVE.

DE L'IMPRIMERIE DE CRAPELET,
9, RUE DE VAUGIRARD.

PRÉCIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUALITATIVE

OU

TRAITÉ DES OPÉRATIONS CHIMIQUES, DES RÉACTIFS
ET DE LEUR ACTION SUR LES CORPS LES PLUS RÉPANDUS

SUIVI

D'UN PROCÉDÉ SYSTÉMATIQUE D'ANALYSE
APPLIQUÉ AUX CORPS LE PLUS FRÉQUEMMENT EMPLOYÉS
en pharmacie et dans les arts

PAR LE DOCTEUR

C. REMIGIUS FRÉSENIOUS

Professeur de Chimie, ex-préparateur en chef au laboratoire de l'Université de Giessen

Édition française

PUBLIÉE SUR LA TROISIÈME ÉDITION ALLEMANDE

Par le docteur SACC fils

PARIS

FORTIN, MASSON ET C^{IE}, LIBRAIRES

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 1

1845

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

A

MONSIEUR PERSOZ,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
MEMBRE DE PLUSIEURS SOCIÉTÉS SAVANTES, ETC.

Témoignage de la haute estime et de la
profonde reconnaissance de

Ses bien dévoués

FRÉSÉNIUS, SACC.

PRÉFACE

DE M. LE PROFESSEUR LIEBIG.

M. le docteur Frésenius, qui est chargé d'enseigner dans notre Université les éléments de la chimie inorganique, y a mis en pratique, pendant les deux derniers semestres, la méthode décrite dans son *Traité d'Analyse Qualitative*. L'expérience m'ayant appris combien cette méthode, simple et claire, est facile à comprendre, je la recommande à tous ceux qui veulent se familiariser avec les éléments de la chimie minérale. Je regarde cet ouvrage comme une excellente préparation à l'étude du *Traité complet d'Analyse*, du professeur H. Rose, et je le crois très-approprié à l'enseignement des collèges et des écoles de pharmacie. Les expériences, aussi nombreuses que variées, qui ont été faites dans notre laboratoire, ont permis à M. le docteur Frésenius de compléter son livre, en y faisant connaître une foule de procédés d'analyse neufs ou simplifiés qui le feront accueillir favorablement; même de ceux qui connaissent déjà des traités plus complets d'analyse inorganique.

Giessen, 6 août 1842.

PRÉFACE

DE L'AUTEUR.

La première édition allemande de cet ouvrage a paru en 1841 ; elle n'embrassait pas, à beaucoup près, le même champ que celle-ci, puisqu'elle ne donnait absolument que la marche systématique à suivre pour l'analyse des corps composés. Elle fut néanmoins admise dans le laboratoire de M. Liebig, à l'École de Pharmacie de Bonn, et accueillie par les médecins et par les pharmaciens avec assez d'empressement, pour que nous ayons été forcé de la faire suivre d'une seconde, dès 1842. Cette seconde édition contenait, outre l'indication de la marche à suivre pour l'analyse des substances composées, un procédé d'analyse des substances simples et un petit traité des réactifs les plus habituellement employés dans l'analyse qualitative. Elle reçut un accueil encore plus favorable que la première. Il paraît que les additions que nous y avons faites, répondaient aux besoins des jeunes chimistes ; c'est, au moins, ce que nous sommes porté à croire, en voyant que, dans une foule de laboratoires, elle a été adoptée comme un guide fidèle pour l'étude de la chimie, et que, peu après son apparition, elle a été traduite en anglais et en hollandais.

La troisième édition, qui a paru en août 1844, a été aussitôt traduite en italien. Cette édition, revue avec le plus grand soin, diffère de la précédente, dont elle a conservé le plan, par les changements qui ont été faits à quelques chapitres.

L'édition française a été augmentée d'un article spécial sur les alcaloïdes et de plusieurs autres additions moins importantes.

Ce n'est pas seulement à toutes les branches de la chimie appliquée que l'analyse qualitative est utile, elle l'est encore, et d'une façon toute particulière, à l'étude approfondie de la chimie générale, comme on l'a reconnu depuis quelque temps; aussi est-ce par elle qu'on fait commencer, de nos jours, aux jeunes gens, l'étude de cette science; rien, en effet, ne peut leur donner une idée plus nette de tout l'ensemble de ce vaste édifice.

Pénétré de l'importance de ce double but de l'analyse qualitative, nous nous sommes efforcé de ne jamais le perdre de vue un seul instant dans la rédaction de notre ouvrage. Nous avons donc cherché à donner à ces éléments d'analyse un cachet tout spécial de vérité, de simplicité, de facilité, et surtout de précision dans la marche qui s'y trouve indiquée. Nous nous sommes constamment appliqué à en établir les divisions avec le plus grand soin, de manière à en former un enchaînement exact, un tout bien coordonné. Nous espérons avoir donné, par là, à notre travail, toute la clarté possible.

L'ordre dans lequel sont disposés les chapitres est trop simple pour que nous nous y arrêtions, nous devons cependant nous justifier d'avoir souvent préféré, dans l'analyse des substances simples, la voie la plus compliquée et la plus longue à la plus courte; l'analyse des combinaisons simples précédant celle des combinaisons plus compliquées, nous avons cru devoir considérer la première comme une préparation à l'étude de la seconde.

En commençant cet ouvrage, nous nous étions promis de ne jamais admettre d'autres expériences que celles que nous avons faites ou répétées nous-même, nous sommes resté fidèle à ce principe jusqu'à la fin.

Giessen, 5 janvier 1845.

PRÉFACE

DU TRADUCTEUR.

Il existe en France des traités d'analyse complets et d'un mérite reconnu, mais qui ne sont à la portée que des personnes qui possèdent une connaissance approfondie de la science. Il en est d'autres où les propriétés des corps sont enregistrées avec soin, mais dans lesquels on ne trouve aucun indice des méthodes à suivre pour arriver à découvrir la nature des principes constitutifs des différentes substances. C'est dans le but d'être utile à nos jeunes compatriotes, en comblant une partie de la lacune qui existe entre ces deux genres d'ouvrages, que nous avons entrepris de publier la traduction française du Précis de M. le docteur Frésenius. Nous ne nous appesantirons point sur la valeur du travail de ce chimiste; il suffit de le lire avec quelque attention pour en apprécier le mérite sous le double rapport de la clarté et de la rectitude des méthodes. L'ouvrage du docteur Frésenius est à la fois une œuvre de science et une œuvre destinée à devenir le guide, non-seulement de tous ceux qui débutent dans l'étude de la chimie, mais aussi de ceux qui, n'étant pas encore familiarisés avec les hautes théories de cette science, ont besoin d'un guide sûr pour reconnaître les propriétés des corps.

Nous sommes heureux, en finissant, de pouvoir annoncer que le docteur Frésenius travaille à un *Traité élémentaire d'analyse quantitative*, rédigé sur le même plan que son *Traité d'analyse qualitative*, et nous nous empressons de manifester le vif désir de le voir bientôt reproduit en français par une plume plus exercée que la nôtre ¹.

Giessen, 18 janvier 1845.

¹ MM. Fortin Masson et C^{ie} se sont entendus avec M. le docteur Frésenius pour que le *Traité d'analyse quantitative* paraisse simultanément en allemand et en français.

(*Note des Éditeurs.*)

TRAITÉ

D'ANALYSE CHIMIQUE

QUALITATIVE.

DÉFINITION, ÉTENDUE, BUT ET UTILITÉ

DE L'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE.

CONDITIONS NÉCESSAIRES A LA RÉUSSITE DE SON ÉTUDE.

La chimie est la science qui nous apprend à connaître les substances dont notre globe est formé, leur composition et surtout la manière dont elles se conduisent les unes vis-à-vis des autres. On appelle une de ses branches *Chimie analytique*, parce qu'elle a pour but particulier de décomposer (c'est-à-dire analyser) les corps, afin d'en déterminer les parties constituantes. Quand, dans cette détermination des parties constituantes, on ne considère que leur espèce, l'analyse est dite qualitative; elle prend le nom de quantitative, lorsqu'on s'attache à connaître aussi la quantité de chacune d'elles. La première a pour but de ramener les parties constituantes inconnues d'une substance quelconque à des *formes déjà connues*, au moyen desquelles on puisse tirer des conclusions assurées relativement à la présence de certains corps. La valeur des méthodes d'analyse dépend, 1^o de leur infailibilité, et 2^o de la rapidité avec laquelle elles mènent au but qu'on se propose.

Au moyen de l'analyse quantitative, on fait prendre aux matières indiquées, par l'analyse qualitative, la forme sous la-

quelle on peut en déterminer le poids avec le plus de précision. Il est clair que les voies par lesquelles on parvient à des buts si différents ne se ressemblent point. C'est ce qui force à séparer l'étude de ces deux espèces d'analyse, et à commencer par celle de l'analyse qualitative pour procéder suivant l'ordre des choses.

Après avoir exposé la définition et le but de l'analyse qualitative, il nous reste à énumérer les notions préliminaires qui sont indispensables à ceux qui veulent l'étudier, ainsi qu'à faire connaître le rang qu'elle occupe dans les arts chimiques, l'étendue du champ qu'elle embrasse, son utilité, les bases fondamentales sur lesquelles elle s'appuie et enfin les principales divisions qu'on lui a assignées.

Pour s'occuper avec succès d'analyse qualitative, il est nécessaire de connaître tous les corps simples et leurs combinaisons les plus importantes, et de posséder assez bien les éléments de la chimie pour pouvoir interpréter les réactions chimiques. Il est urgent de joindre à ces connaissances beaucoup d'ordre, une excessive propreté, et une certaine aptitude au travail. Si, de plus, on prend l'habitude, lorsqu'on rencontre des phénomènes qui semblent en opposition avec les faits prouvés par l'expérience, de n'en attribuer la faute qu'à soi-même, ou à l'absence des conditions nécessaires pour que la réaction normale puisse se manifester, on peut être certain du succès.

Quoique l'étude de la chimie générale doive précéder celle de la chimie analytique, cette dernière n'en est pas moins un des piliers les plus solides de la science chimique, théorique et pratique, et son utilité pour les médecins, les pharmaciens, les minéralogistes, les agriculteurs, les artisans, etc., est incontestable.

Cet exposé suffirait à lui seul déjà, sans doute, pour engager à étudier l'analyse qualitative, lors même que son étude n'offrirait aucun attrait, ce qui heureusement n'est pas, ainsi que l'apprendront tous ceux qui se voueront à son étude avec intelligence et amour; car on sait avec quel plaisir l'esprit humain,

toujours en quête de la vérité, s'attache à résoudre des énigmes, qu'il ne peut rencontrer nulle part en plus grand nombre que dans la science qui nous occupe. Mais comme le mathématicien se fatigue et se décourage lorsqu'après avoir longtemps travaillé à un problème il n'en peut trouver la solution, il en arrive de même au chimiste quand il manque son but, c'est-à-dire lorsque les résultats qu'il obtient ne portent pas le cachet de la vérité la plus irréfragable ; aussi dans le cas particulier qui nous occupe est-il beaucoup plus dangereux de savoir à demi que de tout ignorer ; rien n'est plus nuisible à l'élève en analyse chimique que son étude superficielle.

L'analyse qualitative a pour but de déceler dans un mélange un seul corps, par exemple, du plomb dans du vin ; ou bien de faire connaître toutes les parties constituantes de ce mélange. Il est facile de voir que chacun des corps simples en particulier peut devenir le but d'une analyse spéciale.

Ainsi que nous l'avons déjà dit dans l'introduction, nous ne nous occuperons que des corps simples et de celles de leurs combinaisons qui sont employées en pharmacie ou dans les arts et métiers, savoir :

I. *Bases.* — Potasse. Soude. Ammoniaque. Baryte. Strontiane. Chaux. Magnésie. Alumine. Oxydes de chrome et de zinc. Protoxydes de manganèse, de cobalt, de nickel et de fer. Oxydes de fer, de cadmium, de plomb, de bismuth, de cuivre, d'argent. Protoxyde de mercure. Oxydes de mercure, de platine, d'or. Protoxyde d'étain. Oxydes d'étain et d'antimoine.

II. *Acides.* — Acides sulfurique, nitrique, phosphorique, arsénieux, arsénique, borique, carbonique, chromique, chlorique, silicique, oxalique, tartrique, racémique, citrique, malique, benzoïque, succinique, acétique et formique.

III. *Corps halogènes et non métalliques.* — Chlore. Iode. Brome. Cyanogène. Fluor. Soufre et Carbone.

L'étude de l'analyse qualitative est basée sur quatre points principaux, savoir : 1^o l'habitude des opérations ; 2^o la connais-

sance des réactifs et de leur usage; 3° la connaissance de l'action des différents corps sur les réactifs; et 4° la conception bien nette de la marche systématique à suivre dans les différentes analyses.

L'analyse chimique n'exigeant donc pas seulement le travail de l'esprit, mais aussi celui du corps, il est clair que la théorie seule ne peut pas plus nous conduire au but qu'un travail purement empirique, et que pour y parvenir il faut absolument les réunir tous les deux.

CHAPITRE PREMIER.

DES OPÉRATIONS.

§ 1.

Ce qui constitue les opérations chimiques, c'est tant les ustensiles qui servent aux manipulations, que les manipulations elles-mêmes et les produits qui en résultent. Les appareils sont les mêmes pour les opérations de chimie analytique que pour celles de chimie synthétique; mais ils subissent de légères modifications nécessitées par la différence du but qu'on se propose en appliquant ces deux branches de l'analyse.

Les opérations qui se répètent le plus souvent, dans les recherches qualitatives, sont les suivantes :

§ 2.

1. La dissolution.

La dissolution prise dans son sens le plus général est l'union d'un liquide avec un corps quelconque en un tout homogène. Elle prend le nom d'absorption lorsque le corps est gazeux; de mélange lorsqu'il est liquide; et de dissolution, pris dans son acception ordinaire, lorsqu'il est solide.

La dissolution des corps s'effectue d'autant plus facilement qu'ils sont divisés en particules plus ténues. On appelle dissolvant le liquide qu'on emploie pour obtenir une solution. Lors-

qu'il s'unit au corps dissous et forme avec lui une combinaison chimique, la dissolution est *chimique*; lorsqu'aucune combinaison n'a lieu, elle est *simple*. Le corps dissous existe dans cette dernière, libre et avec toutes celles de ses propriétés qui ne sont pas inhérentes à sa forme; aussi s'en sépare-t-il sans la moindre altération, lorsqu'on a enlevé le dissolvant; et, en faisant dissoudre dans l'eau du sel de cuisine, on obtient une dissolution simple, douée du même goût que le sel, qu'on en retire, avec toutes ses propriétés primitives, en évaporant l'eau. Une solution simple est dite *saturée* lorsqu'elle renferme une quantité telle du corps à dissoudre qu'elle n'en peut recevoir davantage. La force dissolvante des liquides augmentant en général avec leur température, il est clair que leur point de saturation varie avec elle. On peut admettre en thèse générale que la chaleur favorise la dissolution simple de tous les corps.

La dissolution chimique ne conserve pas au corps dissous toutes ses propriétés primitives; il n'y est pas libre, mais bien intimement uni avec la liqueur dissolvante dont il emprunte une partie des propriétés, et avec laquelle il forme un corps nouveau dont la solution présente tous les caractères. Les dissolutions chimiques étant aussi, en général, favorisées par la chaleur, on peut leur appliquer, à cet égard, la même règle qu'aux solutions simples; si ce n'est que la quantité du corps dissous ne change point avec la température dont elle est indépendante, et reste toujours dans une relation invariable avec celle du dissolvant.

Dans les solutions chimiques, le dissolvant et le corps soumis à son action possèdent des propriétés toujours diamétralement opposées, qui tendent à se neutraliser réciproquement. Cette tendance une fois satisfaite, la cause de la dissolution n'existant plus, l'excès du corps qui se trouve dans la liqueur y reste sans subir la moindre altération. La solution est alors *saturée*, ou plutôt *neutralisée*. On appelle *point de saturation* ou de *neutralisation* le moment où les tendances opposées du dissolvant et du corps à dissoudre se trouvent dans un équilibre parfait.

Les dissolutions chimiques sont presque toujours dues à des acides ou à des bases, qui, tous les deux, pour prendre la forme liquide, ont besoin de subir d'abord l'action d'un dissolvant simple. Ce n'est qu'après que les propriétés opposées d'un acide et d'une base se sont équilibrées, en produisant un nouveau corps, que la dissolution peut se faire; encore n'est-ce que dans le cas où le nouveau composé peut entrer en dissolution simple avec le fluide en présence duquel il se trouve. Ainsi, par exemple, lorsqu'on mélange une dissolution d'acide acétique dans l'eau avec de l'oxyde de plomb, il y a d'abord combinaison chimique de l'acide avec l'oxyde et formation d'acétate de plomb, qui forme une solution simple avec l'eau en présence de laquelle il se trouve.

La cristallisation et la précipitation, dont nous allons nous occuper, sont des opérations qui, à l'inverse de la dissolution, ont pour but de faire passer les corps de l'état liquide à *la forme solide*. Toutes les deux étant produites par l'éloignement du dissolvant, il est impossible de tracer entre elles une ligne de démarcation bien tranchée. Cependant nous traiterons séparément de chacune d'elles, parce qu'étant prises dans leurs points extrêmes, il devient impossible de les confondre, et que le but qu'on se propose d'atteindre au moyen de chacune d'elles est presque toujours très-différent.

§ 3.

2. La cristallisation.

Ce mot s'applique à toutes les opérations au moyen desquelles on fait prendre à un corps *des formes régulières et déterminables mathématiquement*; mais comme ces formes-là, connues sous le nom de *cristaux*, sont d'autant plus complètes que l'opération s'est faite plus lentement, on ne peut séparer de l'idée de cristallisation celle d'une formation lente et d'un passage insensible de l'état liquide à l'état solide. Comme la formation des cristaux dépend de l'arrangement symétrique de leurs molécules, qui ne peuvent se grouper qu'autant qu'elles sont libres, il est clair

qu'ils ne peuvent prendre naissance qu'au moment où un corps liquide ou gazeux passe à l'état solide. On doit considérer comme des exceptions les cas peu nombreux où il suffit de diminuer la cohésion d'un corps en l'humectant ou le chauffant au rouge, pour permettre à ses molécules de céder à la force qui les pousse à prendre une forme régulière; ainsi qu'on le voit, par exemple, avec le sucre de raisin qui se trouble (cristallise) lorsqu'on l'humecte.

Pour faire cristalliser un corps, il faut donc détruire les causes qui l'ont fait passer à l'état liquide ou gazeux. Ces causes peuvent être : *la chaleur seule*, comme, par exemple, pour les métaux fondus; ou *le dissolvant seul*, comme, par exemple, pour la solution aqueuse du sel de cuisine; ou enfin *tous les deux réunis*, comme, par exemple, pour une solution de salpêtre saturée à chaud. On obtient les cristaux, dans le premier cas, par simple *refroidissement*; dans le second, par simple *évaporation*; et dans le troisième, par l'application de tous les deux. Le plus usité de ces trois modes de cristallisation est celui qui consiste à laisser refroidir des solutions saturées à chaud. Le liquide, au milieu duquel les cristaux ont pris naissance, s'appelle *eau mère*.

On appelle *corps amorphes* ceux qui sont incapables de revêtir des formes cristallines.

On peut faire cristalliser une solution, ou pour en retirer des cristaux, ou bien pour séparer un corps d'avec d'autres auxquels il se trouve mélangé.

§ 4.

3. La précipitation.

Elle diffère de la cristallisation en ce qu'au lieu de séparer peu à peu les solides de leur solution elle les en sépare brusquement, ou, comme on dit, les en précipite. On se sert toujours de la même expression, que le précipité soit cristallin ou amorphe, qu'il reste en suspension dans la liqueur, ou monte à sa surface, ou tombe au fond du vase.

La précipitation peut provenir *d'un changement survenu dans la nature du dissolvant*, comme c'est le cas pour le gypse qui se précipite de sa solution aqueuse au moment où l'on y verse de l'alcool, ou *de la mise en liberté d'un corps insoluble dans la liqueur en présence de laquelle il se trouve*, comme, quand on verse de l'ammoniaque dans une solution aqueuse d'alun, il s'en sépare de l'alumine, parce qu'elle est insoluble dans l'eau; ou bien, enfin, elle peut encore être produite par la formation, sous l'influence de l'affinité prédisposante simple, ou composée, *de combinaisons nouvelles, insolubles dans la liqueur*, comme cela arrive, par exemple, lorsqu'on produit de l'oxalate de chaux en versant de l'acétate de chaux dans une solution aqueuse d'acide oxalique, ou bien du chromate de plomb en mêlant des solutions aqueuses de chromate de potasse et de nitrate de plomb. Après ces décompositions, par simple ou double affinité prédisposante, il reste presque toujours en dissolution un ou plusieurs des corps qui viennent de se former, et qui sont, pour les expériences que nous venons de citer : le sulfate d'ammoniaque, l'acide acétique, et le nitrate de potasse. Il peut arriver aussi que tous les produits formés se précipitent sans laisser absolument rien en dissolution, comme cela arrive lorsqu'on verse du sulfate de magnésie dans de l'eau de baryte, ou du sulfate d'argent dans du chlorure de barium.

Comme la cristallisation, la précipitation peut avoir pour but d'enlever un corps à sa solution, soit pour l'avoir solide, soit pour le séparer d'avec les matières auxquelles il est mélangé. Elle est très-utile en analyse qualitative, où elle sert à faire connaître les corps, tant par leur couleur que par leurs autres propriétés, une fois qu'on les a précipités seuls, ou en combinaison avec d'autres substances.

Le corps solide, obtenu par la précipitation, s'appelle *précipité*, et les réactifs, qui lui ont donné naissance, *précipitants*. On distingue, d'après leurs propriétés physiques, des précipités *cristallins, pulvérulents, floconneux, gélatineux, caséeux*, etc. Lorsque le précipité est tellement divisé, et en si petite quan-

tité, qu'il reste en suspension dans la liqueur, en la rendant louche, on dit qu'elle est *trouble*, ou qu'il s'y est formé un *trouble*.

En général, on facilite la formation des précipités par l'agitation et la caléfaction de la solution; aussi devra-t-on employer pour leur production des vases permettant l'une et l'autre; c'est pourquoi on se sert, presque exclusivement, pour l'analyse qualitative, de tubes de verre mince, fermés par un bout, et appelés *tubes* ou *cylindres d'essais* (§ 14, 7), qui, outre qu'ils possèdent les deux qualités que nous venons d'indiquer, ont encore l'avantage de donner à l'opérateur le moyen de suivre facilement tous les phénomènes qui se passent dans le mélange, et de n'exiger pour les essais que fort peu de matière.

Pour séparer un liquide d'avec le solide qui peut y être mélangé, on emploie, suivant les circonstances, l'un ou l'autre des procédés que nous allons décrire.

§ 5.

4. La filtration.

Cette opération consiste à jeter la solution avec les particules déliées qui y nagent sur un appareil à filtrer, composé presque toujours d'un papier non collé (*filtre*), arrangé sur un entonnoir, de manière à ce que le liquide le traverse facilement, et qu'il ne retienne que les particules solides. Les filtres peuvent être *simples* ou *plissés*; on se sert des premiers lorsqu'on veut obtenir le précipité, et des seconds lorsqu'on ne veut conserver que la liqueur filtrée. Les filtres simples ne sont autre chose qu'un papier rond plié en quatre, de manière à ce que ses plis se coupent à angle droit. Quant aux filtres plissés, il est plus facile de montrer comment on les fait que de le décrire. Les bords du filtre ne doivent jamais dépasser ceux de l'entonnoir, lorsqu'on fait des travaux de précision.

Il est utile, dans la plupart des cas, d'humecter le filtre avant que d'y jeter la liqueur à filtrer; cela facilite la filtration et empêche que les particules les plus ténues du précipité ne soient entraînées avec la liqueur qui passe. Le papier à filtrer doit être

aussi exempt que possible de substances inorganiques, surtout de fer et de chaux. Il est bon d'avoir du papier épais pour recueillir les précipités à particules très-ténues, et du papier mince, pour filtrer rapidement les précipités à particules plus grossières. Les entonnoirs seront de verre ou de porcelaine (§ 14, 10).

§ 6.

5. La décantation.

On décante une liqueur, au lieu de la filtrer, toutes les fois que les particules solides qu'on veut en séparer, ayant un poids spécifique beaucoup plus fort que le sien, ne peuvent y rester en suspension. Elles se déposent alors rapidement au fond du vase, où elles se tassent de manière à permettre d'enlever facilement le liquide qui surnage, par simple décantation, ou bien avec un siphon ou une pipette.

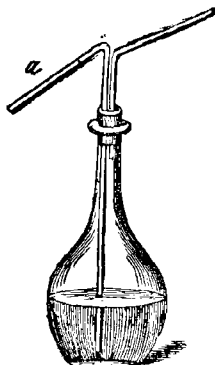
Si l'on emploie la filtration ou la décantation pour obtenir le précipité, il faut, après l'avoir isolé, le débarrasser de la liqueur qui peut y adhérer, au moyen de lavages répétés. Cette opération s'appelle *édulcoration* ou *lavage*. Pour laver les précipités sur les filtres, on se sert du flacon à jet : c'est une fiole fermée par un bouchon que traverse un tube étiré en pointe à son extrémité supérieure, et dont l'autre bout ouvert ne s'étend

Fig. I. pas plus loin que la face inférieure du bouchon. Les choses étant ainsi, il suffit, après avoir mis de l'eau dans la fiole, d'y introduire de l'air, en soufflant par l'extrémité effilée (a) du tube pour déterminer à la surface de l'eau une pression assez forte pour l'en faire sortir en un jet mince et continu, au moment où on la retourne brusquement en l'ôtant de la bouche. Ce jet d'eau, qui peut être plus ou moins fort, suivant que l'effilure du tube est plus ou moins ouverte, est très-commode pour le lavage des précipités sur les filtres.



La figure II représente une autre fiole, c'est celle qu'on emploie pour laver les filtres avec de l'eau

Fig. II.



bouillante ; elle a de plus l'avantage de fournir un jet continu , puisqu'il suffit de souffler dans la fiole par le tube ouvert pour que l'eau en sorte par l'extrémité effilée *a*.

Les opérations au moyen desquelles on sépare les substances volatiles d'avec celles qui le sont moins, portent le nom d'*évaporation*, de *distillation*, de *chauffage au rouge* et de *sublimation*. Les deux premières sont applicables aux liquides, et les deux dernières aux solides.

§ 7.

6. L'évaporation.

C'est une des opérations les plus fréquemment usitées ; on s'en sert toutes les fois qu'on veut séparer un fluide gazéifiable d'avec un corps fixe ou moins volatil que lui. L'opération est la même dans l'un et l'autre cas. Quand , par l'évaporation , on ne vise à obtenir que le corps solide qui est en dissolution , on laisse la substance volatile se perdre ; c'est ce qui arrive lorsqu'on évapore partiellement une solution saline pour lui enlever une portion de son eau , afin que le sel puisse s'en séparer en cristaux , ou lorsqu'on évapore à sec la solution d'un corps incristallisable

qu'on veut avoir solide, etc. Dans l'un et l'autre des exemples que nous venons de citer, on ne tient aucun compte de l'eau qui s'évapore, parce qu'on n'a d'autre but que d'obtenir une solution concentrée ou un corps solide. On y parvient en faisant passer à l'état gazeux le dissolvant qu'on veut éloigner, en le chauffant ou l'abandonnant pendant longtemps au contact de l'air libre, ou dans un espace fermé dont l'atmosphère est tenue extrêmement sèche au moyen de substances hygroscopiques, ou bien enfin, et dans beaucoup de cas, en portant la solution dans le vide tenu aussi parfaitement sec au moyen de substances hygroscopiques.

La caléfaction des corps s'opère à *feu nu* (feu de charbon ou d'alcool), ou bien au moyen du sable chaud (bain de sable), ou de la vapeur d'eau (bain-marie), etc.

Les matières hygroscopiques les plus actives et les moins chères sont : l'acide sulfurique concentré, la chaux caustique et le chlorure de calcium.

Les vases évaporatoires, qui sont habituellement de forme hémisphérique, sont de verre, de porcelaine, de platine ou d'argent.

§ 8.

7. La distillation.

La distillation sert à séparer d'un corps fixe, ou peu volatil, un corps gazéifiable qu'on tient à recueillir; mais, pour y parvenir, après l'avoir réduit en vapeurs, il faut le faire repasser à l'état liquide. Tout appareil distillatoire se compose de trois parties, libres ou non, savoir : 1^o le vase dans lequel on chauffe la liqueur à distiller pour la réduire en vapeurs; 2^o un appareil destiné à refroidir les vapeurs et à les liquéfier; 3^o un vase dans lequel se rassemble la liqueur condensée. Lorsqu'on opère en petit, on se sert de petites cornues et de récipients en verre; en grand, on emploie de grosses cornues de verre ou des appareils métalliques (alambic de cuivre, avec chapiteau et serpentin en étain).

§ 9.

8. Le chauffage au rouge.

Le chauffage au rouge est en quelque sorte aux solides ce qu'est l'évaporation aux liquides, car il a généralement pour but de séparer un corps volatil d'avec un autre corps qui l'est moins, ou qui est fixe, toutes les fois qu'on ne cherche à obtenir que ce dernier sans tenir compte de celui qui est volatil. Le chauffage au rouge diffère de l'évaporation à sec en ce qu'il exige une température beaucoup plus élevée. L'opération ne change pas de nom quel que soit l'état qu'affecte la partie volatile du mélange qui peut conserver l'état gazeux, comme lorsqu'on chauffe du carbonate de chaux, ou bien reprendra l'état liquide, ainsi que cela se passe avec l'hydrate de chaux, ou bien encore repassera à l'état solide, comme on le voit en exposant à une haute température un mélange contenant du sel ammoniac.

Quoique le but du chauffage au rouge soit en général celui que nous lui avons assigné, il arrive cependant quelquefois qu'on y soumet des corps uniquement pour en changer l'état physique sans qu'ils perdent rien de leur poids, ainsi que cela se fait pour l'oxyde de chrome lorsqu'on veut le faire passer à sa variété insoluble, etc.

Les vases usités pour chauffer au rouge sont les creusets; ceux qu'on emploie dans les recherches analytiques sont de porcelaine, de platine ou d'argent. En grand, on se sert des creusets de Hesse ou de graphite. Le chauffage se fait au charbon et en petit sur la lampe à alcool de Berzélius.

§ 10.

9. La sublimation.

Quand, par l'application de la chaleur, on transforme un corps solide en vapeurs, et qu'on recueille celles-ci en les condensant, on opère une sublimation, et le corps qui se volatilise forme, en se condensant, un *sublimé*. La sublimation est donc

une distillation des corps solides. Elle est surtout employée à la séparation des substances volatiles à des degrés différents. Elle est de la plus haute importance en analyse, où elle sert à indiquer la présence de plusieurs corps : de l'arsenic, par exemple. La forme des vases sublimatoires varie avec la volatilité des substances qu'on y dépose ; pour les analyses, on se sert presque toujours, dans ce but, des tubes d'essais.

§ 11.

10. La fusion et la désagrégation.

La *liquéfaction des solides* sous l'influence de la chaleur est appelée *fusion* ; on s'en sert pour opérer l'union ou la séparation de certains corps.

On appelle *désagrégation* l'opération par laquelle on parvient, en fondant avec certaines substances des corps insolubles ou peu solubles dans l'eau et les acides, à leur donner la propriété de s'y dissoudre seuls ou combinés avec le fondant. En analyse, on fond et désagrège les corps, suivant les circonstances, dans des creusets de porcelaine, de platine ou d'argent. Si la lampe de Berzélius ne produit pas une chaleur assez forte, on dépose le creuset contenant le mélange dans un creuset de Hesse plus grand qu'on place au milieu d'un feu de charbon.

Les corps dont l'analyse nécessite l'emploi de la désagrégation sont en général les sulfates des terres alcalines, ainsi que beaucoup de silicates. Les substances ordinairement usitées pour opérer la désagrégation sont les carbonates de soude et de potasse, ou mieux un mélange de tous les deux fait dans le rapport de leur poids atomique (§ 78). On substitue quelquefois aux carbonates alcalins l'hydrate de baryte (§ 79). La désagrégation par l'une ou l'autre de ces trois substances se fait dans des creusets de platine. Il y a quelques précautions à prendre pour l'usage des vases de platine, si on veut éviter de les gâter ; ainsi, il ne faut jamais y traiter des substances capables de dégager du chlore, ni du nitrate de potasse, ni de la potasse caustique, ni des métaux, ni du soufre et des sulfures ; il faut aussi se

garder d'y fondre des oxydes métalliques facilement réductibles, des sels métalliques à acide organique, ou des phosphates, en présence d'une substance organique; enfin, les creusets de platine se gâtent aussi lorsqu'on les expose directement à l'action d'un violent feu de charbon dont les cendres déterminent à leur surface la formation d'un siliciure de platine qui les rend fragiles et squammeux.

§ 12.

11. La détonation.

Cette opération, qui est bien voisine de celle de la fusion, comprend, en général, toutes les décompositions, quelles qu'elles soient, accompagnées d'une détonation; et en particulier, l'oxydation d'un corps à l'aide de l'oxygène d'une substance mêlée avec lui, en y joignant l'idée d'une combustion brusque et violente accompagnée de flammes et d'un bruit plus ou moins fort.

Elle a pour but la préparation d'un oxyde, comme lorsqu'on fait détoner le sulfide arsénieux avec le nitrate potassique pour avoir l'arséniate de cette base; ou bien encore, elle sert à indiquer la présence ou l'absence d'un corps, comme lorsqu'on cherche à déceler les nitrates et chlorates, en les faisant fondre avec du cyanure potassique, pour voir s'ils détonent, etc. Dans le premier cas, on projette le mélange parfaitement sec par petites portions dans un creuset chauffé au rouge; dans le second, on n'opère jamais que sur de fort petites quantités qu'on chauffe sur une feuille de platine, ou dans une petite cuiller.

§ 13.

12. Emploi du chalumeau.

L'emploi du chalumeau est de la plus haute importance pour la chimie analytique. Nous traiterons d'abord des appareils usités, puis de leur emploi et du but qu'ils servent à atteindre.

Le chalumeau est un petit instrument ordinairement de laiton;

il se compose de trois parties distinctes : 1^o d'un tube dans lequel on fait passer un courant d'air au moyen de la bouche ; 2^o d'un petit réservoir dans lequel ce tube entre à frottement ; il sert à retenir l'eau que le courant d'air entraîne avec lui ; 3^o d'un autre tube, plus petit, adapté de même au réservoir, de manière à faire un angle droit avec les deux autres pièces ; il est percé, à son extrémité antérieure, d'une ouverture aussi petite que possible (§ 14, 3^o). Les trois pièces de l'instrument doivent joindre de manière à ne pas laisser passer d'air. Le chalumeau sert à faire arriver un courant d'air continu dans la flamme d'une bougie ou d'une lampe, qui, brûlant dans les circonstances ordinaires, nous offre trois divisions tranchées : la première, au centre, est de couleur foncée, la seconde, qui l'entoure, est plus brillante ; et la troisième qui les enveloppe toutes deux et ne possède qu'une faible clarté. Le noyau foncé de la flamme est formé par les différents gaz dégagés de l'huile ou de la graisse par la chaleur, et qui, faute d'oxygène, ne peuvent se consumer ; la partie brillante, ou première enveloppe, se forme sur tous les points où ils se brûlent au contact de l'oxygène, qui n'est jamais en quantité suffisante pour opérer leur combustion totale ; ce qui se brûle alors n'est presque que l'hydrogène, des gaz hydrogènes carbonés, dont le charbon, porté au rouge, donne à la flamme tout son éclat. L'enveloppe extérieure de la flamme prend naissance là où le contact de l'air étant illimité, il y a combustion totale de toutes les vapeurs capables de s'oxyder. Cette partie de la flamme est la plus chaude ; aussi les corps oxydables, qu'on expose à son action, s'y oxydent-ils avec la plus grande rapidité, parce qu'ils y trouvent une température très-élevée unie au contact d'un excès d'oxygène, qui sont les deux causes nécessaires d'une prompte oxydation. Voilà pourquoi cette flamme a reçu le nom de *flamme d'oxydation*. Lorsqu'en échange, on place dans la partie brillante de la flamme des corps oxydés, capables, par conséquent, de lui abandonner leur oxygène, on obtient l'effet opposé ; ils se réduisent et cèdent leur oxygène tant au carbone qu'aux hydrogènes carbonés qui se

trouvent libres dans cette partie de la flamme : c'est ce qui lui a valu le nom de *flamme de réduction*.

En dirigeant dans une flamme un courant d'air, on y fait passer un jet d'oxygène qui détermine dans son intérieur une nouvelle combustion, dont l'effet s'ajoute à celui de la combustion existant déjà à sa surface. Mais comme l'air arrive avec une certaine force sur la flamme, il entraîne une partie des gaz qu'il y rencontre, s'unit intimement à eux, et n'opère leur combustion qu'à une certaine distance du bec du chalumeau; ce point est facile à reconnaître à sa couleur bleuâtre. Cette partie est la plus chaude de toute la flamme, parce que c'est là que s'effectue la combinaison totale de l'oxygène de l'air avec les gaz combustibles. La partie lumineuse de la flamme se trouvant alors entourée de tous côtés de flammes très-chaudes, acquiert aussi une température excessivement élevée. La partie la plus chaude de la flamme est placée un peu en avant de son noyau intérieur. Cette flamme de réduction possède une température telle, qu'on peut y fondre une foule de corps qui résistent à un feu ordinaire. Le chalumeau élève aussi beaucoup la température de la flamme d'oxydation en concentrant ses effets sur un seul point.

Comme *combustible*, on se sert d'une lampe à huile, d'une bougie de cire, ou d'une lampe alimentée avec un mélange d'essence de térébenthine et d'esprit-de-vin, la lampe ordinaire à alcool ne fournissant pas une chaleur assez intense dans toutes les circonstances qui peuvent se présenter.

L'action de *souffler* s'exerce à l'aide des muscles des joues, et non point avec les poumons; il suffit de s'y être exercé pendant quelque temps, en tenant le chalumeau entre les lèvres, pour pouvoir respirer tranquillement, tout en conservant les joues pleines d'air. Une fois arrivé là, il ne faut plus qu'un peu d'habitude pour parvenir à avoir une flamme continue et bien droite.

Les supports sur lesquels on place les corps à examiner sont du charbon de bois et du fil, ou une feuille de platine. Le charbon destiné à cet usage doit être parfaitement brûlé, sans

quoi il éclate et projette au loin l'essai qu'on a placé sur lui (§ 84). On y dépose les corps à analyser dans un petit trou fait avec la pointe d'un couteau, ou d'une tarière de fer-blanc. En général, on emploie le charbon pour support toutes les fois qu'il s'agit de réduire un oxyde métallique ou de connaître la fusibilité d'un corps. Quand les métaux sont volatils à la flamme de réduction, ils disparaissent en tout ou en partie à mesure qu'ils se réduisent; mais les vapeurs métalliques qui s'en élèvent repassent dans la flamme extérieure à l'état d'oxyde qui vient se fixer sur le charbon, tout autour de l'essai, sous forme de croûte, qu'on est convenu d'appeler *enduit*. Beaucoup de ces enduits, ayant des couleurs particulières, peuvent servir à déceler les métaux dont ils proviennent. Les fils de platine seront déliés, et les feuilles minces (§ 44, 5, 6). On emploie les fils de platine pour chauffer les essais avec des fondants (§§ 84 et 85); on obtient alors des perles dont la couleur et les autres propriétés caractérisent certains corps.

Si le chalumeau est si utile pour les recherches chimiques, c'est que les réactions qu'il détermine permettent d'arriver de suite à des conclusions portant : ou sur les propriétés générales du corps, qui peut être fixe, fusible ou volatil, et nous indiquent la classe à laquelle il faut le rapporter; ou directement, sur les caractères qui n'appartiennent qu'à lui seul, et nous permettent alors de prononcer sur son espèce. Nous reviendrons sur ces réactions-là lorsque nous parlerons de l'action des réactifs sur chacun des corps en particulier.

APPENDICE AU CHAPITRE PREMIER.

§ 14.

Des ustensiles et appareils.

Comme beaucoup de personnes qui s'occupent pour la première fois d'analyse chimique, peuvent se trouver embarrassées dans le choix des instruments qui leur sont nécessaires, parce qu'elles ne peuvent distinguer ceux dont elles peuvent se passer

de ceux qui leur sont indispensables, j'ai cru bien faire en donnant la liste de ces derniers, à laquelle j'ai joint quelques observations sur les précautions à prendre lorsqu'on achète ou fait faire ces instruments.

1^o *Une lampe de Berzélius à alcool.* Son réservoir à esprit-de-vin ne doit communiquer que par un tube étroit avec l'anneau de la mèche, afin d'éviter les désagréables explosions qu'on obtient en l'allumant, lorsque la communication est directe entre eux. La cheminée ne doit pas être trop étroite. Le couvercle fermant le réservoir à alcool ne doit pas le boucher hermétiquement. La lampe doit être portée par une forte tige métallique le long de laquelle on puisse l'élever ou l'abaisser. A cette tige on adapte encore un anneau mobile servant à porter les capsules et autres ustensiles, ainsi qu'une pince mobile, aussi destinée à serrer fortement le col des ballons, afin de les fixer. Comme support, pour les creusets, on se sert d'un triangle fait avec trois forts fils de fer tordus ensemble par leurs bouts.

2^o *Une lampe à alcool en verre* avec un porte-mèche de laiton et un couvercle de verre qui le recouvre.

3^o *Un chalumeau* (voir § 13). Il sera de laiton, et l'extrémité par laquelle on souffle, de corne ou d'ivoire. La longueur du grand tube sera d'environ 0^m,18 à 0^m,19, et celle du petit, de 0^m,05 à 0^m,06. Tous deux doivent être adaptés au réservoir de manière à le fermer parfaitement. Quand on possède deux bouts de chalumeau, il est bon que l'ouverture de l'un soit plus petite que celle de l'autre, afin qu'on puisse, suivant les circonstances, donner un coup de feu plus ou moins fort. Leur extrémité, opposée à celle qui les fixe au réservoir, porte une petite plaque de platine percée au centre; il vaut mieux la remplacer par un petit capuchon percé au centre et qu'on fait aisément en recourbant sur elle une feuille de platine très-mince. Lorsque ces bouts de platine sont bouchés, il suffit de les chauffer au chalumeau pour les rouvrir.

4^o *Un creuset de platine*, de la contenance de 20 à 30 gram-

mes d'eau, portant un couvercle dont les bords rabattus entourent le creuset de tous côtés. Il ne doit pas être trop profond, relativement à son diamètre.

5° *Une feuille de platine.* Elle ne doit pas être par trop mince, mais aussi polie et brillante que possible ; sa longueur sera de 0^m,05 à 0^m,06 ou à peu près sur 0^m,03 de large.

6° *Du fil de platine.* On le prend de la grosseur des petites cordes de piano et on le coupe en morceaux de 0^m,08 à 0^m,10 de long, qu'on recourbe à chaque bout en un petit anneau. Trois ou quatre fils arrangés de cette manière suffisent largement. On les place dans un petit vase plein d'eau qui contribue à les tenir propres, le contact prolongé de l'eau ramollissant et détruisant les perles, même les plus dures.

7° *Une collection de douze à vingt tubes d'essais* de 0^m,16 à 0^m,22 de long et de diamètres différents. Ils doivent être faits de verre blanc, mince, et assez bien refroidi pour ne pas sauter lorsqu'on y verse de l'eau bouillante. Les bords du bout ouvert des tubes doivent être légèrement évasés et recourbés en dehors, mais sans présenter de bec, parce qu'il empêche de fermer hermétiquement les tubes, ainsi que de les secouer, sans perdre de la liqueur qui s'y trouve.

8° *Quelques vases à précipités et de petits ballons*, en verre, aussi mince que possible, et bien refroidi.

9° *Quelques petites capsules et creusets en porcelaine, de différentes grandeurs.* Ceux de la fabrique royale de porcelaine de Berlin ne laissent rien à désirer, tant sous le rapport de la durée que de la commodité (4).

10° *Quelques entonnoirs en verre, de différentes grandeurs.* Leurs parois doivent être inclinées sous un angle de 60°, et se terminer brusquement, au tube, au lieu de se fondre insensiblement avec lui.

11° *Une fiole à jet* (§ 6), de la capacité de 4 à 500 grammes d'eau.

(4) Les creusets de la fabrique royale de Sèvres sont aussi fort bons.

(Note du trad.)

12° *Quelques tubes, et de petites baguettes de verre.* Les tubes peuvent être courbés et étirés, en tous sens, sur la lampe de Berzélius.

13° *Une collection de verres de montre.*

14° *Un petit mortier d'agate.*

15° *Quelques petites cuillers en fer,* de la grosseur d'une pièce de cinquante centimes. Ces cuillers, qui doivent être munies d'un manche faisant corps avec elles, se font en les découpant dans une feuille de tôle.

16° *Une petite pince à creusets.* Ses œillets doivent avoir la même forme que ceux des ciseaux ordinaires, et ses branches, qui doivent se toucher dans toute leur étendue, doivent être courbées au bout, sous un angle droit ou légèrement obtus. On fait bien de les vernir afin de les préserver de l'oxydation.

CHAPITRE II.

DES RÉACTIFS.

§ 15.

L'analyse et la synthèse des corps présentent les phénomènes les plus variés, qui se manifestent par des changements de couleur, par la formation de précipités, par des dégagements de gaz, par des détonations, etc. Toutes les fois que des caractères aussi saillants apparaissent au moment de l'union ou de la séparation de deux corps connus, il est clair qu'on conclura à la présence de l'un de ces corps; et, réciproquement, aussi à celle de l'autre. On sait, par exemple, que la baryte, lorsqu'elle rencontre l'acide sulfurique, forme avec lui un précipité dont on connaît bien les caractères; par conséquent, dès qu'on verra naître ce précipité par l'addition d'eau de baryte à une liqueur quelconque, on en inférera immédiatement la présence de l'acide sulfurique dans la solution.

Les corps employés à déceler la présence des autres corps, au

moyen de réactions prononcées et frappantes, sont appelés *réactifs*, parce qu'ils servent à signaler la présence les uns des autres.

On divise les réactifs en *généraux et spéciaux*, suivant le but qu'on se propose d'atteindre. Les premiers servent à déterminer la classe ou le groupe auquel appartient le corps qu'on analyse, tandis que les seconds font connaître son nom en indiquant son espèce. Quoiqu'il n'y ait pas de limite bien déterminée entre ces deux divisions, il est utile cependant de les employer, parce qu'elles nous obligent, chaque fois que nous nous servons d'un réactif, à nous demander si c'est dans le but de caractériser un groupe de corps ou bien un corps pris isolément.

La valeur des réactifs dépend de la nature des caractères qu'ils fournissent, ainsi que de leur sensibilité. Un réactif est *caractéristique*, lorsque le changement qu'il fait éprouver au corps à la recherche duquel on l'emploie, est tellement prononcé qu'il distingue nettement ce corps de tous les autres; le fer, par exemple, est un réactif caractéristique du cuivre; le chlorure stanneux, du mercure, parce que précipitant des solutions des sels de ces deux corps, le cuivre et le mercure à l'état métallique, ils empêchent de les confondre avec aucun de leurs congénères. Un réactif est *sensible* lorsque son action est encore très-prononcée, même sur des quantités excessivement minimales de la substance qu'il doit déceler, comme c'est le cas de la fécule pour l'iode.

Beaucoup de réactifs sont à la fois caractéristiques et sensibles; par exemple le chlorure d'or, pour l'oxyde stanneux; le cyanure ferroso-potassique, pour les oxydes ferrique et cuivrique, etc.

Lorsqu'on exige des réactifs des actions décisives, il est inutile d'observer qu'ils doivent être chimiquement purs, c'est-à-dire ne pas contenir un atome de matières étrangères; aussi devra-t-on toujours, avant de s'en servir, essayer ces réactifs avec la plus scrupuleuse exactitude, qu'on les ait achetés ou préparés soi-même. Il est clair que, dans ces essais, on ne devra chercher à déceler que les impuretés qui peuvent venir de leur prépa-

ration, sans vouloir s'assurer de l'absence de tous les corps connus.

Une des sources d'erreurs, en analyse qualitative, provient de ce qu'on n'emploie pas les réactifs dans *les proportions justement nécessaires* à la réussite des opérations. Les expressions de : ajouter un excès, sursaturer, etc., font souvent croire aux élèves qu'on ne peut employer le réactif en trop grande quantité; aussi en voit-on qui, pour sursaturer quelques gouttes de liqueur alcaline, y versent tout un tube d'essais plein d'acide, tandis qu'il n'en aurait fallu que quelques gouttes pour la sursaturer, après l'avoir neutralisée. S'il faut éviter d'employer trop de réactifs, il faut se garder, avec tout autant de soin, d'en employer trop peu, parce qu'on s'expose à faire naître des réactions bien différentes de celles qu'on veut obtenir; ainsi, par exemple, le chlorure mercurique est précipité en blanc par le sulfide hydrique employé en petite quantité; et, en noir, par un excès. Cette faute est plus rare que la première chez les commençants, qui augmentent fréquemment la difficulté de leurs travaux en employant un excès des réactifs qui leur sont nécessaires; les résultats qu'ils obtiennent alors sont entachés d'une incertitude provenant de ce que les liqueurs qu'ils emploient étant trop étendues, ils ne peuvent plus saisir l'action des réactifs, qui n'est perceptible que jusqu'à un certain degré de dilution et pas au delà. Le meilleur moyen d'écarter cette chance d'erreur est de réfléchir, avant que d'employer un réactif, dans quel but on s'en sert, et quelle réaction il doit produire.

Suivant qu'on fait agir les réactifs sur des corps liquéfiés par l'intermède de la chaleur ou de l'eau, on les divise en *réactifs pour la voie sèche*, et *réactifs pour la voie humide*, dont nous donnons ici les groupes principaux avec leurs subdivisions, afin qu'on en puisse bien saisir l'ensemble.

A. Réactifs pour la voie humide.

I. Réactifs généraux.

a. Employés essentiellement comme dissolvants simples.

b. Employés essentiellement comme dissolvants chimiques.

c. Employés essentiellement à diviser ou caractériser ultérieurement les groupes des corps.

II. Réactifs spéciaux.

a. Employés à déceler les bases seulement.

b. Employés à déceler les acides seulement.

B. Réactifs pour la voie sèche.

I. Substances servant à opérer la désagrégation des corps.

II. Réactifs pour le chalumeau.

A. RÉACTIFS PAR LA VOIE HUMIDE.

I. RÉACTIFS GÉNÉRAUX.

a. *Employés comme dissolvants simples.*

§ 16.

1. Eau. HO.

Préparation. — On distille de l'eau de source dans un alambic de cuivre ou une cornue de verre, en n'en laissant passer que les trois quarts. L'eau de pluie recueillie en plein air peut remplacer l'eau distillée dans la plupart des cas.

Examen. — Elle ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore, elle doit être sans action sur le papier de dahlia, et ne produire aucun trouble dans les dissolutions de nitrate d'argent, de chlorure de baryum, d'oxalate d'ammoniaque et dans l'eau de chaux.

Usage. — L'eau (1) est un dissolvant simple pour beaucoup de corps; elle a de plus un emploi tout spécial pour la décomposition de certains sels métalliques, tels que ceux de bismuth et d'antimoine, par exemple, qui, s'y dissolvant quand ils sont acides, y deviennent insolubles quand ils sont basiques.

(1) Comme dans les opérations chimiques on n'emploie que de l'eau distillée, nous observons ici, une fois pour toutes, qu'en parlant d'eau, dans le courant de l'ouvrage, il est toujours sous-entendu qu'elle est distillée.

§ 17.

2. Alcool. $C_2H_5O = AcO + aq.$

Préparation. — Pour les analyses, on se sert d'esprit-de-vin 0,83 ou 0,84 de p. s., ou *spiritus vini rectificatissimus* des pharmaciens, ou encore d'alcool absolu qu'on prépare en rectifiant le premier sur du chlorure de calcium fondu.

Examen. — Il doit se volatiliser en totalité lorsqu'on le chauffe, ne pas laisser d'odeur empyreumatique lorsqu'on s'en frotte les mains, et enfin ne pas changer la couleur du papier de tournesol.

Usage. — Il existe des corps solubles dans l'alcool, et d'autres qui y sont insolubles, ce qui nous donne un moyen facile de séparer les premiers d'avec les seconds, comme, par exemple, le chlorure strontique d'avec le chlorure barytique. On s'en sert aussi pour précipiter de leur solution aqueuse les corps insolubles dans l'alcool, ainsi que cela se pratique pour le malate calcique. L'alcool sert encore à préparer plusieurs éthers, entre autres l'éther acétique, et enfin à déceler certaines substances qui, mélangées avec lui, colorent sa flamme d'une manière toute particulière; exemple : acide borique, strontiane, soude et potasse. On l'emploie encore, aidé de l'action d'un acide libre, pour réduire certains corps, tels que le suroxyde plombique, l'acide chromique, etc.

§ 18.

3. Éther. $C_2H_5O = AcO.$

Ce corps est fort peu employé dans l'analyse qualitative inorganique, où on ne s'en sert guère que pour isoler le brome (§ 403, b.); l'éther du commerce est assez fort et très-bon pour cet usage-là.

b. Réactifs essentiellement employés comme dissolvants chimiques.

§ 19.

1. Chloride hydrique. HCl.

Préparation. — On met dans une cornue 8 parties sel de cuisine avec un mélange froid de $13 \frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique anglais et de 4 parties d'eau; on la place dans un bain de sable de manière à ce que son col soit un peu relevé et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de gaz. Un tube conduit le gaz, à mesure qu'il se forme, dans un vase contenant 12 parties d'eau (en poids) qu'on doit tenir aussi froide que possible; le tube ne doit pas plonger de plus d'une ligne au-dessous de la surface de l'eau, afin d'empêcher qu'elle ne remonte dans la cornue. Quand l'acide sulfurique contient de l'acide nitrique, on recueille séparément la première partie du gaz qui se dégage, parce qu'elle contient du chlore. Lorsque l'opération est terminée, on détermine le poids spécifique de la solution et on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'elle ne pèse plus que 1,44, à 1,42.

Examen. — Le chlorure hydrique doit être incolore, ne laisser aucun résidu lorsqu'on l'évapore, et ne pas décolorer la solution d'indigo avec laquelle on le fait bouillir. Étendu d'eau, il ne doit pas précipiter le chlorure de baryum (acide sulfurique), non plus qu'après avoir été bouilli avec de l'acide nitrique (acide sulfureux). Il ne doit pas altérer le sulfide hydrique; après avoir été neutralisé par l'ammoniaque, puis acidulé par un peu d'acide acétique, il ne doit ni se troubler ni précipiter lorsqu'on y verse du cyanure ferroso-potassique.

Usage. — Nous l'employons comme dissolvant pour une foule de corps; il dissout les oxydes et superoxydes qu'il change en chlorures, en mettant avec ces derniers du chlore en liberté. Les sels à acide insoluble ou gazeux sont transformés, par lui, en chlorures métalliques, tandis que l'acide se sépare. Exemple : carbonate calcique; les sels à acide non gazeux et soluble s'y dissolvent sans décomposition apparente. Exemple : phosphate

calciqne, produisant du chlorure et du phosphate acide de cette même base. Cette explication n'est pas applicable aux sels dont l'acide ne forme pas de sel acide, soluble avec la base en présence de laquelle il se trouve : il faut admettre alors, ou que l'acide du sel est libre dans la solution, exemple : borate calciqne, ou que le chlorure hydrique n'agit que comme dissolvant simple (voyez § 2). On l'emploie spécialement à découvrir et séparer les oxydes argentiqne, mercureux et plombiqne (voy. plus loin), ainsi qu'à manifester la présence de l'ammoniaque libre avec laquelle il forme dans l'air un nuage blanc de chlorure ammoni- que.

§ 20.

2. Acide nitrique. NO₃.

L'acide du commerce contenant presque toujours de l'acide sulfurique ou hydrochlorique, on y verse une solution de nitrate d'argent; tant qu'il y forme encore un précipité de chlorure d'argent, on laisse déposer et on décante l'acide dans une cor- nue, ou on le distille presque à siccité. On étend l'acide distillé avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne pèse plus que 1,2.

Examen. — Il doit être incolore et ne laisser aucun résidu lorsqu'on l'évapore; il ne doit pas troubler les nitrates argen- tiqne et barytiqne qu'on ne doit y verser qu'après l'avoir étendu de beaucoup d'eau, parce qu'ils sont insolubles dans l'acide nitrique concentré.

Usage. — Cet acide est employé surtout comme dissolvant chimique des métaux, des oxydes, des combinaisons du soufre, des sels oxydés, etc. Il agit sur les métaux et les sulfures mé- talliques, d'abord en les transformant aux dépens d'une cer- taine partie de son oxygène en oxydes, qu'il dissout ensuite en s'y unissant pour former des nitrates. La plupart des oxydes se dis- solvent aussi dans l'acide nitrique à l'état de nitrates, de même que les oxydes des sels à acide faible que l'acide nitrique décom- pose en en déplaçant l'acide. Il dissout les sels à acide non vo- latil tout à fait de la même manière que le chlorure hydrique.

L'acide nitrique est l'oxydant le plus généralement employé, par exemple, pour transformer l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, pour décomposer l'iodide hydrique et les iodures, etc.

§ 21.

3. Acide chloronitrique. $\text{NO}_2 + \text{Cl}$.

Préparation. — On mélange une partie d'acide nitrique pur avec 3 ou 4 de chlorure hydrique pur.

Usage. — Lorsqu'on mélange les acides nitrique et chlorure hydrique, ils se décomposent mutuellement de manière à former du chlore, de l'acide hyponitrique et de l'eau. Cette décomposition s'arrête au moment où la liqueur est saturée de chlore et recommence aussitôt qu'on change cet état de saturation en chauffant le mélange ou en y introduisant un corps capable d'en absorber du chlore. L'eau régale nous offre donc une source inépuisable de chlore et d'acide hyponitrique et constitue un de nos moyens d'oxydation les plus énergiques : aussi est-elle essentiellement employée à la dissolution de tous les métaux qui ne forment pas avec le chlore des combinaisons insolubles. Elle sert à dissoudre l'or et le platine qui, tous les deux, sont insolubles dans le chlorure hydrique et l'acide nitrique employés isolément, puis enfin à décomposer différents sulfures, tels que le cinabre, etc.

§ 22.

4. Acide acétique. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \bar{\text{A}}$.

Préparation. — On broie 10 parties d'acétate neutre de plomb avec trois parties de sulfate sodique effleuri; on place le tout dans une cornue, et on verse dessus un mélange froid de 2 $\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique et d'autant d'eau, puis on distille au bain de sable jusqu'à sec. On doit joindre le récipient à la cornue par un réfrigérant de Liébig.

Examen. — Il ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore, ni précipiter quand on le traite par le sulfure hydrique; et après l'avoir étendu d'eau, lorsqu'on y verse les solutions

d'argent et de baryte, cette dernière ne doit pas le troubler, même après qu'on l'aura fait bouillir avec de l'acide nitrique. Lorsque ce dernier cas se présente, c'est la preuve que l'acide acétique est souillé d'acide sulfureux ; il faut alors le rectifier après l'avoir laissé quelque temps en digestion sur du sur-oxyde plombique brun. Il ne doit pas altérer la solution d'indigo avec laquelle on le fera bouillir. (*Voir § 104, a.*)

Usage. — L'emploi de cet acide est basé sur ce qu'il y a des substances qu'il dissout et d'autres qu'il ne dissout pas. Par exemple, il sert à distinguer l'oxalate d'avec le phosphate de chaux. L'acide acétique sert encore à aciduler les liqueurs dans lesquelles on veut éviter la présence des acides minéraux.

§ 23.

5. Chlorure ammoniac. NH_3, Cl .

Préparation. — On l'obtient ordinairement assez pur en faisant recristalliser le sel ammoniac du commerce. Lorsqu'il contient du fer, il faut verser du sulfure d'ammonium dans sa solution, et laisser le précipité se former ; filtrer, puis verser dans le mélange de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il devienne faiblement acide ; faire bouillir, filtrer de nouveau, neutraliser avec de l'ammoniaque, et faire cristalliser. Sa solution se fait avec une partie de sel ammoniac pour 8 d'eau.

Examen. — Évaporée sur une feuille de platine, la solution de sel ammoniac y laisse un résidu qui doit se volatiliser en totalité lorsqu'on continue à le chauffer. Cette solution, qui doit être parfaitement neutre, ne doit pas être altérée par le sulfure d'ammonium.

Usage. — Le sel ammoniac est essentiellement employé à tenir en dissolution certains oxydes, tels que l'oxyde magnésique ou l'oxyde manganéux, ou des sels tels, par exemple, que le tartrate calcique en présence d'autres oxydes ou de sels précipitables, dans les mêmes circonstances, par l'ammoniaque ou quelque autre réactif. Cet usage-là est basé sur la singulière

tendance qu'ont les sels ammoniacaux à former avec certains autres sels des combinaisons doubles. Il sert aussi à distinguer entre eux beaucoup de précipités qui se ressemblent par la plupart de leurs caractères physiques : c'est ainsi qu'on sépare le phosphate ammoniaco-magnésien, qui y est soluble, d'avec les autres précipités magnésiens. Il sert à séparer de leur solution, dans la potasse, plusieurs corps, tels que l'alumine et l'oxyde de chrome, qui sont insolubles dans l'ammoniaque; le sel se décompose alors en produisant du chlorure de potassium, de l'eau et de l'ammoniaque. Il est tout spécialement employé pour précipiter le platine de ses solutions, sous forme de chloro-platinate ammonique.

c. Réactifs essentiellement employés à séparer ou à caractériser les groupes des corps.

§ 24.

1. Papiers réactifs.

α. Papier bleu de tournesol.

Préparation. — On fait digérer une partie de tournesol du commerce dans 6 parties d'eau, et on divise la solution bleue foncée, qu'on obtient en 2 parties. On sature l'alcali libre de l'une d'elles en y plongeant une baguette de verre trempée dans de l'acide sulfurique faible et remuant avec force la solution; on répète l'immersion de la baguette jusqu'à ce que la solution rougisse; on y joint alors l'autre moitié de la liqueur bleue, et on verse le tout dans une capsule dans laquelle on plonge alors des bandes de papier mince et non collé qu'on suspend à des fils pour les dessécher. La teinte de ce papier ne doit être ni trop forte ni trop faible.

Usage. — Le papier bleu de tournesol sert à découvrir les acides qui font passer sa couleur au rouge. Il est à remarquer que le même changement de teinte peut être dû à la présence de la plupart des sels neutres à base d'oxydes métalliques.

β. Papier rouge de tournesol.

Préparation. — On plonge à plusieurs reprises dans de la teinture bleue de tournesol une baguette de verre trempée dans de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que la teinture devienne rouge. On y passe alors des bandelettes de papier qu'on traite comme celles du papier bleu.

Usage. — Les alcalis libres, les terres alcalines et leurs sulfures, les carbonates alcalins et quelques autres sels solubles à acide faible, tels que l'acide borique ramenant au bleu le papier rouge de tournesol : il sert à indiquer la présence de ces différents corps.

γ. Papier de dahlia.

Préparation. — On fait bouillir dans l'eau ou digérer dans l'alcool des pétales de dahlia purpurea, et on passe des bandelettes de papier dans la solution qu'on a obtenue. La liqueur doit être assez concentrée pour que le papier ait, lorsqu'il est sec, une belle teinte bleu violacé, pas trop intense cependant ; lorsqu'elle paraît trop rouge, il faut ajouter à la teinture quelque peu d'ammoniaque.

Usage. — Le papier de dahlia étant coloré en rouge par les acides et en beau vert par les alcalis, il remplace avec avantage à lui seul les papiers bleu et rouge de tournesol. Bien préparé, ce papier est tout aussi sensible aux bases qu'aux acides. Les solutions concentrées d'alcalis caustiques le colorent en jaune, parce qu'ils en détruisent la couleur.

δ. Papier de curcuma.

Préparation. — On fait digérer à chaud 1 partie de racine de curcuma concassée dans 6 parties d'esprit-de-vin faible, et on plonge dans la teinture des bandelettes de papier mince, qui, lorsqu'elles sont sèches, doivent être d'un beau jaune.

Usage. — Comme le papier rouge de tournesol, il sert à détecter la présence des substances alcalines qui font passer sa couleur au brun. Il n'est pas aussi sensible que les autres pa-

piers réactifs; mais comme son changement de teinte est si caractéristique qu'il se manifeste même lorsqu'on le plonge dans des liqueurs colorées, ce papier ne doit jamais manquer dans un laboratoire. Nous observerons encore que le papier de curcuma est bruni aussi par quelques corps, tels que l'acide borique, que nous n'avons cependant pas compris dans le nombre de ceux qui ramènent au bleu le papier rouge de tournesol, parce qu'ils ne font pas partie de ce groupe de corps.

Tous les papiers réactifs doivent être divisés en petites bandes qu'on conserve dans des boîtes ou des bocaux bien fermés.

§ 25.

3. Acide sulfurique. SO_3 .

Pour l'analyse qualitative on peut toujours se servir d'acide sulfurique du commerce, dans le cas où il ne contient pas d'arsenic et après l'avoir débarrassé de l'acide nitrique qui peut s'y trouver en le portant à l'ébullition. Quand il contient de l'arsenic, il faut le préparer de la manière suivante avant que de s'en servir pour l'appareil de Marsh. On étend l'acide avec six fois son poids d'eau; on sature la liqueur de sulfide hydrique et on l'abandonne à elle-même dans un endroit suffisamment chaud, jusqu'à ce qu'elle devienne limpide. On filtre pour séparer le précipité, puis on fait bouillir jusqu'à ce que l'acide devienne inodore, et on le conserve pour l'usage.

Examen. — Bouilli avec une dissolution d'indigo, il ne doit pas en altérer la couleur. Jeté dans de l'eau où se trouve du zinc pur, il doit produire de l'hydrogène, qui, dirigé au travers d'un tube rougi, ne doit pas y laisser trace d'arsenic. (Voir § 97, d.)

Usage. — Comme l'acide sulfurique possède pour la plupart des bases une affinité supérieure à celle des autres acides, il sert à mettre en liberté ces derniers; par exemple, les acides phosphorique, borique, nitrique, acétique, chlorure hydrique, et autres. Il sert aussi à mettre en liberté l'iode des

iodures dont il oxyde le métal aux dépens d'une partie de son oxygène, passant lui-même à l'état d'acide sulfureux. L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau est si grande qu'il décompose la plupart des corps qui ne peuvent exister sans elle lorsqu'on le met à l'état concentré en contact avec eux ; exemple : l'acide oxalique. Les produits de la décomposition qui se fait alors permettent de prononcer sur la nature du corps qu'on a entre les mains. On l'emploie à la préparation de plusieurs gaz, tels que l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré. Il trouve un emploi tout spécial dans la recherche des sels de baryte, de strontiane et de plomb ; pour cet usage, il doit être étendu de 4 parties d'eau.

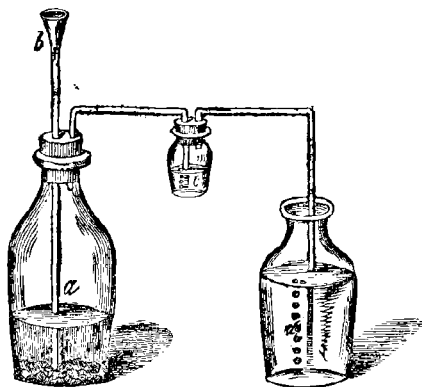
§ 26.

3. Sulfide hydrique. HS.

Préparation. — On jette peu à peu, et par petites portions, dans un creuset porté au rouge, un mélange intime fait de 32 parties de limaille de fer et de 24 parties de fleurs de soufre ; pour en ajouter une nouvelle quantité, il faut attendre que la dernière jetée soit au rouge, ou, en d'autres termes, que ses éléments se soient combinés de la manière la plus parfaite. Quand on y a projeté tout ce qu'on avait préparé du mélange, on couvre le creuset et on le laisse encore quelques instants dans le feu. Lorsqu'on peut disposer d'un fourneau à courant d'air forcé, ou même tout simplement d'un fourneau à vent ordinaire, à bon tirage, on peut obtenir le sulfure ferreux meilleur et tout à fait bien fondu ; pour cela, on porte de la limaille de fer au rouge blanc le plus intense dans un creuset de Hesse, et on y jette alors, peu à peu, du soufre en morceaux, jusqu'à ce que toute la masse soit changée en sulfure. Dans ce cas, il est bon de pratiquer, au fond du creuset, un trou au travers duquel le sulfure, aussitôt qu'il est formé, tombe dans le cendrier où on le reçoit sur une pelle à charbon.

Préparé de cette manière ou d'une autre, le sulfure de fer refroidi est brisé en fragments qu'on introduit dans une fiole *a*, avec de l'eau, dans laquelle on verse, par l'entonnoir *b*, de

Fig. III.



l'acide sulfurique concentré. Le gaz qui se dégage se lave en passant à travers l'eau du flacon *c*. La dissolution d'hydrogène sulfuré se fait, dans le vase *d*, contenant de l'eau bouillie qu'il faut avoir soin de tenir aussi froide que possible : on y fait passer le gaz jusqu'à parfaite saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il la traverse sans être absorbé par elle. La meilleure manière de reconnaître quand l'eau est saturée de gaz consiste à secouer fortement la fiole en tenant le pouce sur son col ; si alors il se développe une pression de l'intérieur à l'extérieur, c'est la preuve que l'eau est saturée de gaz ; si l'inverse a lieu, c'est-à-dire que le pouce soit comprimé de dehors en dedans, c'est une preuve non équivoque que l'eau peut dissoudre encore du gaz. La solution doit être conservée dans des flacons bien bouchés ; car du moment qu'elle est exposée au contact de l'air, elle se décompose avec rapidité. Pour la conserver longtemps intacte, on l'enferme dans des flacons hermétiquement bouchés, qu'on renverse dans des vases pleins d'eau.

Examen. — La solution doit être limpide, ne pas noircir quand on y ajoute de l'ammoniaque, et produire au contact du chlorure ferrique un abondant précipité de soufre.

Usage. — Le sulfide hydrique possède une grande tendance à se décomposer, en présence des oxydes métalliques, en eau et soufre; ce dernier s'unissant au métal des oxydes produit avec eux des sulfures, qui, étant presque tous insolubles dans l'eau, signalent ordinairement cette décomposition en se précipitant de leurs solutions. Les conditions nécessaires pour que cette précipitation ait lieu n'étant pas les mêmes pour tous les métaux, il nous suffit de les faire varier pour obtenir des groupes tranchés parmi eux, ainsi que nous l'exposerons plus loin. Comme servant à déterminer les groupes principaux dans lesquels viennent se ranger tous les métaux, le sulfide hydrique est un réactif d'une valeur inappréciable. Quelques-uns des précipités, c'est-à-dire des sulfures formés, sont doués de couleurs tellement prononcées, qu'ils servent à reconnaître les métaux auxquels ils sont dus.

L'hydrogène sulfuré est un réactif caractéristique pour l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le cadmium, le manganèse et le zinc. (*Voir*, pour plus de détails, le 3^e chapitre.)

L'hydrogène sulfuré, à cause de sa facile décomposition, sert à réduire beaucoup de corps; il fait passer, par exemple, les sels ferriques à l'état de sels ferreux; l'acide chromique à l'état d'oxyde chromique, etc.; quand ces réductions ont lieu, le soufre du sulfide se précipite sous forme de poudre blanche et légère.

§ 27.

A. Sulphydrate sulfo-ammonique. NH_4S , HS .

Préparation. — On fait passer du sulfide hydrique dans de l'ammoniaque liquide jusqu'à parfaite saturation; ce qu'on reconnaît à ce que la liqueur ne précipite plus le sulfate magnésique. Cette solution se décomposant à l'air doit être conservée dans des flacons parfaitement bouchés.

Examen. — Incolore, et ne déposant pas de soufre lorsqu'on y ajoute un acide immédiatement après sa préparation, le sulphydrate ammonique jaunit rapidement au contact de l'air, en

passant à un degré supérieur de sulfuration ($\text{NH}_4 \text{S}_x$). Une fois qu'il a subi ce genre d'altération, le sulphydrate ammonique n'en est pas moins utile; mais il faut se rappeler que dès ce moment-là une addition d'acide en précipite du soufre. Ce réactif doit être limpide, se volatiliser sans laisser de résidu quand on le chauffe, et ne pas précipiter les sels de magnésie, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Usage. — Nous venons de voir que la division en groupes des oxydes métalliques précipitables par le sulfide hydrique est basée sur certaines conditions nécessaires à leur précipitation. L'une d'entre elles est *la présence* et l'autre *l'absence*, dans la liqueur, d'un *alkali*, parce que certains sulfures étant solubles dans les acides, ne se précipitent que lorsque la liqueur est alcaline; tandis que d'autres, au contraire, solubles dans les sulfures alcalins, ne se précipitent que quand la liqueur est acide. Le sulphydrate ammonique étant une combinaison de sulfide hydrique et d'ammoniaque, agit, à lui seul, comme ces deux réactifs séparément. Il possède donc toutes les conditions nécessaires à la précipitation des corps appartenant au premier des groupes que nous venons d'indiquer, et réunit aussi toutes celles qui peuvent s'opposer à la précipitation des corps qui appartiennent au second groupe; ainsi que celles qui sont nécessaires pour les redissoudre lorsqu'on les fait digérer avec lui, après les avoir précipités de leur dissolution acide. Pour ce dernier usage, il est quelques cas où le sulphydrate doit contenir un excès de soufre.

Outre les sulfures que le sulphydrate ammonique précipite par l'action combinée de son sulfide hydrique et de son ammoniaque, il précipite encore, par la seule action de ce dernier, l'alumine et l'oxyde chromique sous forme d'hydrates, ainsi que quelques autres substances qui ne peuvent se trouver en dissolution qu'à la faveur d'un acide libre, comme par exemple, le phosphate calcique dans le chlorure hydrique; ce qu'il est très-important de ne pas oublier.

§ 28.

5. Sulfure potassique. $\text{K}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{S}_2$.

Préparation. — Ce réactif, dont il ne faut pas faire provision, se prépare facilement chaque fois qu'on en a besoin, en dissolvant à chaud un peu de soufre dans une lessive de potasse caustique.

Afin d'avoir ce réactif toujours d'une composition constante, on mesure deux portions égales de lessive de potasse caustique; on fait bouillir l'une avec un excès de soufre; puis on la décante de dessus le soufre non dissous, et on mêle la solution jaune foncé ainsi obtenue avec l'autre moitié de la lessive caustique.

Usage. — Il se substitue au sulfhydrate ammonique, lorsqu'on veut séparer le sulfure cuivrique d'avec les sulfures qui, comme celui d'étain, se dissolvent dans les sulfures alcalins, parce que le sulfure cuivrique, qui est tout à fait insoluble dans le sulfure potassique, ne l'est pas absolument dans le sulfhydrate ammonique.

§ 29.

6. Potasse. K_2O .

Préparation. — On dissout 32 grammes de carbonate potassique pur (§ 30), dans 384 grammes d'eau; on verse la solution dans un vase de fonte polie, où on la fait bouillir; puis on y jette, en soutenant l'ébullition, de l'hydrate de chaux par petites portions, jusqu'à ce qu'un peu de la liqueur filtrée ne fasse plus effervescence au contact d'un acide. Il faut, pour caustifier 2 parties de carbonate potassique, l'hydrate obtenu avec 1 partie de chaux caustique. Arrivé à ce point-là, on retire du feu le vase au fond duquel se dépose rapidement tout le carbonate calcaire formé, lorsqu'on opère ainsi que nous l'avons prescrit. On décante la solution sur un filtre de toile blanche; puis on évapore rapidement la liqueur filtrée dans un vase de fonte ou mieux d'argent, jusqu'à ce que, ne pesant plus que 128 grammes, elle possède une densité d'environ 1,33. La meilleure manière de conser-

ver la lessive de potasse consiste à la mettre dans des flacons fermés par un couvercle de cristal s'adaptant à frottement sur leur col, absolument de même que ceux des lampes de verre à esprit-de-vin. Lorsqu'on ne peut pas s'en procurer, il faut entourer le bouchon de verre d'une petite bande de papier avant que de le mettre sur le flacon ; on l'empêche ainsi d'adhérer au col avec une telle force qu'on ne puisse plus l'en détacher, comme cela arrive lorsqu'on ne prend pas cette précaution.

Examen. — Elle doit être incolore. Après avoir été sursaturée d'acide nitrique et n'avoir dégagé alors que quelques bulles d'acide carbonique, la solution de potasse ne doit précipiter ni le chlorure de baryum, ni le nitrate argentique, et ne laisser aucune trace d'acide silicique, lorsqu'après l'avoir évaporée à sec on dissout le résidu dans l'eau. Elle ne doit pas se troubler quand on la chauffe avec poids égal d'une solution de sel ammoniac.

Usage. — A cause de sa grande affinité pour les acides, la potasse décompose la plupart des sels en précipitant toutes celles de leurs bases qui sont insolubles dans l'eau. Quelques-uns de ces oxydes, par exemple l'alumine et les oxydes chromique et plombique, se redissolvent dans un excès de potasse, tandis que d'autres, tels que ceux de fer, de bismuth, etc., y sont insolubles, ce réactif peut servir à séparer les premiers d'avec ces derniers. La potasse dissout encore certains sels, par exemple le chromate plombique, quelques sulfures, etc., et peut être employée tant à les isoler qu'à indiquer leur présence.

Beaucoup des précipités formés par la potasse ont des couleurs spéciales et des caractères assez prononcés, comme, par exemple, les oxydes manganoux, ferreux et mercurieux, pour pouvoir faire reconnaître les métaux dont ils proviennent. Enfin, la potasse sert à manifester l'ammoniaque qu'elle déplace de toutes ses combinaisons, en la mettant en liberté, avec les propriétés caractéristiques qu'on lui connaît, telles que son odeur, son action sur les couleurs végétales, etc.

§ 30.

7. Carbonate potassique. KO, CO₂.

Préparation. — On jette de la crème de tartre purifiée et bien lavée dans un vase de fonte, où on la tient au rouge jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement carbonisée. On fait bouillir avec de l'eau la masse obtenue, on filtre et on évapore à sec la solution dans un vase de fonte polie parfaitement propre, en ayant soin de la remuer continuellement. On conserve ce sel dans des flacons fermés avec le plus grand soin, et on dissout pour l'usage 1 partie dans 5 d'eau.

Examen. — Il doit être parfaitement blanc. La solution de carbonate potassique sursaturée d'acide nitrique ne doit troubler ni le chlorure barytique, ni le nitrate argentique; elle ne doit pas non plus laisser de résidu insoluble, d'acide silicique, lorsqu'après l'avoir évaporée à sec, on traite par l'eau la matière solide qu'elle a abandonnée.

Usage. — Le carbonate potassique précipite toutes les bases, à l'exception des alcalis, sous la forme de carbonate ou d'oxyde. Quelques-unes de ces bases, solubles à l'état de bicarbonates, ne peuvent être complètement séparées de leurs solutions aqueuses, lorsqu'elles sont acides, qu'en les faisant bouillir. Beaucoup des précipités formés par le carbonate potassique possèdent des couleurs spéciales qui peuvent servir à faire reconnaître quelques métaux. On se sert aussi de la solution de carbonate potassique pour décomposer une foule de sels insolubles à base terreuse ou alcaline, surtout ceux des acides organiques, qu'elle décompose à l'ébullition, de manière à ce que leur base, unie à son acide carbonique, se précipite, tandis que la potasse reste en dissolution après s'être combinée avec leur acide. On l'emploie aussi pour saturer les acides libres dont on veut avoir les sels potassiques, et, tout spécialement, pour précipiter le platine de sa solution dans le chlorure hydrique.

§ 31.

S. Ammoniaque. NH_3 .

Préparation. — On éteint 4 parties de chaux caustique avec $4 \frac{1}{2}$ partie d'eau, on mêle cet hydrate dans un ballon de verre avec 5 parties de sel ammoniac en poudre, puis on y ajoute ensuite, et peu à peu, assez d'eau pour que le tout se divise en gros morceaux lorsqu'on secoue l'appareil. On place dans un bain de sable le ballon auquel on adapte deux tubes recourbés joints entre eux par un petit flacon de lavage, ainsi que nous l'avons décrit et figuré (§ 26), en nous occupant de la préparation du sulfide hydrique. Il ne faut mettre qu'un peu d'eau dans le flacon de lavage, tandis que la fiole destinée à absorber le gaz doit en contenir 40 parties et être placée dans un vase plein d'eau froide. On commence alors à chauffer, et on continue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus une seule bulle de gaz; il faut se hâter alors de déboucher le ballon afin d'empêcher que la solution n'y passe par absorption. La solution qui se trouve dans le flacon de lavage est impure, mais celle du second est tout à fait pure; elle possède une pesanteur spécifique d'environ 0,93, et contient près de 46 pour 100 d'ammoniaque. On la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri.

Examen. — L'ammoniaque doit être incolore, ne pas laisser de résidu quand on l'évapore, et ne pas troubler l'eau de chaux. Après avoir été sursaturée d'acide nitrique, elle ne doit pas troubler les solutions de baryte et d'argent, ni se colorer en aucune façon lorsqu'on la traite par le sulfide hydrique.

Usage. — L'ammoniaque est un des réactifs les plus fréquemment employés. Elle sert à saturer les liqueurs acides, à précipiter beaucoup d'oxydes métalliques et de terres, et à les séparer les uns d'avec les autres, parce qu'elle a la propriété de redissoudre certains d'entre eux, tels que les oxydes zincique, cadmique, argentique, cuivrique, nickeleux et cobalteux à l'état de sels doubles ammoniacaux, tandis que d'autres ne sont pas

solubles dans un excès de ce réactif. Quelques-uns de ces précipités ou de ces solutions ammoniacales ont des couleurs assez prononcées pour qu'on en puisse conclure de quels métaux ils proviennent.

Beaucoup d'oxydes précipitables de leurs solutions neutres, par l'ammoniaque, ne le sont plus lorsqu'elles sont acides, parce que le sel ammoniacal qui se forme alors en empêche la précipitation. (*Voy.*, § 23, ce que nous avons dit à propos du chlorure ammonique.)

§ 32.

B. Carbonate ammonique. NH_3, CO_2 .

Préparation. — On prend du sesquicarbonate ammonique purifié et sans odeur empyreumatique, tel qu'on le prépare en grand, en sublimant un mélange de sel ammoniac et de craie; on en racle l'extérieur avec le plus grand soin, puis on en dissout 1 partie dans 4 parties d'eau, en ajoutant 1 partie d'ammoniaque caustique.

Examen. — Chauffé, le carbonate ammonique doit se volatiliser sans laisser de résidu; après avoir été sursaturé d'acide nitrique, il ne doit pas précipiter les solutions de baryte et d'argent, ni se troubler ni précipiter lorsqu'on y verse du sulfide hydrique.

Usage. — Comme le carbonate potassique, le carbonate ammonique précipite la plupart des oxydes métalliques et des terres; de même encore la précipitation complète de beaucoup d'entre eux ne s'opère qu'à l'ébullition. Quelques-uns des corps précipités se redissolvent dans un excès du précipitant. Le carbonate ammonique, dissolvant certains oxydes hydratés, il peut être employé à les séparer d'avec ceux qui y sont insolubles. Il doit cette faculté à la tendance qu'ont tous les sels ammoniacaux de former des sels doubles indécomposables par le carbonate ammonique, et l'ammoniaque libre.

De même que l'ammoniaque caustique, et pour la même raison, le carbonate ammonique ne précipite pas de leurs solutions

acides beaucoup d'oxydes qu'il précipite de leurs solutions neutres. (Voy. § 31.)

Le carbonate ammonique nous sert, en analyse, à précipiter la baryte, la strontiane et la chaux, et à les séparer d'avec la magnésie, qu'il ne précipite pas lorsque la liqueur contient un sel ammoniacal.

§ 33.

10. Chlorure barytique. BaCl.

Préparation. — On fait un mélange de 6 parties spath pesant pulvérisé, 4 partie poudre de charbon et $4 \frac{1}{2}$ partie farine, et on met le tout dans un creuset de Hesse qu'on expose à la chaleur la plus élevée possible. Quand la masse est froide, on la brise en morceaux, et on en fait bouillir les $\frac{2}{3}$ environ dans quatre fois autant d'eau; on y verse alors du chlorure hydrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sulfide hydrique, et que la liqueur soit faiblement acide; on y jette alors le dernier dixième du mélange, on fait bouillir encore quelques instants, on filtre et on laisse cristalliser la liqueur qui est devenue alcaline. Les cristaux qu'on en retire sont mis en digestion dans de l'alcool avec lequel on les lave. On les redissout ensuite dans l'eau, où on les fait cristalliser une seconde fois. Pour l'usage, on dissout 4 partie de chlorure cristallisé dans 10 parties d'eau.

Examen. — Le chlorure barytique ne doit exercer aucune espèce d'action sur les couleurs végétales et ne pas se colorer ni se précipiter, lorsqu'on y verse du sulfide hydrique ou du sulfhydrate ammonique. L'acide sulfurique pur doit en précipiter toutes les parties fixes, et la solution claire évaporée sur une lame de platine n'y doit pas laisser de résidu.

Usage. — La baryte formant des sels solubles avec certains acides, et des sels insolubles avec d'autres, son chlorure est employé à distinguer les premiers d'avec les seconds, et à déceler ainsi leur présence dans leurs combinaisons. Les précipités ainsi obtenus ne se conduisant pas tous de la même manière en

présence de certains corps (des acides), il suffit de les soumettre à leur action pour pouvoir établir des groupes dans les acides précipités, et distinguer même, immédiatement, quelques-uns d'entre eux. A raison de son utilité pour la formation des groupes dans la famille des acides, et pour manifester la présence de l'acide sulfurique, le chlorure de baryum doit être regardé comme un de nos réactifs les plus précieux.

§ 34.

11. Nitrate barytique. BaO, NO.

Préparation. — On fait bouillir une solution étendue de chlorure barytique dans laquelle on jette du carbonate ammonique tant qu'il y détermine encore un précipité, c'est-à-dire donc jusqu'à ce que la liqueur devienne alcaline. On lave soigneusement le carbonate barytique et on le porte ensuite, par petites portions, dans de l'acide nitrique étendu et chaud, jusqu'à ce que la solution cesse d'être acide. On filtre, on évapore et on fait cristalliser. Pour l'usage, on dissout 1 partie de ce sel dans 40 d'eau.

Examen. — Sa pureté se reconnaît aux mêmes caractères que celle du chlorure, à ceci près qu'il doit, de plus, ne pas précipiter le nitrate argentique.

Usage. — Il est absolument le même que celui du chlorure auquel on le substitue toutes les fois qu'on veut éviter la présence du chlore dans une liqueur.

§ 35.

12. Chlorure calcique. CaCl.

Préparation. — On jette de la craie dans du chlorure hydrique étendu et chaud jusqu'à ce qu'il perde son acidité, on ajoute à la solution filtrée un peu d'ammoniaque, et on l'abandonne quelques heures à elle-même à une douce chaleur. On filtre, on fait bouillir encore une fois et on ajoute du carbonate ammonique jusqu'à ce qu'il ne détermine plus de précipité. On recueille et

lave bien le précipité ainsi obtenu qu'on jette dans un mélange chaud de 4 partie chlorure hydrique et 5 d'eau, jusqu'à ce qu'il ne s'y en dissolve plus et que la liqueur ait perdu son acidité; on fait bouillir encore quelques instants, on filtre et on conserve pour l'usage.

Examen. — La solution doit être parfaitement neutre, ne pas précipiter ni même se colorer par le sulfhydrate ammonique, et ne pas dégager de l'ammoniaque lorsqu'on la mêle avec de la chaux caustique ou hydratée.

Usage. — Le chlorure de calcique, jouissant à peu de chose près des mêmes propriétés que celui de baryum, possède aussi des usages analogues. On s'en sert pour établir parmi les acides organiques des groupes basés sur ce qu'il forme, avec les uns, des sels insolubles, et, avec les autres, des sels solubles. Comme pour les précipités barytiques, les conditions dans lesquelles se forment les sels insolubles de chacun d'eux nous offrent le moyen d'établir de nouvelles divisions parmi ces acides.

§ 36.

13. Nitrate argentique. AgO, NO_2 .

Préparation. — On dissout de l'argent allié avec du cuivre, comme, par exemple, un écu de cinq francs, ou toute autre monnaie d'argent, dans de l'acide nitrique; on évapore la solution à siccité, et on fond le résidu sur la lampe à alcool dans une capsule de porcelaine, à une chaleur modérée, jusqu'à ce que tout le nitrate de cuivre se soit décomposé, c'est-à-dire jusqu'à ce que la couleur verte du sel ait totalement disparu, même des parties attachées aux bords de la capsule, où elle se conserve le plus longtemps, et qu'un peu de la substance dissoute dans l'eau ne se colore plus en bleu par une addition d'ammoniaque. On fait ensuite bouillir avec de l'eau la masse refroidie, on filtre la solution et on la fait cristalliser. On dissout, pour l'usage, 4 partie de ces cristaux dans 20 d'eau. Comme l'oxyde

de cuivre qui reste après le traitement du mélange par l'eau retient toujours un peu d'argent, il faut, pour ne pas le perdre, dissoudre le tout dans l'acide nitrique, puis précipiter l'argent à l'état de chlorure.

Examen. — Il faut qu'après avoir traité la solution d'argent par l'acide hydrochlorique étendu d'eau, toutes les parties fixes en aient été précipitées si exactement qu'une goutte de la liqueur évaporée sur un verre de montre n'y laisse pas la moindre trace, et que le sulfide hydrique ne la précipite, ni ne la colore.

Usage. — L'oxyde argentine, formant avec certains acides des sels solubles, et avec d'autres des sels insolubles, sert, comme le chlorure barytique, à déterminer les groupes auxquels ils appartiennent.

La plupart des composés insolubles de l'oxyde argentine étant solubles dans l'acide nitrique étendu, sauf les chlorure, iodure, bromure et cyanure, le nitrate argentine nous fournit donc un moyen des plus précieux pour séparer ces combinaisons, provenant d'acides hydrogénés, d'avec tous leurs congénères.

Beaucoup des précipités argentiques possèdent des couleurs particulières, comme les chromate et arséniate, ou bien des caractères spéciaux en présence des réactifs ou de la chaleur; exemple : formiate argentine; ces propriétés font du nitrate argentine un réactif spécifique pour plusieurs acides.

§ 37.

14. Chlorure ferrique. Fe, Cl.

On chauffe 2 parties de chlorure hydrique, étendu de 6 à 8 parties d'eau, avec un excès de clous de fer soigneusement décapés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène du mélange; on décante la solution, on y ajoute 1 partie de chlorure hydrique, on la porte à l'ébullition dans un vase aussi grand que possible, puis on y ajoute, avec précaution et goutte à goutte, de l'acide

nitrique, jusqu'à ce qu'il cesse d'en dégager de l'oxyde nitrique; soit des vapeurs rutilantes d'acide nitreux, et qu'un peu de la liqueur, essayée par le cyanure ferrico-potassique, ne se colore plus en bleu (§ 44). Un léger excès d'acide nitrique ne nuit en rien à la préparation. On étend d'eau la liqueur, on la porte à l'ébullition; et on y verse de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle soit alcaline. On lave avec le plus grand soin, à l'eau bouillante, le précipité d'oxyde ferrique ainsi obtenu, qu'on jette par portions dans une liqueur chaude préparée avec 2 $\frac{1}{2}$ parties de chlorure hydrique et 10 parties d'eau jusqu'à ce qu'elle refuse d'en dissoudre davantage, même à l'aide d'une ébullition prolongée. On conserve pour l'usage la solution filtrée.

Examen. — La solution de chlorure ferrique ne doit pas contenir un excès d'acide; il faut donc qu'en en essayant quelque peu, avec une petite baguette de verre trempée dans de l'ammoniaque, on y détermine la formation d'un précipité qui ne se redissolve pas par l'agitation. Elle ne doit pas se colorer en bleu par le cyanure ferrico-potassique.

Usage. — Il est employé à la division ultérieure du groupe des acides non précipitables par le chlorure calcique, à raison de la propriété qu'il a d'être précipité par les acides benzoïque et succinique, et de ne pas l'être par les acides acétique et formique. Les sels ferriques neutres de ces deux derniers acides, se dissolvant dans l'eau avec une belle couleur rouge, peuvent être reconnus de cette manière à l'aide du chlorure ferrique. (Voyez § 101, a. 8, relativement à son emploi pour la décomposition des phosphates, des terres alcalines pour laquelle il nous est d'une si grande utilité.) Le chlorure ferrique sert enfin encore à découvrir le ferro-cyanite hydrique.

II. RÉACTIFS SPÉCIAUX DE LA VOIE HUMIDE.

a. *Employés essentiellement à reconnaître ou séparer les bases.*

§ 38.

1. Sulfate potassique. $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_4$.

Préparation. — On fait cristalliser une seconde fois celui du commerce, et on dissout pour l'usage 4 partie de ce sel pur dans 12 parties d'eau.

Usage. — Ce sel précipitant de leur solution aqueuse la baryte et la strontiane, est employé à les déceler et à les séparer. Il précipite aussi les solutions concentrées de chaux, mais d'habitude seulement après quelque temps, et jamais lorsqu'elles sont étendues. On emploie souvent le sulfate potassique au lieu d'acide sulfurique étendu, parce qu'on ne détruit point alors la neutralité de la solution.

§ 39.

2. Phosphate sodique. $\text{PO}_5, 2\text{NaO}, \text{HO}$.

On chauffe de l'acide phosphorique du commerce étendu d'eau, puis on y verse une solution de carbonate sodique jusqu'à ce qu'elle n'y détermine plus d'effervescence, et que la liqueur devienne légèrement alcaline. On filtre, on concentre la liqueur au point nécessaire pour qu'elle cristallise, et on purifie les cristaux ainsi obtenus en les faisant cristalliser à plusieurs reprises. On dissout, pour l'usage, 4 partie de ce sel dans 40 d'eau.

Examen. — La solution chauffée avec de l'ammoniaque ne doit pas se troubler; elle doit former avec les sels de baryte et d'argent des précipités solubles en totalité dans l'acide nitrique étendu.

Usage. — Le phosphate sodique précipite par double décomposition les terres alcalines et tous les oxydes métalliques. Nous l'employons en analyse pour déceler les terres alcalines en général dans les solutions dont on a préalablement séparé tous

les oxydes métalliques. On s'en sert ensuite pour découvrir dans les liqueurs dont on a extrait la baryte, la strontiane et la chaux, la présence de la magnésie au moyen d'une addition d'ammoniaque qui détermine la précipitation de cette terre sous forme de phosphate alcalin ammonico-magnésique.

§ 40.

3. Antimoniate potassique. KO, SbO_3 .

Préparation. — On mêle 4 parties d'antimoine métallique du commerce avec 9 parties de salpêtre, et on jette le mélange par portions dans un creuset de Hesse, chauffé au rouge; on le tient à cette température encore quelque temps. On fait bouillir la masse refroidie avec de l'eau, jusqu'à ce qu'elle ne lui cède plus rien et dessèche le résidu. On mêle 50 parties de ce résidu avec 24 parties de carbonate potassique sec, et on expose le mélange dans un creuset de Hesse, pendant une demi-heure, à une chaleur rouge. La masse friable ainsi obtenue doit être conservée dans des vases bien fermés. Pour préparer la solution destinée aux essais, on fait digérer 1 partie de la masse réduite en poudre fine avec 20 parties d'eau, à une douce chaleur; on laisse refroidir et on filtre.

Usage. — L'acide antimonique forme avec la soude un sel très-peu soluble; en conséquence, l'antimoniate potassique nous fournit un moyen de déceler la soude. Mais comme l'acide antimonique forme aussi des combinaisons insolubles avec les terres alcalines et la plupart des métaux, il ne peut être employé comme réactif de la soude que lorsque la solution à essayer ne contient que de la potasse et de la soude. Quant aux précautions que nécessite son emploi (voyez § 88).

§ 41.

4. Chromate potassique neutre. $\text{K}_2\text{O}, \text{CrO}_3$.

Préparation.—On dissout dans l'eau du bichromate potassique du commerce, et on ajoute à cette solution du carbonate potassique, jusqu'à ce qu'elle devienne faiblement alcaline et jaune. On fait cristalliser et on dissout pour l'usage 4 partie de ces cristaux bien lavés dans 40 parties d'eau. La solution doit être neutre.

Usage. — Le chromate potassique décompose par double affinité presque tous les sels métalliques solubles. La plupart des chromates métalliques étant excessivement peu solubles, et doués souvent de couleurs caractéristiques, ils peuvent servir à faire connaître les métaux dont ils proviennent. Il est employé essentiellement à déceler le plomb.

§ 42.

5. Cyanure potassique. KCy .

Préparation.—On fait chauffer doucement, en le remuant sans cesse, du cyanure ferroso-potassique du commerce jusqu'à ce qu'il ait perdu la totalité de son eau de cristallisation ; on le pulvérise, on en mêle 8 parties avec 3 de carbonate potassique parfaitement sec, on jette le mélange dans un creuset de Hesse, mieux encore de fer, chauffé au rouge et soigneusement couvert, et on le tient au rouge blanc jusqu'à ce qu'il paraisse limpide et en fusion tranquille. On décante alors le cyanure potassique fondu dans une capsule de porcelaine ou d'argent, ou sur une plaque de fer décapé, après les avoir préalablement chauffées, en faisant attention de ne pas verser avec lui le fer qui s'en est séparé et qui se trouve au fond du creuset sous forme de poudre tenue. Bien que le cyanure potassique ainsi préparé contienne toujours un peu de cyanate, il n'en est pas moins bon pour l'analyse. Le cyanate potassique qu'il contient se transforme, quand on le dissout dans l'eau, en carbonate ammonique et carbonate potassique, suivant la formule $\text{KO}, \text{NC}_2\text{O} + 4\text{HO}$

$= \text{KO}, \text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2$. En conséquence, la formule de ce cyanure potassique devrait être exprimée par $5\text{KCv} + \text{KO}, \text{CvO}$. Pour l'usage, on en dissout 1 partie dans 4 d'eau sans chauffer.

Il doit être parfaitement blanc.

Usage. — Le cyanure potassique, contenant du cyanate, produit, dans la plupart des sels métalliques, des précipités insolubles de cyanures, oxydes, ou carbonates. Les premiers se dissolvent dans le cyanure potassique, aussi peut-on les séparer des oxydes et autres composés qui ne s'y dissolvent pas en employant un excès de ce réactif. Parmi les cyanures métalliques, il y en a qui, même en présence du cyanide hydrique libre, restent en dissolution sous forme de cyanures métalliques à base de cyanure potassique, tandis que d'autres, s'unissant avec le cyanogène, forment, avec lui, de nouveaux radicaux qui restent en dissolution unis au potassium. Les composés appartenant à cette seconde classe qu'on rencontre le plus fréquemment, sont : les cyano-cobaltate potassique, cyano-ferrate, et cyano-ferrite-potassique. Ils se distinguent essentiellement des composés appartenant à la première classe, en ce que les acides étendus ne précipitent pas ces cyanures de leur dissolution dans le cyanure potassique.

En analyse, ce réactif nous sert à opérer l'importante séparation du cobalt d'avec le nickel, ainsi que du cuivre d'avec le cadmium (*voy.* §§ 91 et 94).

§ 43.

6. Cyano-ferrite. $\text{C}_6\text{N}_4\text{Fe} + 2\text{K} = \text{Cf} + 2\text{K}$ (1).

Préparation. — Celui qu'on trouve dans le commerce est assez pur pour l'analyse. On en dissout, pour l'usage, 1 partie dans 12 d'eau.

Usage. — Le ferro-cyanogène forme, avec la plupart des métaux, des combinaisons insolubles dans l'eau, et colorées souvent d'une façon toute spéciale ; elles se forment par l'échange

(1) Cyano-ferrite potassique.

des bases lorsqu'on met ce sel en présence des sels, chlorures ou autres composés des métaux. De tous les précipités formés par ce réactif, ceux dont les couleurs sont les plus saillantes étant les ferro-cyanures cuivrique et ferrique, il est spécialement employé à découvrir les oxydes cuivrique et ferrique.

§ 44.

7. Cyano-ferrate. $C_1, N, Fe_2 + 3K = 3Cfy + 3K$ (1).

Préparation. — On fait passer, dans une solution d'une partie cyanure jaune dans 40 d'eau, un courant de chlore jusqu'à ce que la liqueur ne précipite ni ne bleuisse une solution de chlorure ferrique. On concentre alors la liqueur en l'évaporant, et on y ajoute du carbonate potassique jusqu'à ce qu'elle devienne faiblement alcaline; on filtre et on laisse cristalliser dans un endroit frais. On dissout pour l'usage 1 partie des magnifiques cristaux rouges ainsi obtenus dans 40 d'eau.

Examen. — Ainsi que nous venons de le dire, la solution ne doit ni précipiter, ni se teindre en bleu par l'addition de chlorure ferrique.

Usage. — Le cyanure ferrico-potassique se décompose en présence des oxysels métalliques absolument de même que le cyanure ferroso-potassique. Parmi ces sels, celui dont la couleur est la plus remarquable étant le cyano-ferrate ferreux, ce réactif est en conséquence essentiellement employé à déceler l'oxyde ferreux. Pour ce dernier usage, il est facile de le préparer rapidement en ajoutant, à froid, et en évitant que le mélange ne s'échauffe, de l'acide nitrique goutte à goutte à une solution de cyanure ferroso-potassique, jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus le chlorure ferrique.

§ 45.

8. Sulfocyanure potassique. $3Cys + K$.

Préparation. — On met dans un vase de fer, muni de son couvercle, un mélange de 46 parties cyanure ferroso-potassique

(1) Cyano-ferrate potassique.

desséché, 17 carbonate potassique et 32 soufre, qu'on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il entre en fusion. On le tient à cette température jusqu'à ce que la masse qui, au commencement, se gonflait beaucoup, entre en fusion tranquille et devienne limpide, alors on la porte pendant quelques instants au rouge faible pour détruire l'hyposulfite potassique formé. Lorsque la masse est à moitié froide et encore molle, on la sort du creuset, on la pile et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool. Par le refroidissement de cette solution alcoolique, il s'y forme des cristaux incolores de sulfocyanure potassique; on distille les eaux mères pour en retirer la totalité du sel. Pour l'usage habituel on dissout 1 partie de sel dans 10 d'eau.

Usage. — Le sulfocyanure potassique sert à déceler l'oxyde ferrique, dont il manifeste la présence, dans une foule de cas, avec beaucoup plus de précision que tous les réactifs employés jusqu'ici dans ce but, et auxquels il doit être préféré à bien juste titre.

§ 46.

9. Fluorhydrate fluosilicique. $3\text{HF} + 2\text{SiF}_6$.

Préparation. — Sur un mélange de 1 partie sable et 4 partie spath fluor en poudre fine, on verse 6 parties d'acide sulfurique dans un ballon de verre fermé par un bouchon, au travers duquel passe l'un des bouts d'un tube à double courbure, dont on fait plonger l'autre de quelques lignes sous une couche de mercure placée au fond d'une longue éprouvette à pied. On verse dessus 4 parties d'eau, et on favorise le dégagement de gaz, qui commence déjà à froid, en chauffant le ballon au bain de sable. Au moment où elle arrive au contact de l'eau, chaque bulle forme un précipité d'hydrate d'acide silicique provenant de ce que, sur trois équivalents de fluoride silicique produit, l'un d'eux se décompose avec trois équivalents d'eau en acide silicique qui se précipite, et en fluorure hydrique qui, en s'unissant aux deux équivalents de fluorure silicique

non décomposé, forme, avec eux, du fluosilicate hydrique, $3\text{SiFL}_3 + 3\text{HO} = 3\text{HFL} + 2\text{SiFL}_3 + \text{SiO}_2$. C'est à cause de la consistance gélatineuse qu'affecte l'acide silicique hydraté qu'il faut faire plonger dans le mercure le tube qui amène le gaz, car si on le faisait arriver dans l'eau, il se boucherait de suite. Il se forme dans la liqueur, surtout à la fin de l'opération, des espèces de tubes qu'il faut détruire à mesure qu'ils se forment, parce qu'ils permettent au gaz de s'échapper sans être décomposé. Quand le mélange ne dégage plus de gaz, on verse la liqueur gélatineuse sur une toile, et on en exprime la partie fluide qu'on filtre et conserve pour l'usage.

Examen. — Le fluosilicate hydrique étendu de 2 parties d'eau ne doit pas précipiter les sels de strontiane.

Usage. — Cet acide se décompose en présence des oxydes en eau et fluosilicates métalliques. Comme les uns sont solubles et les autres insolubles, on peut employer ce réactif à séparer les premiers d'avec les seconds. En analyse, nous ne nous en servons que pour reconnaître la baryte.

§ 47.

10. Acide oxalique. $2\text{CO}_2 + \text{O} = \text{C}_2\text{O}_3 = \bar{\text{O}}$.

Préparation — Dans une capsule de porcelaine, on met 1 partie de fécule sur laquelle on verse un mélange de 5 parties acide nitrique de 1,42 p. s. et 10 d'eau, et on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; on filtre, on fait cristalliser et on dépouille les cristaux de l'eau mère qui peut y adhérer encore en les faisant cristalliser une seconde fois. On est obligé de conserver cet acide en poudre à cause de la facilité avec laquelle sa solution se décompose.

Examen. — Il ne doit pas décolorer la solution d'indigo avec laquelle on le fait bouillir.

Usage. — L'acide oxalique formant, avec plusieurs bases, des sels insolubles dans l'eau, il peut servir à les isoler. Quelques-uns de ces oxalates étant très-solubles dans un excès

d'acide oxalique, tandis que d'autres ne s'y dissolvent qu'avec peine, on peut, à l'aide de cette réaction, séparer les unes des autres les bases ainsi précipitées.

Comme tous les oxalates insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides forts (acides nitrique et chlorure hydrique), il arrive, dans la plupart des cas, que les précipitations dues à l'acide oxalique ne sont complètes que lorsque l'acide qu'il met alors en liberté est saturé par un alcali. En analyse, l'acide oxalique nous est très-utile pour découvrir la chaux.

§ 48.

11. Oxalate ammonique. NH_4Ox .

Préparation. — On verse de l'ammoniaque dans une solution aqueuse d'acide oxalique jusqu'à ce que la solution devienne faiblement alcaline, puis on la fait cristalliser. Pour l'usage, on dissout 1 partie de sel dans 2½ d'eau.

Usage. — On l'emploie parce qu'il remplace à lui seul l'acide oxalique et l'ammoniaque, et que sa solution ne se décompose pas comme celle de cet acide libre.

§ 49.

12. Acide tartrique. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6 = \text{T}$.

Celui du commerce est suffisamment pur. Il vaut mieux le conserver en poudre qu'en solution, parce que la dernière ne tarde pas à se décomposer.

Usage. — Quand on verse de l'acide tartrique dans les solutions de fer, manganèse, chrome, alumine, cobalt et de plusieurs autres métaux, ils n'en sont plus précipitables par les alcalis, parce qu'ils ont passé à l'état de tartrates doubles indécomposables par les alcalis. On conçoit qu'à raison de cette propriété on puisse employer l'acide tartrique à la séparation des métaux dont il empêche la précipitation d'avec ceux dont il ne l'empêche point. Cet acide formant avec la potasse, et pas avec la

soude, un sel acide peu soluble, il sert à distinguer entre eux ces deux alcalis.

§ 50.

13. Bitartrate potassique. $\overline{\text{T}}$, KO , HO .

La crème de tartre purifiée du commerce est assez pure pour tous les usages auxquels on l'applique en analyse qualitative. On la conserve en poudre.

Usage. — Comme beaucoup de métaux se dissolvent à chaud dans une solution de crème de tartre, sous forme de tartrates doubles, et que d'autres y restent insolubles, ce réactif peut servir à séparer les premiers d'avec les seconds. Nous l'emploierons à séparer l'oxyde antimonique d'avec l'oxyde stannique.

§ 51.

14. Acétate barytique. BaO , $\overline{\text{A}}$.

Préparation. — Elle est absolument la même que celle du nitrate (§ 34), à ceci près que, pour dissoudre le carbonate, on se sert d'acide acétique au lieu d'acide nitrique. Comme ce sel est rarement usité, on peut le conserver à l'état de siccité.

Usage. — L'acétate barytique sert à transformer les sulfates, et spécialement ceux de magnésie, et des alcalis en acétates qui, chauffés au rouge, se transforment en carbonates dont on se sert pour séparer la magnésie d'avec les alcalis; les carbonates de ces derniers étant solubles dans l'eau, tandis que celui de magnésie ne s'y dissout pas.

§ 52.

15. Baryte caustique. BaO .

Préparation. — On fait bouillir du sulfure barytique (§ 33), avec 20 parties d'eau dans laquelle on jette un excès de battitures de cuivre pulvérisées. On continue à faire bouillir le mélange jusqu'à ce qu'une goutte, jetée dans un sel de plomb, ne le noircisse plus. On filtre tout chaud, on ajoute à la solution

assez d'eau pour qu'il ne puisse y avoir qu'une petite quantité de l'hydrate barytique qui cristallise, et on conserve dans des flacons bouchés avec soin. Lorsqu'elle retient du cuivre, on y ajoute avec précaution quelque peu de sulfure hydrique, et on filtre de nouveau pour en séparer le sulfure cuivrique.

Usage. — La baryte caustique étant, comme la potasse, une base puissante, elle déplace et précipite, de leurs combinaisons salines, les oxydes métalliques et les terres insolubles dans l'eau. En analyse, nous ne nous en servons que pour précipiter la magnésie; nous pouvons nous servir aussi, dans ce but, d'une solution de sulfure barytique, à raison de la baryte caustique qu'elle contient toujours, lorsque la température à laquelle on a préparé le sulfure barytique n'a pas été extraordinairement élevée. L'eau de baryte peut être employée, comme les sels dont nous avons parlé plus haut, à précipiter les acides qui forment, avec cette terre, des combinaisons insolubles; nous ne nous en servons guère cependant de cette manière-là que pour manifester l'acide carbonique.

§ 53.

16. Chlorure stanneux. SnCl_2 .

Préparation. — On fond de l'étain qu'on verse tout liquide dans un mortier, où on le pulvérise en l'y broyant sans cesse jusqu'à parfait refroidissement. On le fait bouillir pendant longtemps dans un ballon avec du chlorure hydrique concentré, en ayant grand soin qu'il s'y trouve toujours de l'étain en excès. La solution, après avoir été étendue de quatre fois autant d'eau, reçoit une petite addition de chlorure hydrique, puis on la filtre. On conserve cette solution dans des flacons bouchés soigneusement, au fond desquels on met quelques petits morceaux d'étain métallique. En omettant l'une ou l'autre de ces précautions, le réactif ne tarde pas à se gâter totalement en passant à l'état de chlorure stannique.

Examen. — Le chlorure stanneux doit produire à l'instant

dans les solutions de chlorure mercurique, un précipité blanc de chlorure mercuréux. Il doit être précipité en brun foncé par le sulfide hydrique, et n'être ni précipité ni troublé par l'acide sulfurique.

Usage. — L'énorme tendance que possède le chlorure stanneux à absorber l'oxygène, pour se transformer en oxyde stannique ou plutôt en chlorure stannique, puisque ce composé se forme à l'aide du chlorure hydrique libre dans la liqueur, au moment où l'acide stannique prend naissance, en fait un de nos plus puissants moyens de réduction. En analyse, nous l'employons pour découvrir le mercure et l'or; il faut le mélanger avec un peu d'acide nitrique, mais sans chauffer, lorsqu'on le destine à la recherche du dernier de ces métaux.

§ 54.

17. Chloride aurique. AuCl₃.

Préparation. — On verse un excès d'acide chloro-nitrique sur des copeaux d'or qui peuvent, sans inconvénient, contenir aussi de l'argent et du cuivre, et on chauffe doucement jusqu'à ce que plus rien ne se dissolve. Dans le cas où l'or contient du cuivre, ce qu'on reconnaît à la couleur brun rougeâtre du précipité produit par le cyanure ferroso-potassique dans quelques gouttes de la liqueur étendue d'eau, on y verse un excès de sulfate ferreux. Tout l'or se précipite alors à l'état métallique sous forme de poudre brun noirâtre extrêmement ténue, qu'on lave avec soin dans un petit ballon, et qu'on redissout ensuite dans l'eau régale. On évapore à sec au bain-marie, et on dissout le résidu dans 30 parties d'eau. Lorsque l'or est allié à de l'argent, ce dernier s'en sépare lors du traitement par l'eau régale, sous forme de chlorure argentique insoluble qui, ne nuisant en rien à l'opération, permet de l'achever absolument de même que lorsque la liqueur ne contient que de l'or pur.

Usage. — Le chlorure aurique, possédant une grande tendance à abandonner son chlore, transforme par là facilement les

chlorures en chlorides, les oxydules en oxydes, chlorures, etc. Ces phénomènes d'oxydation sont ordinairement accompagnés et signalés par une précipitation d'or métallique, sous forme de poudre brun noir. En analyse, nous ne l'employons qu'à découvrir l'oxyde stanneux, dans les solutions duquel il produit, ainsi que nous le dirons plus loin, un précipité ou une coloration pourpre.

§ 55.

18. Chloride platinique. $PtCl_4$.

Préparation. — On purifie des copeaux de platine en les faisant bouillir avec de l'acide nitrique, puis on les met dans un ballon à col étroit, et on verse sur eux du chlorure hydrique concentré additionné d'un peu d'acide nitrique. On abandonne le ballon pendant longtemps à une douce chaleur sur le bain de sable, en ayant soin d'y verser de temps en temps un peu d'acide nitrique jusqu'à ce que tout le platine soit dissous. On évapore à sec au bain-marie la solution, en y ajoutant du chlorure hydrique, et on dissout le résidu dans 40 parties d'eau.

Usage. — Le chlorure platinique formant, avec les chlorures ammoniacal et potassique, des sels doubles insolubles, tandis qu'il ne précipite pas le chlorure sodique, il nous sert à déceler les deux premières de ces bases. C'est le réactif le plus sensible de la potasse.

§ 56.

19. Zinc. Zn .

On choisit du bon zinc distillé, ne contenant pas trace d'arsenic, ce dont on s'assure au moyen du procédé indiqué § 25; on le fond, et on en verse une partie par petits jets interrompus dans une grande masse d'eau froide, tandis qu'on coule l'autre dans des moules de bois frottés avec de la craie, afin de l'obtenir sous forme de petites baguettes.

Usage. — La grande affinité du zinc pour l'oxygène, et de son

oxyde pour les acides, fait qu'il précipite de leurs solutions salines beaucoup de métaux à l'état régulin, en s'emparant de leur oxygène et de leur acide. Les métaux ainsi précipités, pouvant se présenter avec une forme, couleur, ou quelque autre caractère spécial, on peut donc, à l'aide du zinc, non-seulement les isoler, mais aussi quelquefois les reconnaître. Nous nous en servons essentiellement pour précipiter l'antimoine et l'étain; nous l'employons aussi très-souvent à la préparation de l'hydrogène.

§ 57.

20. Fer. Fe.

Le fer réduit, comme le zinc, une quantité de métaux, et les précipite sous forme réguline. Nous l'employons surtout à la recherche du cuivre, qui se dépose à sa surface avec la couleur qui lui est propre. Pour ces essais-là, il ne faut se servir que de morceaux de fer bien décapés, tels que des anneaux de clefs, morceaux de tôle, etc.

§ 58.

21. Cuivre. Cu.

Nous ne nous en servons absolument que pour découvrir le mercure qui se précipite de ses solutions acides à sa surface sous forme de poudre grise, qui prend l'éclat métallique lorsqu'on la frotte. On peut employer dans ce but toute monnaie ou morceau quelconque de cuivre, après l'avoir bien nettoyé et décapé avec soin.

b. Réactifs spéciaux employés essentiellement à reconnaître ou séparer les acides.

§ 59.

1. Acétate potassique. KO, \bar{A} .

Préparation. — On dissout 1 partie de carbonate potassique pur dans 2 parties d'eau, et on sature exactement la solution chaude avec de l'acide acétique.

Usage. — Tout sel potassique peut servir à déceler l'acide tartrique, avec lequel ils produisent tous un précipité de crème de tartre; cependant l'acétate potassique doit être préféré, pour cet usage, à tous les autres, parce que la crème de tartre qui se forme est insoluble dans l'acide acétique, mis alors en liberté. On se sert encore de l'acétate potassique pour précipiter de leurs dissolutions, dans les acides minéraux, certaines combinaisons qui sont insolubles dans l'acide acétique. Dans le courant de l'analyse, il est tout spécialement employé pour précipiter de sa solution, dans le chlorure hydrique, le phosphate ferrique, né de la décomposition des phosphates terreux. Comme ce réactif n'est que rarement employé, on fera bien de ne le préparer qu'au moment de s'en servir.

§ 60.

2. Chaux caustique. CaO .

Préparation. — On jette de l'eau distillée froide sur de l'hydrate de chaux récemment préparé, on remue fortement le mélange qu'on abandonne quelque temps à lui-même; lorsque la solution est limpide, on la décante dans des flacons qu'on bouche avec soin.

Examen. — L'eau de chaux doit verdier fortement le sirop de violettes, ainsi que le papier de dahlia, et donner un précipité abondant avec le carbonate potassique. Dès qu'elle ne présente plus ces caractères, qui disparaissent rapidement lorsqu'on la laisse exposée à l'air, elle n'est plus bonne à rien.

Outre l'eau de chaux, il faut avoir toujours de la chaux caustique à sa disposition.

Usage. — La chaux, formant avec certains acides des sels solubles et avec les autres des sels insolubles, elle est employée à les séparer les uns d'avec les autres. Plusieurs des acides qu'elle précipite ne pouvant l'être que dans certaines conditions, par exemple par l'ébullition (acide citrique), on a tiré parti de cette propriété pour les séparer en groupes ultérieurs. Nous nous ser-

vons de l'eau de chaux en particulier pour découvrir l'acide carbonique, et distinguer les uns d'avec les autres les acides racémique, tartrique et citrique. L'hydrate de chaux sert, comme la potasse caustique, à mettre en liberté l'ammoniaque, et lui est préférable dans certains cas pour cela.

§ 61.

3. Sulfate calcique. CaO, SO_3 .

Préparation. — Dans une solution concentrée de chlorure de calcium, on verse de l'acide sulfurique étendu d'eau, on lave bien le précipité qui se forme, on le fait digérer quelque temps avec de l'eau, en ayant soin de remuer le mélange; on laisse déposer et on conserve la solution limpide pour l'usage.

Usage. — Le sulfate calcique est employé à la subdivision des acides précipitables par le chlorure calcique, parce qu'à cause de son peu de solubilité, il n'est précipité que par quelques-uns des acides de ce groupe, tels, par exemple, que les acides oxalique et racémique. La solution de gypse est aussi employée comme réactif des bases pour distinguer la baryte et la strontiane de la chaux. Il est clair qu'elle ne peut précipiter cette dernière, tandis qu'elle agit sur les deux autres absolument de même que de l'acide sulfurique très-étendu, c'est-à-dire qu'elle précipite immédiatement la baryte, et seulement après quelque temps la strontiane.

§ 62.

4. Chlorure magnésique. Mg Cl .

Préparation. — On chauffe un mélange de 4 partie chlorure hydrique, avec $2 \frac{1}{2}$ d'eau, et on y jette du carbonate magnésique basique (*magnesia carbonica* des pharmaciens) jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide. On fait bouillir une seconde fois la solution, on la filtre et on la conserve pour l'usage. Dans la plupart des cas on peut remplacer le chlorure magnésique par le sulfate.

Usage. — Le chlorure magnésique est employé presque exclusivement à reconnaître l'acide phosphorique dans les sels duquel

il produit, à l'aide d'une addition d'ammoniaque, un précipité presque absolument insoluble de phosphate basique ammonico-magnésique, dont les propriétés sont très-caractéristiques. Le chlorure magnésique est encore usité pour l'essai du sulfhydrate ammonique (§ 27).

§ 63.

5. Sulfate ferreux. FeO, SO_3 .

Préparation. — On chauffe de l'acide sulfurique étendu avec un excès de petits morceaux de fer bien décapés jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'hydrogène, on filtre la solution, on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, et on la laisse refroidir. Si la solution est suffisamment concentrée, il s'en sépare des cristaux; dans le cas contraire, il faut la concentrer en l'évaporant. On lave ces cristaux avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique, on les dessèche et les conserve pour l'usage.

Usage. — Le sulfate ferreux, ayant une grande tendance à passer à l'état de sulfate ferrique en absorbant de l'oxygène, il est un de nos agents réducteurs les plus puissants. Nous l'employons essentiellement à la réduction de l'acide nitrique, dont il sépare de l'oxyde nitrique en lui enlevant trois atomes d'oxygène. Cette décomposition étant accompagnée de la formation d'une combinaison particulière brun noirâtre foncé, qui est le produit de l'union de l'oxyde nitrique avec le sulfate ferreux non décomposé, elle signale de la façon la plus claire et la plus caractéristique la présence de l'acide nitrique. Ce sel sert encore à déceler le cyano-ferrate hydrique avec lequel il forme une espèce de bleu de Prusse, ainsi que l'or qu'il précipite de ses solutions à l'état métallique.

§ 64.

6. Solution ferroso-ferrique. $\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$.

On ne doit préparer ce réactif qu'au moment de s'en servir en versant dans une solution de sulfate ferreux un peu de chlorure ferrique. Il sert à déceler le cyanide hydrique qui, lors-

qu'il est uni aux alcalis, le précipite sous forme de bleu de Prusse, soit cyano-ferrate ferreux.

§ 65.

7. Oxyde plombique. PbO .

Il sert à découvrir l'acide acétique libre, parce qu'il ne produit qu'avec lui seul une combinaison alcaline soluble. La litharge ordinaire en poudre fine est bonne pour cet essai (§ 107 a).

§ 66.

8. Acétate plombique neutre. PbO, A .

Le sel de Saturne de première qualité commerciale est suffisamment pur. Pour l'usage, on en dissout 1 partie dans 10 d'eau.

Usage. — L'oxyde plombique formant avec beaucoup d'acides des précipités insolubles, dont quelques-uns sont remarquables par leur couleur ou des propriétés très-caractéristiques, il peut servir, en conséquence, à déceler dans les liqueurs ces acides ou leurs sels. Ainsi, par exemple, il est facile de reconnaître le chromate plombique à sa couleur jaune, le phosphate de la même base à la réaction toute spéciale qu'il offre au chalumeau, et son malate à sa grande fusibilité.

§ 67.

9. Acétate plombique, basique (vinaigre de plomb). **$3PbO, A$.**

Préparation. — On verse dans une bouteille 30 parties d'eau sur 7 parties de litharge en poudre fine et 6 parties d'acétate plombique. Après avoir bouché la fiole, on abandonne le mélange dans un endroit chaud, en ayant soin de la secouer souvent, jusqu'à ce que le précipité qui se trouve à sa partie inférieure soit devenu parfaitement blanc. On décante la liqueur claire qu'on conserve dans des flacons bien bouchés. Quand la

solution contient du cuivre, ce qu'on reconnaît à ce qu'elle bleuit quand on y verse de l'ammoniaque, on ne peut pas s'en servir; pour pouvoir en tirer parti, il faut la faire digérer avec du plomb métallique jusqu'à ce que tout le cuivre s'en soit séparé.

Usage. — L'acétate plombique basique précipite, comme l'acétate neutre, tous les acides qui forment avec l'oxyde plombique des composés insolubles, et plus complètement que lui, tous ceux d'entre eux qui se dissolvent dans l'acide acétique. En analyse, on s'en sert spécialement pour découvrir le sulfide hydrique dont il est le réactif le plus sensible. Il sert encore à neutraliser les acides libres toutes les fois qu'on ne veut pas introduire des alcalis dans la liqueur, par exemple comme lorsqu'on veut rendre précipitable par l'eau une solution très-acide de nitrate bismuthique.

§ 68.

10. Hydrate d'oxyde bismuthique. BiO, HO .

Préparation. — On porte dans de l'acide azotique pur de 4,2 p. s. du bismuth en poudre grossière, tant qu'il s'y dissout encore, en favorisant sa dissolution à l'aide d'une douce chaleur. La solution, ainsi préparée, est étendue d'à peu près volume égal d'eau chaude, à laquelle on a ajouté un peu d'acide azotique; on filtre, on étend la liqueur filtrée avec 10 ou 20 parties d'eau, et on verse dans cette solution laiteuse de l'ammoniaque en excès bien sensible; on chauffe, on lave le précipité, d'abord par décantation, puis sur un filtre, et enfin on le dessèche entre des doubles de papier joseph à une douce chaleur.

Usage. — Bouilli avec les solutions alcalines des sulfures métalliques, l'oxyde bismuthique se décompose avec eux de manière à former des oxydes de leurs bases et du sulfure bismuthique. Il vaut mieux se servir, dans ce but, de cet oxyde que de l'oxyde cuivrique qu'on emploie aussi pour cela, parce qu'en en mettant une nouvelle quantité dans la solution à décomposer,

on reconnaît aussitôt à sa couleur si la réaction est déjà terminée ou non. Il a de plus, sur l'oxyde cuivrique, l'avantage de ne pas se dissoudre comme lui dans les solutions alcalines lorsqu'il s'y trouve des substances organiques, et de ne pas réduire alors les corps oxydés facilement réductibles. Nous l'employons spécialement aussi pour transformer les sulfides arsénieux et arsénique en leurs acides correspondants; ce qui est impossible avec l'oxyde cuivrique, qui transforme aussitôt l'acide arsénieux en acide arsénique, en passant lui-même à l'état d'oxyde cuivreux.

§ 69.

11. Sulfate cuivrique. CuO , SO_4 .

Préparation. — On purifie le vitriol bleu du commerce en le faisant cristalliser à plusieurs reprises.

Usage. — Nous l'employons en analyse pour précipiter l'iodure hydrique sous forme d'iodure cuivreux. Il faut, pour y parvenir, mêler la solution de 1 partie sulfate cuivrique avec $2\frac{1}{2}$ parties sulfate ferreux, sans quoi la moitié de l'iode se précipite libre. L'oxyde ferreux passe à l'état d'oxyde ferrique, en ramenant l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux. Le sulfate cuivrique sert aussi de réactif très-sensible, mais pas très-caractéristique, pour les acides arsénieux et arsénique : pour cela, on fait bien de préparer d'abord du sulfate cuprico-ammonique, en versant de l'ammoniaque dans une solution de sulfate cuivrique, jusqu'à ce que le précipité qu'elle y forme d'abord se soit redissous. Cependant, préparé d'une autre manière, c'est-à-dire additionné de potasse, le sulfate cuivrique fournit un excellent moyen pour distinguer l'acide arsénieux d'avec l'acide arsénique, parce qu'en présence du premier, il laisse déposer de l'oxyde cuivreux rouge. Comparez § 97, d. Ce sel peut servir encore à déceler le cyano-ferrite hydrique.

§ 70.

12. Nitrate mercurieux. $\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_2$.

Préparation. — On chauffe doucement dans un petit ballon 9 parties d'acide nitrique de p. s. 1,23 avec 10 parties de mercure, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de vapeurs rouges d'acide nitreux. On fait ensuite bouillir pendant longtemps la liqueur avec le mercure non dissous, en remplaçant l'eau qui s'évapore jusqu'à ce que tout le mercure contenu dans un petit essai de la solution soit précipité sous forme de chlorure mercurieux par le sel de cuisine, assez complètement pour que le chlorure stanneux ne produise plus le moindre précipité dans la liqueur surnageant. On secoue jusqu'à froid la solution avec le mercure métallique, on broie les cristaux ainsi obtenus, on les dissout dans 20 parties d'eau froide à laquelle on a ajouté quelque peu d'acide nitrique, et on conserve la solution, après l'avoir filtrée, si cela est nécessaire, dans des flacons au fond desquels on place du mercure coulant.

Usage. — Le nitrate mercurieux offre à peu près les mêmes réactions que le sel d'argent qui lui correspond. Il précipite beaucoup d'acides, surtout ceux qui sont hydrogénés, et sert encore à reconnaître plusieurs substances facilement oxydables, telles que l'acide formique, qui, en s'oxydant aux dépens de l'oxygène, de l'oxyde mercurieux, met en liberté du mercure métallique, ce qui le caractérise d'une manière très-nette.

§ 71.

13. Oxyde mercurique. HgO .

Après avoir légèrement humecté avec de l'alcool l'oxyde mercurique du commerce, afin de l'empêcher de se perdre en poussière, on le broie en poudre aussi fine que possible, et on le conserve pour l'usage. L'oxyde mercurique ne se dissolvant dans les solutions alcalines que lorsqu'elles contiennent du cyanide

hydrique, il offre un moyen sûr de reconnaître sa présence (voy. § 103, d).

§ 72.

14. Chlorure mercurique. Hg, Cl.

Celui du commerce est assez pur; pour l'usage, on en dissout 1 partie dans 16 d'eau.

Usage. — Ce sel produit, avec plusieurs acides, tels que l'iodide hydrique, par exemple, des précipités doués de couleurs caractéristiques; néanmoins c'est un de nos réactifs les moins utiles pour la découverte des acides. Agissant de plus comme oxydant, il nous décèle encore la présence des corps facilement oxydables, tels, par exemple, que le chlorure stanneux, en formant aussitôt un précipité de chlorure mercurieux.

§ 73.

15. Nitrate argentic-ammonique. AgO, NO₃, + 2NH₃.

On ne prépare ce réactif qu'au moment de s'en servir en versant avec précaution et goutte à goutte de l'ammoniaque caustique dans une solution de nitrate argentique, jusqu'à ce que le précipité qu'elle y avait d'abord formé se soit redissous. Il sert à déceler les acides arsénieux et arsénique dans les liqueurs qui contiennent un acide libre.

§ 74.

16. Acide sulfureux. SO₂.

Préparation. — On chauffe dans un ballon de petits morceaux de charbon avec six à huit fois leur poids d'acide sulfurique anglais, et on conduit le gaz qui s'en dégage dans de l'eau froide, jusqu'à ce qu'elle n'en absorbe plus. La solution doit être conservée dans des vases fermés avec soin.

Usage. — L'acide sulfureux, à cause de sa grande tendance à passer à l'état d'acide sulfurique en absorbant de l'oxygène, est un de nos corps réducteurs les plus énergiques; il précipite

aussi bien que le chlorure stanneux le mercure métallique de ses solutions salines, et l'oxyde chromique de l'acide chromique. Nous employons l'acide sulfureux essentiellement à transformer l'acide arsénique en acide arsénieux, afin de pouvoir en précipiter plus facilement et plus complètement tout l'arsenic par le sulfide hydrique (§ 97, e). Chaque fois qu'on veut se servir de ce réactif, il faut s'assurer qu'il est encore bon et susceptible d'être employé; ce qu'on reconnaît facilement à son odeur.

§ 75.

17. Chlore. Cl.

Préparation. — On verse dans un petit ballon, sur une partie de suroxyde manganique pulvérisé, 4 à 5 parties de chlorure hydrique brut; on chauffe doucement et on conduit le gaz, qui se dégage dans un vase de verre contenant 30 à 40 parties d'eau, qu'il faut avoir soin de tenir aussi froide que possible. Cette solution de chlore doit être conservée dans un flacon bien bouché, à l'abri de la lumière qui la décompose en oxygène et chlorure hydrique provenant de l'action du chlore sur l'eau.

Usage. — Le chlore ayant plus d'affinité pour les métaux et pour l'hydrogène que le brome et l'iode, nous employons sa solution aqueuse pour déplacer ces deux derniers corps de la plupart de leurs combinaisons. Comme le chlore forme avec le brome et l'iode des composés ne possédant point du tout les mêmes propriétés que ces métalloïdes libres, il faut se garder d'employer l'eau de chlore en excès, dans certains cas; comme, par exemple, lorsqu'on veut déceler l'iode par la fécule (§ 103, c). Le chlore sert aussi à détruire les substances végétales, en présence desquelles il décompose l'eau, dont l'oxygène se porte sur elles pour les altérer; tandis que son hydrogène forme avec lui du chlorure hydrique. Quand on veut employer le chlore d'une manière analogue, il vaut mieux le dégager dans la solution même où se trouvent les substances organiques, en la faisant bouillir après y avoir ajouté du chlo-

ride hydrique, et, en y jetant alors, et par petites portions, du chlorate potassique ; il s'en dégage du chlore et de l'acide chloreux, tandis qu'il reste dans la liqueur du chlorure potassique et de l'eau.

§ 76.

19. Solution d'indigo.

Préparation. — On expose à une douce chaleur un mélange de 4 partie indigo en poudre avec 7 parties d'acide sulfurique fumant. Pour l'usage, on étend la solution d'assez d'eau pour qu'elle ne paraisse plus que sensiblement bleue.

Usage. — En faisant bouillir l'indigo avec de l'acide nitrique, il se détruit et se transforme en produits oxydés de couleur jaune. On a tiré parti de cette réaction pour déceler l'acide nitrique libre ou combiné aux bases, après l'avoir, dans ce dernier cas, mis en liberté par une addition préalable d'acide sulfurique.

§ 77.

19. Empois d'amidon.

Préparation. — On broie de la fécule ordinaire avec de l'eau, et on porte le tout à l'ébullition, en ne cessant de le remuer. Le mélange, qui est bien homogène, doit avoir la consistance de pâte claire, presque liquide.

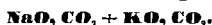
Usage. — La fécule forme avec l'iode libre une combinaison particulière, noir bleuâtre, dont la teinte est si intense qu'elle sert à faire reconnaître ces deux corps dans les liqueurs même les plus étendues. C'est un réactif beaucoup moins sensible pour le brome ; car la teinte rouge orangé que l'empois produit avec ce corps n'est pas, à beaucoup près, aussi caractéristique que celle qu'il communique à l'iode.

B. RÉACTIFS POUR LA VOIE SÈCHE.

I. PROCÉDÉS DE DÉSAGRÉGATION ET DE DÉCOMPOSITION,

§ 78.

1. Mélange de carbonates sodique et potassique.



Préparation. — On broie ensemble 10 parties carbonate sodique effleuri avec 13 parties carbonate potassique desséché, et on conserve le mélange dans un vase fermé.

Usage. — Lorsqu'on fait fondre de l'acide silicique ou un silicate avec environ 4 parties, c'est-à-dire avec un excès de carbonate potassique ou sodique, il s'en dégage de l'acide carbonique, parce qu'il se forme un silicate alcalin basique soluble dans l'eau, tandis que les oxydes métalliques, avec lesquels l'acide silicique pouvait être combiné, se précipitent. Une fois qu'on a séparé, à l'aide de l'eau, le silicate alcalin d'avec ces derniers, on en précipite, par le chlorure hydrique, l'acide silicique sous sa variété soluble. En faisant fondre un carbonate alcalin fixe avec du sulfate barytique, strontique ou calcique, il se forme des carbonates des terres alcalines et des sulfates alcalins, combinaisons dans lesquelles il est facile de reconnaître l'acide et la base de la substance étudiée. Pour désagréger les silicates et les sulfates insolubles, nous ne nous servons pas de carbonates potassique ou sodique seuls; mais d'un mélange de tous les deux, dans les proportions indiquées plus haut, parce qu'ayant son point de fusion au-dessous de celui de ses deux parties constituantes, on peut, avec lui, désagréger facilement les corps sur la lampe de Berzélius. La désagrégation par les carbonates alcalins s'opère toujours dans un creuset de platine, lorsque le mélange ne contient pas d'oxydes métalliques facilement réductibles.

§ 79.

2. Hydrate barytique. BaO, HO.

Préparation. — On chauffe les cristaux de baryte, préparés suivant le procédé du § 52, dans une capsule de porcelaine, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'ils aient perdu toute leur eau de cristallisation; on broie la masse blanche qui reste, et on la conserve dans des vases bien bouchés, pour l'usage.

Usage. — L'hydrate barytique fond au rouge faible, sans perdre son eau. Lorsqu'on fait fondre des corps contenant de l'acide silicique, avec quatre fois leur poids d'hydrate barytique, ils se décomposent avec lui en formant un silicate barytique polybasique; tandis que les oxydes, avec lesquels il était uni, sont mis en liberté. En traitant la masse fondue par le chlorure hydrique très-étendu; évaporant à sec la solution, et reprenant le résidu par du chlorure hydrique très-étendu, l'acide silicique ne se dissout pas; tandis que les oxydes passent, dans la solution, sous forme de chlorures. On emploie l'hydrate barytique comme désagrégant pour l'analyse des silicates qui contiennent des alcalis. Pour cela, il est à préférer aux carbonate et nitrate barytiques, qu'on peut employer dans le même but, parce qu'il fond plus facilement que le premier et n'occasionne pas des projections de substance, comme le second, à cause de la grande quantité de gaz qu'il dégage. Les désagré-gations à l'hydrate barytique se font dans des creusets de platine ou d'argent.

§ 80.

3. Nitrate potassique. KO, NO.

Préparation. — On fait bouillir de l'eau dans laquelle on dissout du salpêtre du commerce jusqu'à saturation. On étend alors la solution d'un peu d'eau; on la filtre bouillante dans un verre à précipités qu'on place dans l'eau froide, où on la remue sans cesse jusqu'à [parfait refroidissement. On jette sur

un filtre la poudre cristalline ainsi obtenue, et on l'y lave avec de l'eau jusqu'à ce que la solution qui s'en écoule ne précipite plus le nitrate argentique. On la sèche et conserve pour l'usage.

Examen. — La solution de nitrate potassique ne doit pas être troublée par les solutions de baryte et d'argent; elle ne doit pas non plus précipiter par le carbonate potassique.

Usage. — Le salpêtre ayant la propriété de céder de l'oxygène aux substances combustibles avec lesquelles on le chauffe, nous nous en servons comme d'un puissant oxydant. Nous l'employons essentiellement à transformer plusieurs sulfures métalliques, tels que ceux d'étain, d'antimoine et d'arsenic en oxydes et acides; ainsi que pour opérer rapidement la combustion totale des matières organiques. Pour ce dernier usage, il vaut mieux se servir de nitrate ammonique, qu'on prépare en saturant de l'acide nitrique par du carbonate ammonique.

II. RÉACTIFS POUR LE CHALUMEAU.

§ 81.

1. Charbon. C.

Pour les essais au chalumeau, on peut se servir de toute espèce de charbon de bois parfaitement brûlé; ceux de sapin et de tilleul sont toutefois meilleurs que tous les autres. Il faut les choisir en morceaux bien homogènes, parce que ceux qui sont nouveaux éclatent et jettent au loin les essais.

Usage. — On emploie le charbon essentiellement comme support dans les essais au chalumeau (§ 43). Les qualités qui le rendent si précieux pour cet usage, sont: 1° son infusibilité; 2° sa propriété de conduire mal la chaleur, qui permet de chauffer les essais sur lui plus fortement que sur tout autre support; 3° sa porosité qui lui permet d'absorber les corps facilement fusibles tels que le borax et la soude; tandis que les corps infusibles restent à sa surface; 4° enfin sa puissance réductrice, qui aide beaucoup celle de la flamme intérieure du chalumeau. Le charbon réduit en poudre ou en petits morceaux est employé

à la réduction des acides arsénieux et arsénique, qu'il effectue au rouge en leur enlevant leur oxygène. Il est nécessaire quelquefois, pour isoler l'arsenic, d'adjoindre au charbon un carbonate alcalin; dans ces cas-là, on se sert d'un mélange de carbonate sodique effleuri et de noir de fumée qu'on fait rougir dans un creuset, et qu'on conserve dans des flacons bien fermés.

§ 82. .

2. Carbonate sodique. NaO, CO₂.

Préparation. — On met un mélange intime d'une partie de carbonate sodique cristallisé avec 3 parties du même sel effleuri, dans le col d'une cornue brisée, dans un tube large ou tout autre vase de forme analogue. On laisse un de ses bouts ouvert, et on fait passer par l'autre, à travers un bouchon, un tube en rapport, avec un appareil à dégager les gaz. On met dans celui-ci du carbonate calcique et du chlorure hydrique; l'acide carbonique qui s'en dégage transforme toute la soude en bicarbonate. On reconnaît que le carbonate sodique est totalement saturé d'acide carbonique lorsque la chaleur qui s'était développée d'abord dans le mélange, diminue, et qu'un éclat de bois enflammé s'éteint aussitôt qu'on l'approche de l'extrémité ouverte du tube. On jette alors le sel dans un entonnoir sur lequel on le lave avec de l'eau froide jusqu'à ce que la liqueur qui s'en écoule, après avoir été sursaturée d'acide nitrique, ne précipite plus par le chlorure barytique ni par le nitrate argentique. Arrivé à ce point-là, on le dessèche, et on le fait rougir dans un creuset de platine, d'argent ou de porcelaine, on le transforme ainsi en carbonate sodique simple, parce qu'on en chasse 1 équivalent d'acide carbonique.

Examen. — Il est le même que pour le carbonate potassique. Le sulfhydrate ammoniac ne doit pas altérer sa dissolution.

Usage. — La soude étant très-fusible, elle nous sert à faciliter l'action réductrice de la flamme intérieure du chalumeau sur

les corps oxydés, parce qu'en se fondant elle rend le contact du charbon avec l'oxyde plus intime, et permet ainsi à la flamme d'agir en même temps sur la totalité de l'essai ; dans ce cas, la soude n'agit donc aucunement par ses propriétés chimiques. Quand l'essai est excessivement petit, il peut arriver que le métal s'insinue dans les pores du charbon. Pour l'en extraire, il faut enlever, avec la pointe d'un couteau, la fossette avec les parties qui l'environnent ; les broyer avec soin dans un mortier, et séparer alors, par le lavage, les particules charbonneuses d'avec le métal qui se présente sous forme de poussière ou de petites lamelles.

Il est bon dans certains cas, comme, par exemple, pour réduire l'oxyde stannique, d'adjoindre à la soude un peu de borax pour rendre la masse encore plus fusible. La soude est encore employée comme dissolvant. Pour distinguer si un corps s'y dissout ou non, on se sert du fil de platine pour support. Dans ce but, on fait avec l'essai et un peu de soude et d'eau un mélange pâteux qu'on place sur l'oreille du fil, où on le chauffe. Peu de bases sont solubles dans la soude fondue, qui dissout en échange les acides avec facilité ; l'acide silicique se distingue parmi tous les autres, à ce que le verre qu'il forme avec la soude reste transparent après refroidissement, lorsqu'on a employé ses parties constituantes en quantité convenable. La soude nous sert encore de moyen de décomposition et de désagrégation, usité surtout pour les sulfates insolubles, dont elle enlève l'acide ; le sulfate sodique ainsi formé se transforme rapidement en sulfure ; elle est très-utile aussi pour décomposer le sulfide arsénieux, qui, fondu avec elle, se change en sulfarsénite sodique, et arsénite ou arséniate de la même base, forme sous laquelle l'arsenic devient réductible par l'hydrogène. Enfin la soude est le réactif le plus sensible que possède la voie sèche pour le manganèse ; fondue avec lui ou une substance manganifère, elle produit, à la flamme extérieure, une perle verte et opaque de manganate sodique.

§ 83.

3. Cyanure potassique. KCy.

Préparation. — Voyez § 42.

Usage. — Le cyanure potassique est à peu près le corps réducteur le plus puissant dont puisse disposer la voie sèche. Non-seulement il isole les radicaux des combinaisons oxydées, mais même des sulfures, en passant lui-même, dans le premier cas, à l'état de cyanate, et, dans le second, à celui de sulfocyanure. Au moyen de ce réactif, il devient souvent possible d'isoler, dans un simple creuset de porcelaine, et avec la lampe à alcool, les métaux, et de les séparer parfaitement purs de plusieurs de leurs combinaisons; comme l'antimoine de l'acide antimonieux et du sulfure antimonique; le fer de ses oxydes, etc. La grande fusibilité du cyanure potassique facilite beaucoup cette action. En analyse, il nous est d'une utilité toute particulière pour extraire l'arsenic des arsénites, des arséniates, et surtout des sulfides d'arsenic. (Voyez § 97, d, 10.)

Pour le chalumeau, le cyanure potassique est aussi très-précieux en ce qu'il permet de réduire, avec la plus grande facilité, certaines substances qui, comme l'oxyde et le sulfure stanniques, ne se réduisent avec la soude que sous l'influence d'une chaleur extrêmement forte. Pour les essais au chalumeau, on se sert toujours du mélange de cyanure potassique et carbonate sodique, parce qu'il est moins fusible que le premier employé tout seul. Ce mélange, qui agit avec beaucoup plus d'énergie que la soude, offre encore l'avantage d'être facilement absorbé par les pores du charbon, et de laisser ainsi les globules métalliques parfaitement purs.

§ 84.

4. Borate sodique (borax). NaO, 2HO.

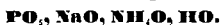
Examen. — La solution de borax du commerce ne doit pas se troubler par le carbonate potassique. Après avoir été aci-

dulée par l'acide nitrique, elle ne doit pas précipiter les solutions de baryte, non plus que celles d'argent. Si tous ces réactifs restent sans action sur elle, c'est que le borax est pur; dans le cas contraire, il faut le redissoudre et le faire cristalliser une seconde fois. On chauffe doucement les cristaux de borax pur dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'ils cessent de se boursoufler; on les broie et on les conserve pour l'usage.

Usage. — L'acide borique en fusion a une grande tendance à s'unir avec les oxydes métalliques; c'est pourquoi 1^o il s'unit directement aux oxydes; 2^o il chasse de leurs combinaisons les acides moins forts que lui; 3^o à cause de son affinité pour leurs oxydes, il aide l'oxydation à la flamme extérieure du chalumeau des combinaisons des métaux avec le soufre et les corps halogènes. Bien que les borates qui se forment alors soient déjà fusibles par eux-mêmes, ils le sont bien davantage en présence du borax; que celui-ci agisse tout simplement comme fondant, ou bien en formant des sels doubles. Le biborate sodique contenant de l'acide borique libre et du borate sodique, il présente réunies les deux conditions que nous avons vu plus haut être nécessaires pour opérer la dissolution et la fusion des oxydes, sulfures, métaux, etc.; on conçoit qu'il constitue un des réactifs les plus utiles pour le chalumeau. On emploie ordinairement comme support, pour ces essais-là, un fil de platine dont on fait rougir l'anneau qu'on plonge alors dans du borax pulvérisé, ensuite on le chauffe à la flamme extérieure où il doit former une belle perle incolore. Pendant qu'elle est encore chaude, ou après l'avoir humectée avec un peu d'eau, on dépose sur elle l'essai, qu'on y chauffe d'abord avec la lampe à esprit-devin, puis au chalumeau. Il faut observer soigneusement les phénomènes qui se passent alors; savoir: 1^o si le corps se fond en une perle limpide ou non; et, dans le premier cas, si elle conserve ou non sa transparence par le refroidissement; 2^o l'essai peut se colorer d'une manière spéciale; ce qui, pour le cobalt, par exemple, mène à une conclusion aussi prompte que certaine; 3^o, enfin, si les perles présentent les mêmes ca-

ractères à la flamme extérieure qu'à la flamme intérieure. Les actions comprises dans ce troisième groupe ne se manifestant que lorsqu'un corps passe d'un degré supérieur d'oxydation à un degré inférieur, ou à l'état métallique, elles peuvent caractériser avec précision certains métaux.

§ 85.

5. Phosphate sodico-ammonique. Sel de phosphore.

Préparation. — On dissout 6 parties de phosphate sodique et 4 de chlorure ammonique pur dans 2 parties d'eau chaude, et on laisse refroidir. On dégage les cristaux ainsi obtenus du chlorure sodique qui les salit en les faisant cristalliser une seconde fois; ensuite on les dessèche, on les pulvérise et on les conserve sous cette forme pour l'usage.

Usage. — Lorsqu'on chauffe le phosphate sodico-ammonique, l'ammoniaque s'en dégage avec l'eau. On obtient alors une combinaison dont la composition (acide libre et sel facilement fusible) se rapproche beaucoup de celle du borax. C'est à cette cause qu'il faut rapporter l'analogie frappante qui règne entre l'action du sel de phosphore et celle du borax; on le substitue souvent aussi à ce dernier, parce que les verres qu'il produit ont ordinairement beaucoup plus d'éclat que ceux du borax. C'est un bon fondant et dissolvant. Avec ce sel, on emploie aussi le fil de platine pour support, en ayant soin de ne pas lui faire l'oreille trop grande, parce que les perles s'en détacheraient. Du reste, on procède comme avec le borax.

§ 86.

6. Nitrate cobalteux. CoO, NO₃.

Préparation. — On fait un mélange intime de 2 parties de minéral de cobalt en poudre fine, 4 parties salpêtre, 4 partie soude effleurie, et 4 partie carbonate potassique desséché qu'on jette par portions dans un creuset porté au rouge, où on le

chauffe ensuite quelque temps, aussi fortement que possible, jusqu'à ce que le mélange soit en pleine fusion, ou du moins fortement agglutiné. Quand la masse est froide, on la pulvérise, on la fait bouillir avec l'eau, et on lave avec soin l'oxyde cobalteux impur ainsi obtenu; puis on le fait digérer à chaud avec du chlorure hydrique, jusqu'à dissolution complète. Cette solution est ordinairement vert foncé et un peu gélatineuse, parce qu'il s'en sépare de la silice. On évapore à sec, on humecte le résidu avec du chlorure hydrique, et on chauffe; on ajoute alors de l'eau, on fait bouillir un instant, on filtre et on ajoute à la liqueur filtrée, pendant qu'elle bout, du carbonate ammoniac, jusqu'à ce qu'elle cesse d'être acide. On précipite l'oxyde par le carbonate potassique, on lave ce précipité, puis on le dissout dans l'acide nitrique, on évapore à sec à une douce chaleur, et on dissout, pour l'usage, 4 parties du résidu dans 10 d'eau. Ainsi préparée, la solution cobalteuse contient du nickel, quand, ainsi que cela arrive presque toujours, le minerai de cobalt contient du nickel; mais cette impureté n'a pas grande influence sur les réactions qu'on cherche à obtenir avec la solution de cobalt.

Usage. — Lorsqu'on fait rougir l'oxyde cobalteux avec certains corps infusibles, il forme avec eux des combinaisons colorées qui servent à les faire connaître. Pour cette sorte d'essais, on fait rougir sur du charbon la matière à essayer, réduite en poudre, on dépose sur elle une gouttelette aussi petite que possible de la solution de cobalt, puis on chauffe au rouge une seconde fois. L'oxyde de zinc se colore alors en beau vert, l'alumine en bleu, et la magnésie en rose très-clair. La teinte que prend cette dernière est si peu intense que des commençants peuvent s'y méprendre facilement. Quand on humecte de l'acide silicique avec une solution de cobalt et qu'on le fait rougir, il se colore en bleu; ce qu'il ne faut pas perdre de vue, surtout lorsqu'on cherche à déceler l'alumine. La combinaison bleue de cette dernière est toutefois bien plus foncée et d'une teinte bien plus vive que celle de l'acide silicique.

CHAPITRE III.

ACTION DES DIFFÉRENTS CORPS SUR LES RÉACTIFS.

§ 87.

Nous avons déjà dit ailleurs que l'analyse qualitative a pour but, en général, de faire prendre aux parties constituantes inconnues d'un corps quelconque des formes dont les propriétés nous sont connues, et qui nous permettent de prononcer sur la nature de ses parties intégrantes. Il est clair que tous les corps connus pouvant se présenter à nous, ils doivent aussi être compris dans ces recherches. Les procédés employés sont d'autant plus parfaits, qu'ils conduisent avec plus de certitude à des résultats positifs ou négatifs. Mais comme il nous est inutile de questionner lorsque nous ne comprenons pas la réponse qu'on nous fait, de même aussi il nous est parfaitement inutile de faire des expériences chimiques, si nous ne savons pas expliquer les réactions qu'elles nous présentent et en tirer des conclusions. Nous rappellerons que les réactifs pouvant agir sur les différents corps, ou être sans action sur eux, les conclusions qu'on en tirera seront positives dans le premier cas, et négatives dans le second.

Avant donc que de commencer à faire des analyses, il faut absolument connaître les formes appartenant aux différents corps connus, ainsi que les principales combinaisons qu'ils sont susceptibles de former. Pour acquérir cette connaissance-là, il faut connaître et comprendre les conditions qui sont nécessaires à la production de nouvelles combinaisons, et surtout la manière de les faire naître. Ce chapitre ne doit donc pas seulement être étudié à fond, mais on doit encore répéter toutes les réactions qui y sont indiquées.

Pour étudier la manière d'agir des corps sur les réactifs, on prend ordinairement chacun des corps l'un après l'autre, et on ne passe au suivant que lorsqu'on connaît toutes ses réactions

les plus caractéristiques. Il sera plus utile au commencement de les étudier dans l'ordre que nous allons indiquer, parce qu'y trouvant réunis dans les mêmes groupes tous les corps qui ont entre eux le plus d'analogie, il saisira plus facilement toutes les ressemblances et différences qui existent entre eux.

A. ACTION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

§ 88.

PREMIER GROUPE.

Potasse, soude, ammoniaque.

Propriétés du groupe. — Les alcalis purs (caustiques), sulfurés ou carbonatés, sont très-solubles dans l'eau. En conséquence ils ne se précipitent pas l'un l'autre, qu'ils soient libres ou carbonatés, et ne sont jamais précipités par le sulfide hydrique. Les alcalis purs, carbonatés et sulfurés, en dissolution, ramènent au bleu le papier rouge de tournesol, et brunissent fortement le papier de curcuma.

Réactions particulières.

a. Potasse. KO.

1^o La potasse, son hydrate et ses sels ne sont pas volatils à la chaleur de nos lampes à alcool. La potasse et son hydrate sont déliquescents; le fluide huileux qu'ils constituent alors ne durcit point en absorbant l'acide carbonique de l'air.

2^o Presque tous les sels potassiques sont très-solubles dans l'eau; ils sont incolores quand leur acide n'est pas coloré. Les sels potassiques neutres des acides forts n'altèrent pas les couleurs végétales. Le carbonate potassique cristallise difficilement et tombe en déliquescence à l'air. Le sulfate potassique ne contient pas d'eau, et ne s'altère pas à l'air.

3^o Le *chloride platinique* produit, dans les solutions neutres et acides, des sels potassiques, un précipité cristallin, lourd, jaune, de chloro-platinate potassique, $KCl + PtCl_2$, qui se forme immédiatement dans les solutions concentrées; plus len-

tement et quelquefois seulement après un espace de temps assez long, dans celles qui sont étendues. Le chlorure hydrique libre facilite sa formation. Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Le chlorure platinique décèle en conséquence les moindres traces des sels de potasse lorsqu'ils sont dissous dans l'alcool. Pour rendre cette réaction aussi sensible que possible, il faut évaporer presque à sec au bain d'eau la solution aqueuse du sel potassique et du chlorure platinique; puis on verse sur le résidu de l'alcool, qui n'attaquant pas le chloro-platinate potassique, le laisse indissous. Il faut bien se garder de confondre le chloro-platinate potassique avec le chloro-platinate ammoniac, § 88, c.

4° L'acide tartrique produit, dans les solutions neutres ou alcalines, des sels potassiques (dans le dernier cas, il faut ajouter l'acide en quantité suffisante pour rendre la liqueur fortement acide), un précipité blanc, grenu, cristallin de bitartrate potassique, qui se forme de suite, dans les solutions concentrées, et seulement après quelque temps dans celles qui sont étendues; on facilite sa formation en agitant fortement la liqueur. Ce précipité, qui est peu soluble dans l'eau froide, se dissout en assez grande quantité dans celle qui est chaude, et totalement dans les alcalis et les acides libres. Lorsqu'on veut déceler, par l'acide tartrique, la présence de la potasse dans des liqueurs acides, il faut d'abord en saturer l'acide libre en le neutralisant par la soude pure ou carbonatée.

5° Lorsqu'on chauffe les sels potassiques sur un fil de platine, à l'extrémité de la flamme intérieure du chalumeau, la flamme, par suite de la réduction et de la réoxydation successive du potassium, se colore en violet. Cette réaction est presque imperceptible pour les phosphate et borate potassique. La présence de la soude l'empêche complètement.

6° Lorsqu'on dissout un sel potassique dans aussi peu d'eau que possible, qu'on ajoute au mélange de l'alcool et qu'on l'allume, il en colore la flamme en violet. La soude empêche tout à fait cette coloration.

b. Soude. NaO.

1^o La soude, son hydrate ainsi que ses sels, présentent, en général, les mêmes caractères que ceux de potasse. La liqueur née de la soude, lorsqu'elle tombe en déliquescence au contact de l'air, se solidifie aussitôt en absorbant son acide carbonique. Le carbonate sodique cristallise avec facilité; il s'effleurit rapidement à l'air, de même aussi que le sulfate sodique.

2^o L'*antimoniate potassique* produit, dans les solutions sodiques neutres ou alcalines, un précipité blanc, cristallin, d'antimoniate sodique NaO, SbO_3 . Quand ces solutions sont concentrées, le précipité se forme immédiatement; quand elles sont étendues, il ne se forme qu'après quelque temps; souvent qu'après longtemps. En secouant fortement la liqueur, on accélère sa formation. Quand, après avoir ajouté le réactif, on remue le mélange avec une baguette de verre de manière à toucher les parois du vase, toutes les places où elle aura frotté deviendront bientôt visibles, même si le mélange est assez fortement étendu, parce que le précipité viendra se déposer sur elles d'abord. La présence de sels neutres de potasse n'entrave en rien la formation du précipité. Cependant le carbonate potassique, suivant qu'il s'y trouve en plus ou moins grande quantité, l'empêche totalement ou seulement en partie. En conséquence, lorsqu'on veut chercher la soude dans une solution qui contient du carbonate potassique, il faut y ajouter d'abord de l'acide acétique ou du chlorure hydrique, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que faiblement alcaline. Les solutions acides devront d'abord être neutralisées par la potasse; sans cela elles décomposeraient le réactif, et il se formerait un précipité d'hydrate d'acide antimonique ou d'antimoniate potassique acide.

3^o Chauffés, sur un fil de platine, à la flamme intérieure du chalumeau, les sels sodiques la colorent en *jaune vif*, par suite de la réduction et de la réoxydation successive du sodium. Cette réaction est encore visible, lors même que la soude est mêlée avec une grande quantité de potasse.

4° Quand on traite les sels de soude, comme nous l'avons indiqué pour ceux de potasse (6), la flamme de l'alcool se colore fortement en beau *jaune*. Cette réaction n'est pas du tout empêchée par la présence de la potasse.

3° Le *chloride platinique* ne précipite pas les sels de soude; l'*acide tartrique* ne les précipite que lorsqu'ils sont *très-concentrés*. Le bitartrate sodique qui se forme dans ce dernier cas, après quelque temps, est en petites aiguilles ou colonnes impossibles à confondre avec le précipité granuleux et cristallin du bitartrate potassique.

c. Ammoniaque. NH_3 .

1° L'ammoniaque, qui est gazeuse à la température ordinaire, se présente à nous le plus souvent en dissolution dans l'eau, où on la reconnaît à son odeur excessivement pénétrante; il suffit de chauffer cette solution pour en chasser toute l'ammoniaque.

2° Tous les sels ammoniques se volatilisent lorsqu'on les chauffe, les uns sans se décomposer, les autres en se décomposant. La plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau. Leurs solutions sont incolores. Les sels neutres ammoniacaux à acides forts ne changent pas la couleur du tournesol.

3° Lorsqu'on broie des sels ammoniacaux avec de l'*hydrate calcique* et quelques gouttes d'eau, ou qu'on les dissout dans de la lessive de potasse caustique et qu'on chauffe, il s'opère un dégagement d'ammoniaque gazeuse reconnaissable à son odeur si piquante, à son action sur les papiers réactifs humides, et enfin à la formation d'un *nuage blanc* lorsqu'elle entre en contact avec le chlorure hydrique ou les acides nitrique ou acétique; ce qui se fait en approchant d'elle une baguette de verre trempée dans l'un de ces acides. Le nuage blanc qui se forme alors est dû à la production d'un sel ammoniacal solide. C'est avec le chlorure hydrique que cette réaction est le plus sensible; mais l'acide acétique vaut mieux, parce qu'il nous expose à moins de chances d'erreurs que lui.

4° *Le chlorure platinique* a sur les sels ammoniacaux la même action que sur ceux de potasse; le chloro-platinate ammonique qui se forme alors est d'une teinte un peu plus claire que celui de potasse; sa formule est : $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_2$.

5° *L'acide tartrique* détermine, dans les sels ammoniacaux, un précipité de bitartrate ammonique : T, NH_4O , HO, qui se forme dans les mêmes circonstances que celui de potasse; il est un peu moins insoluble que ce dernier.

Conclusions et observations. — Les sels potassiques et sodiques ne se volatilisent pas à une chaleur rouge ordinaire, tandis que ceux d'ammoniaque disparaissent alors en totalité. En conséquence, il est facile de séparer les deux premiers d'avec le troisième, en faisant rougir le mélange; le moyen le plus sûr de s'assurer de la présence de l'ammoniaque est de la déplacer par la chaux ou la potasse. Il est clair qu'on ne peut reconnaître la présence des sels de potasse qu'après avoir éloigné d'abord ceux d'ammoniaque, puisque tous les deux se conduisent d'une façon presque identique vis-à-vis du chlorure platinique et de l'acide tartrique. Une fois qu'on a éloigné les sels ammoniacaux, la présence de la potasse est facile à signaler au moyen des deux réactifs dont nous venons de parler.

La manière souvent la plus facile de reconnaître la potasse, dans ses deux sels peu solubles que nous venons d'apprendre à connaître, le chloro-platinate et le bitartrate potassique, consiste à les détruire en les portant au rouge; le premier donne alors la potasse sous forme de chlorure, et le second, de carbonate potassique.

Quant à la soude, nous avons joint l'antimoniate potassique aux caractères servant à la déceler, et qui n'étaient essentiellement jusqu'ici que la forme de ses cristaux, les propriétés de quelques-uns de ses sels et la couleur jaune qu'ils communiquent à la flamme du chalumeau et des lampes à esprit-de-vin. L'an-

timoniate potassique ne remplit avec précision la lacune existant jusqu'alors dans les caractères de la soude que lorsqu'on l'emploie, en tenant compte avec le plus grand soin des circonstances qui nous entourent. Outre les conditions à observer dans ce cas, et que nous avons signalées plus haut, il faut ne pas perdre de vue que la solution à essayer ne doit point contenir d'autres bases que la soude et la potasse, parce que les sels des oxydes, des métaux pesants, ceux des terres proprement dites, des terres alcalines, et enfin d'ammoniaque, sont aussi précipités par l'antimoniate potassique.

§ 89.

SECOND GROUPE.

Baryte, strontiane, chaux et magnésie.

Propriétés du groupe. — Les terres alcalines, caustiques ou sulfurées, sont solubles dans l'eau; la magnésie l'est très-peu. Ces solutions-là sont alcalines. La réaction alcaline de la magnésie n'est bien nette que lorsqu'on la porte sur du papier réactif préalablement humecté. Les carbonates et phosphates neutres des terres alcalines sont insolubles dans l'eau. Les sels des terres alcalines ne sont précipités, dans aucun cas, par le sulfide hydrique, mais bien par les carbonates et les phosphates alcalins. Cette action distingue nettement les oxydes du second groupe d'avec ceux du premier. Les terres alcalines et leurs sels sont fixes et incolores.

Réactions particulières.

a. Baryte. BaO.

4^o La baryte caustique se dissout assez facilement dans l'eau bouillante, et, en petite quantité, dans l'eau froide : elle se dissout facilement dans les acides nitrique et chlorure hydrique, lorsqu'ils sont étendus. L'hydrate barytique ne perd pas son eau au rouge.

2° La plupart des sels barytiques sont insolubles dans l'eau. Ceux qui s'y dissolvent n'ont pas d'action sur les couleurs végétales; tous, à l'exception du chlorure barytique, se décomposent au rouge. Les sels barytiques insolubles, à l'exception du sulfate, se dissolvent tous dans le chlorure hydrique. Le nitrate et le chlorure barytiques sont insolubles dans l'alcool, et ne tombent pas en déliquescence au contact de l'air.

3° *L'ammoniaque* ne précipite pas les solutions des sels de baryte. *La potasse*, lorsqu'elle ne contient pas de carbonate, ne les précipite que lorsqu'elles sont très-concentrées; l'eau redissout le volumineux précipité d'hydrate barytique, BaO, HO , qui se forme alors.

4° *Les carbonates alcalins* en précipitent du carbonate barytique, BaO, CO_2 , qui est blanc. La précipitation totale ne se fait qu'à l'aide de l'ébullition, lorsqu'on l'a opérée avec le carbonate ammonique, ou que la liqueur était acide. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas la précipitation de s'effectuer.

5° *L'acide sulfurique*, ainsi que tous les sulfates solubles, produit instantanément dans les solutions de baryte, même les plus étendues, un précipité blanc, en poudre fine, de sulfate barytique, BaO, SO_3 , insoluble dans les acides et les alcalis.

6° *Le fluosilicate hydrique* précipite des solutions de baryte, du fluosilicate barytique, $3 \text{Ba}, \text{Fl} + 2 \text{SiFl}_3$, incolore et cristallin, qui se dépose assez facilement. Il ne se forme qu'après quelque temps dans les solutions étendues; il est à peu près insoluble dans l'acide nitrique et dans le chlorure hydrique.

7° *Le phosphate sodique* produit, dans ses solutions neutres ou alcalines, un précipité blanc, soluble dans les acides de phosphate barytique, $\text{PO}_3, 2 \text{BaO}, \text{HO}$. Une addition d'ammoniaque n'augmente pas la masse du précipité et ne facilite pas sa formation.

8° *L'acide oxalique* ne forme que dans les solutions concentrées un précipité d'oxalate barytique, $\text{BaO}, \overline{\text{O}}$, blanc et soluble dans les acides. L'addition d'ammoniaque rend cette action

plus sensible; elle ne cesse de se manifester que dans les solutions très-étendues.

9° Chauffés avec de l'alcool, les sels barytiques communiquent à sa flamme une teinte jaunâtre peu caractéristique.

b. Strontiane. SrO.

4° La strontiane, son hydrate et ses sels ont des propriétés, en général, parfaitement analogues à celles des combinaisons barytiques correspondantes. L'hydrate strontique est moins soluble dans l'eau que celui de baryte. Le chlorure strontique est soluble dans l'alcool anhydre; et le nitrate strontique dans l'alcool hydraté; à l'air, ils ne tombent pas plus l'un que l'autre en déliquescence.

2° L'ammoniaque, la potasse, les alcalis carbonatés et le phosphate sodique ont sur les sels strontiques tout à fait la même action que sur les sels barytiques.

3° L'acide sulfurique et les sulfates précipitent de ses solutions du sulfate strontique, SrO, SO₃, sous forme de poudre blanche insoluble dans les acides et les alcalis. Le sulfate strontique étant beaucoup moins insoluble dans l'eau que celui de baryte, il ne se précipite des solutions étendues qu'après un certain temps, et ne se forme jamais qu'après quelques instants, même dans les solutions concentrées, lorsqu'on emploie la solution de gypse pour le former.

4° Le fluosilicate hydrique ne précipite pas les solutions de strontiane, même les plus concentrées.

5° L'acide oxalique forme dans les solutions assez étendues, après quelque temps, un précipité d'oxalate strontique SrO, O₂, sous forme de poudre fine et blanche. L'addition d'ammoniaque facilite la formation du précipité et en augmente la masse.

6° Lorsqu'on chauffe les sels strontiques solubles dans l'eau, ou l'alcool avec de l'esprit-de-vin aqueux, et qu'on l'allume, ils communiquent à sa flamme, lorsqu'on remue le mélange, une

belle et vive couleur *carmin*. Il ne faut pas confondre cette coloration de la flamme de l'alcool avec celle que lui communiquent les sels de chaux.

c. Chaux. CaO.

1° Les propriétés générales de la chaux, de son hydrate et de ses sels ont la plus grande analogie avec celles des combinaisons barytiques et strontiques correspondantes. L'hydrate calcique est bien moins soluble dans l'eau que ceux de baryte et de strontiane; il est encore moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. L'hydrate calcique perd son eau au rouge. Le chlorure et le nitrate calciques sont tous les deux solubles dans l'alcool absolu et déliquescents à l'air.

2° *L'ammoniaque, la potasse, les carbonates alcalins et le phosphate sodique* agissent sur les sels calciques absolument de même que sur ceux de baryte.

3° *L'acide sulfurique et le sulfate sodique* produisent dans les solutions très-concentrées de chaux un précipité de sulfate CaO, SO₃, qui se forme immédiatement; ce précipité soluble dans beaucoup d'eau l'est bien davantage encore dans les acides. Les solutions moins concentrées ne précipitent qu'après un certain temps; et celles qui sont étendues ne précipitent pas du tout. La solution de gypse ne les précipite naturellement pas, et une solution de sulfate potassique saturée à froid, puis mêlée avec un égal volume d'eau, ne les précipite pas non plus, ou du moins pas immédiatement. Quand les solutions de chaux sont trop étendues pour que l'acide sulfurique les précipite, une addition d'alcool fait naître à l'instant le précipité.

4° *Le fluosilicate hydrique* ne précipite pas les solutions de chaux.

5° *L'acide oxalique* produit dans les solutions neutres de chaux, même les plus étendues, un précipité blanc d'oxalate calcique CaO, O. Une addition d'ammoniaque facilite la formation du précipité et en augmente la masse.

L'oxalate calcique se dissout facilement dans les acides ni-

trique et chlorure hydrique ; il ne se dissout pas dans les acides acétique et oxalique.

6° Chauffés avec de l'alcool aqueux, les sels solubles de chaux communiquent à sa flamme une teinte *jaune-rougêâtre*, qu'il faut bien se garder de prendre pour celle de la strontiane.

d. Magnésic. MgO.

1° La magnésie et son hydrate constituent une poudre blanche beaucoup plus volumineuse que les combinaisons correspondantes des autres terres alcalines. L'une et l'autre, à peine solubles dans l'eau froide, le sont encore moins dans l'eau chaude. Au rouge, l'hydrate magnésique perd son eau.

2° Parmi les sels magnésiques, les uns sont solubles et les autres insolubles dans l'eau ; ceux qui s'y dissolvent lui communiquent une affreuse amertume ; lorsqu'ils sont neutres, ils n'altèrent pas les couleurs végétales. A l'exception du sulfate, tous les autres sels magnésiques se décomposent au rouge ; quelques-uns, déjà, par la simple évaporation de leur solution. Tous les sels magnésiques insolubles se dissolvent avec facilité dans le chlorure hydrique.

3° L'ammoniaque précipite des solutions, des sels neutres de magnésie, une partie de cette terre, sous forme d'une masse blanche, volumineuse d'hydrate magnésique, MgO, HO. L'autre partie de la magnésie, s'unissant au sel ammoniac produit par cette décomposition, passe à l'état de sel double, soluble dans l'eau et indécomposable par l'ammoniac. La tendance qu'ont les sels de magnésie à former des sels doubles avec ceux d'ammoniac fait que l'ammoniac ne peut pas précipiter les sels magnésiques des solutions dans lesquelles ils se trouvent en présence de sels ammoniacaux ; ou, ce qui revient au même, que l'ammoniac ne peut précipiter la magnésie d'une solution acide. C'est encore pour la même raison que le précipité formé par l'ammoniac, dans les sels magnésiques neutres, disparaît par l'addition d'un sel ammoniacal.

4° La potasse et la baryte caustiques précipitent des sels magnésiques

siques, de l'hydrate magnésique. Cette décomposition est beaucoup favorisée par l'ébullition. Les sels d'ammoniac redissolvent aussi ce précipité; voilà pourquoi on peut l'empêcher de se former en les versant dans la solution en quantité suffisante, avant d'y ajouter le précipitant. Si l'on fait bouillir alors la liqueur avec un excès de potasse, il est clair que le précipité se reformera, puisqu'on aura fait disparaître la cause qui tenait la magnésie en dissolution, c'est-à-dire le sel ammoniacal.

5° *Le carbonate potassique* produit dans les solutions neutres de magnésie un précipité blanc de carbonate magnésique basique $3(\text{MgO}, \text{CO}_2) + \text{MgO}, \text{HO}$. La quatrième partie de l'acide carbonique, du carbonate potassique décomposé, se portant sur une partie du carbonate déjà formé, le tient en dissolution à l'état de bicarbonate. Comme ce dernier perd par l'ébullition son excès d'acide carbonique, il est clair qu'en faisant bouillir la liqueur, non-seulement on accélère la formation du précipité, mais on en augmente beaucoup la masse. Les sels ammoniacaux empêchent aussi cette précipitation, et redissolvent le précipité une fois qu'il s'est formé.

6° *Le carbonate ammonique* ne précipite pas à froid les solutions de magnésie, et les précipite incomplètement à chaud. Les sels ammoniacaux empêchent totalement la formation de ce précipité.

7° *Le phosphate sodique* précipite des solutions de magnésie, lorsqu'elles ne sont pas trop étendues du phosphate magnésique $\text{PO}_5, 2\text{MgO}, \text{HO}$, sous forme de poudre blanche. On favorise beaucoup sa formation en faisant bouillir la liqueur. Si avant d'ajouter le phosphate sodique, ou après, on verse dans la liqueur de l'ammoniaque, il se forme, même dans les solutions très-étendues, un précipité blanc et cristallin de *phosphate basique ammonico-magnésique*, $\text{PO}_5, 2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}$. On accélère sa formation dans les solutions très-étendues, en les remuant fortement avec une baguette de verre. Quand la liqueur est étendue au point qu'il ne s'y forme plus de précipité, on voit, au bout de quelque temps, tous les endroits du vase qu'on a touchés en

remuant avec la baguette de verre, se colorer en blanc. Le chlorure ammonique, ainsi que les sels ammoniacaux en général, ne dissolvent pas le phosphate basique ammonico-magnésique; il est très-soluble, en échange, dans les acides, même dans l'acide acétique.

8° *L'oxalate ammonique* et non pas l'acide oxalique libre, produit un précipité blanc d'oxalate magnésique MgO, \bar{O} . Les sels ammoniacaux empêchent sa formation.

9° *Les acides sulfurique et fluosilicate hydrique* ne précipitent pas les sels de magnésie.

10° Quand on humecte de la magnésie, ou l'un de ses sels, avec une solution de cobalt, et qu'on chauffe longtemps et fortement le mélange au chalumeau sur un charbon, il se colore en *rose clair pâle*, qui se manifeste surtout après le refroidissement, mais qui n'est jamais fort intense.

Conclusions et observations. -- Le peu de solubilité de l'hydrate magnésique, la grande solubilité de son sulfate et la tendance des sels magnésiques à former des sels doubles avec l'ammoniaque, sont trois points principaux qui distinguent nettement la magnésie de toutes les autres terres alcalines. Pour déceler la magnésie dans une solution, il faut en éloigner d'abord la baryte, la strontiane et la chaux, si elles s'y trouvent. On y parvient en faisant bouillir la liqueur avec du carbonate ammonique, après y avoir ajouté du sel ammoniac, ou bien avec du sulfate potassique et de l'oxalate ammonique, sans oublier l'addition de sel ammoniac. Pour signaler la présence de la magnésie, on se sert alors toujours de la réaction produite par l'emploi simultané du phosphate sodique et de l'ammoniaque.

La baryte est toujours facile à découvrir à cause des précipités que déterminent immédiatement dans ses sels la solution de gypse et le fluosilicate hydrique.

La strontiane n'est facile à reconnaître par la solution de gypse que lorsqu'elle n'est pas mêlée avec de la baryte. Toutes les fois que ces deux terres se trouvent ensemble dans une même solution, il faut en éloigner d'abord la baryte; pour cela, on transforme les deux terres en chlorures, qu'on dessèche et traite par l'alcool absolu, qui dissout le chlorure de strontium sans toucher à celui de baryum. Lorsqu'on veut déceler les sels de strontiane par la flamme de l'alcool, il faut faire la plus grande attention de ne pas confondre la coloration qui lui est propre avec celle que produisent les sels de chaux.

On se sert toujours de l'acide oxalique pour manifester la présence des sels de chaux. Avant de l'employer, il faut éloigner d'abord la baryte et la strontiane par le sulfate potassique, parce que ces deux bases sont précipitées par l'acide oxalique, comme la chaux, mais moins complètement qu'elle. En précipitant la baryte et la strontiane par le sulfate potassique, on précipite souvent avec elles quelque peu de chaux; ce qui est sans inconvénient, puisqu'il reste toujours assez de cette base en dissolution pour qu'on puisse reconnaître sa présence avec certitude par l'acide oxalique. La meilleure manière de déceler les terres alcalines dans leurs phosphates consiste à décomposer ces sels par le chlorure ferrique à l'aide d'une addition d'acétate potassique. (Voyez § 404, a. 8.) On reconnaît ces bases dans leurs oxalates en portant au rouge ces sels, ce qui les change en carbonates. Pour indiquer la présence de la baryte et de la strontiane dans les sulfates de ces bases, il faut les désagréger par les carbonates alcalins, ainsi que nous le dirons au § 400.

§ 90.

TROISIÈME GROUPE.

Oxydes aluminique et chromique.

Propriétés du groupe. — L'alumine et l'oxyde de chrome, purs ou hydratés, sont tous les deux insolubles dans l'eau. Ils ne forment pas de sels neutres avec l'acide carbonique. Leurs sulfures ne se forment pas par la voie humide; aussi le sulfide hydrique ne les précipite-t-il pas de leurs solutions, dont le sulfhydrate ammoniac les sépare à l'état d'oxydes hydratés. Cette action du sulfhydrate ammoniac distingue suffisamment les oxydes du troisième groupe d'avec les précédents.

*Réactions particulières.**a. Alumine. Al_2O_3 .*

1° L'alumine et son hydrate sont incolores et fixes. L'alumine, portée au rouge ou cristallisée, se dissout lentement et très-difficilement dans les acides qui dissolvent facilement son hydrate amorphe. Après avoir été chauffée au rouge avec des alcalis, l'alumine se dissout facilement dans les acides.

2° Les sels aluminiques sont incolores par eux-mêmes; la plupart d'entre eux ne sont pas volatils: les uns sont solubles, les autres insolubles. Les sels solubles ont une saveur douceâtre et astringente, ils rougissent le tournesol et perdent leur acide au rouge. Les sels insolubles, à l'exception de quelques-uns qu'on trouve dans la nature, se dissolvent dans le chlorure hydrique. Ceux des sels qui sont insolubles dans le chlorure hydrique s'y dissolvent après qu'on les a portés au rouge avec du carbonate de soude.

3° La potasse forme dans les solutions d'alumine un volumineux précipité d'hydrate aluminique $Al_2O_3, 3 HO$, retenant de la potasse, et souvent aussi un sel basique; il se redissout en entier et facilement dans un excès du précipitant, d'avec lequel

on le sépare à froid, mais plus complètement à chaud par une addition de chlorure ammonique (*comparez* § 23). La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas l'alumine d'être précipitée par la potasse.

4° *L'ammoniaque* produit de même un précipité d'hydrate aluminique retenant de l'ammoniaque et un sel basique. Il peut aussi être redissous par un grand excès du précipitant, lorsque la solution ne contient pas des sels ammoniques; mais cette solution, qui ne s'opère jamais facilement, devient d'autant plus difficile que la liqueur contient plus de sels ammoniacaux. Cette manière d'agir explique pourquoi l'hydrate aluminique est précipité en totalité de sa solution dans la potasse par un excès de chlorure ammonique.

5° Lorsqu'on fait rougir au chalumeau de l'alumine ou une de ses combinaisons, qu'on porte alors sur elle un peu d'une solution de *nitrate cobalteux*, et qu'on fait rougir de nouveau, on obtient un mélange infusible de ces deux oxydes, coloré *en beau bleu de ciel foncé*. Cette couleur n'est bien sensible qu'après le refroidissement, et paraît *violette* à la flamme des bougies.

b. Oxyde chromique. Cr_2O_3 .

1° L'oxyde chromique se présente sous forme de poudre verte, et son hydrate sous forme de poudre gris verdâtre tirant davantage sur le bleu. L'oxyde chromique existe sous deux modifications, dont l'une se dissout, quoique lentement, dans les acides étendus, qui n'attaquent point du tout l'autre de ces modifications. Sous cette dernière forme, il se dissout, quoique lentement, dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. La variété soluble, lorsqu'on la chauffe fortement, entre en vive incandescence, et passe à l'état de modification insoluble. L'hydrate d'oxyde chromique se dissout avec facilité dans les acides.

2° On retrouve dans les sels ces deux modifications de l'oxyde: ceux qui correspondent à la modification insoluble sont violet clair, insolubles dans l'eau et les acides, tandis que ceux qui

correspondent à la modification soluble sont verts; ils sont, les uns solubles, les autres insolubles dans l'eau; tous, sans exception, se dissolvent dans le chlorure hydrique. Beaucoup des sels verts passent, lorsqu'on les chauffe, à la modification insoluble, en prenant une teinte violette. Fondus avec de la soude, ces sels repassent à la modification soluble. Les solutions des sels chromiques possèdent, même lorsqu'elles sont fortement étendues, une teinte caractéristique vert noirâtre, rouge par transmission. Les solutions de quelques sels doubles, tels que l'alun de chrome, sont violet noirâtre. Les sels chromiques solubles rougissent le tournesol; ceux qui sont à acide volatil se décomposent au rouge.

3° *La potasse* produit dans les solutions de ces sels un précipité vert bleuâtre d'hydrate d'oxyde chromique $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{HO}$, qui se dissout facilement et complètement dans un excès du précipitant qu'il colore en vert émeraude. Cette solution, bouillie pendant longtemps, abandonne l'oxyde, qui s'en sépare de nouveau en totalité et en laissant la liqueur tout à fait incolore. Lorsqu'on verse dans cette solution du chlorure ammoniacal, et qu'on la chauffe, on en précipite de même tout l'oxyde chromique.

4° *L'ammoniaque* produit le même précipité d'hydrate chromique, qui, peu soluble à froid, dans un excès du précipitant, s'en sépare en totalité lorsqu'on chauffe ensuite la solution.

5° Lorsqu'on fond de l'oxyde chromique, ou quelque-une de ses combinaisons, avec du *salpêtre* et un peu de carbonate sodique, on obtient toujours du chromate alcalin provenant de l'action de l'oxygène, du nitrate décomposé; l'oxyde chromique passe par là à l'état d'acide, qui s'unit tant avec la potasse du salpêtre décomposé qu'avec la soude, en présence de laquelle il se trouve. (*Voyez les réactions de l'acide chromique, § 99. b.*)

6° *Le sel de phosphore* dissout l'oxyde chromique et ses sels, avec lesquels il forme, tant à la flamme d'oxydation qu'à celle de réduction, des perles d'un vert jaunâtre clair, passant par le

refroidissement, au *vert émeraude*. Le borax agit d'une manière analogue.

Conclusions et observations. — La solubilité des hydrates, des oxydes chromique et aluminique dans la potasse caustique, et leur précipitation de cette solution par le chlorure ammonique les sépare nettement d'avec les oxydes des autres groupes, et peut servir à faire reconnaître l'alumine dans tous les corps qui ne contiennent pas d'oxyde chromique. Quand cet oxyde s'y trouve, ce qu'annonce souvent déjà la couleur de la solution, et toujours l'action du sel de phosphore, il faut l'en écarter avant que de séparer l'alumine. On y parvient en faisant fondre le mélange avec du salpêtre. La précipitation de l'oxyde chromique par l'ébullition de sa solution dans la potasse, bien que suffisamment marquée quand on prolonge l'ébullition assez longtemps, n'en donne pas moins lieu à de fréquentes erreurs. Il est important enfin de ne pas omettre que les alcalis ne produisent pas de précipité dans les solutions d'alumine et d'oxyde chromique, lorsqu'elles contiennent des substances organiques fixes, telles que du sucre, de l'acide tartrique, etc.

§ 91.

QUATRIÈME GROUPE.

Oxydes zincique, manganoux, nickeleux, cobalteux, ferreux et ferrique.

Propriétés du groupe. — Les sulfures correspondant aux oxydes que nous venons d'énumérer sont plus ou moins solubles dans les acides étendus, mais ils sont insolubles dans les alcalis et les sulfures alcalins. En conséquence, les solutions des sels de ces oxydes ne sont pas précipitées par le sulfide hydrique lorsqu'elles contiennent un acide libre, elles le sont incomplètement, ou pas du tout, lorsqu'elles sont neutres; et

totale­ment lorsqu'elles sont alcalines, ou qu'on se sert pour les précipiter d'un sulfure alcalin au lieu de sulfide hydrique.

Réactions particulières.

a. Oxyde zincique. ZnO.

1° L'oxyde zincique et son hydrate sont des poudres blanches que dissolvent facilement les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique. Lorsqu'on le chauffe, l'oxyde zincique devient jaune citron et repasse au blanc en se refroidissant.

2° Les sels zinciques sont incolores. Les sels neutres solubles rougissent le papier de tournesol, et se décomposent facilement lorsqu'on les chauffe, à l'exception du sulfate qui supporte une faible chaleur rouge.

3° *Le sulfide hydrique* précipite des sels neutres, une partie du zinc, sous forme de sulfure blanc ZnS. Il ne précipite pas les solutions acides lorsque l'acide libre est un des acides forts.

4° *Le sulfure ammonique* précipite des solutions neutres, comme le sulfide hydrique, des solutions alcalines, tout le zinc sous forme de sulfure qui est blanc. Il ne se dissout pas dans un excès du précipitant, non plus que dans la potasse ou l'ammoniaque; le chlorure hydrique le dissout facilement, de même que l'acide nitrique et l'acide sulfurique étendu.

5° *La potasse et l'ammoniaque* précipitent des solutions de zinc, de l'hydrate zincique ZnO, HO, sous forme d'une masse blanche et gélatineuse, qui se redissout facilement et complètement dans un excès de précipitant.

6° *Le carbonate potassique* produit un précipité de carbonate basique de zinc $3(\text{ZnO}, \text{HO}) + (2\text{ZnO}, \text{CO}_2)$, insoluble dans un excès du précipitant. Les sels ammoniacaux en empêchent la formation et le dissolvent lorsqu'il est formé, en produisant des sels doubles à base d'oxydes zincique et ammonique.

7° *Le carbonate ammonique* produit le même effet que le carbonate potassique; mais, ajouté en excès, il redissout le précipité qu'il avait formé.

8° L'oxyde zincique, ou un de ses sels mêlé avec *du carbonate sodique*, et exposé à *la flamme de réduction*, couvre le charbon d'un sublimé d'oxyde zincique jaune, tant qu'il est chaud, et qui devient blanc par refroidissement. Ceci provient de ce que le zinc se volatilise, au moment où il vient de se réduire, il se réoxyde en passant au travers de la flamme extérieure.

9° Quand on humecte l'oxyde zincique, ou un de ses sels, avec *la solution cobalteuse*, et qu'on chauffe au chalumeau, on obtient un mélange d'oxydes zincique et cobalteux coloré en vert.

b. Oxyde manganoux. MnO.

1° L'oxyde manganoux est gris verdâtre; son hydrate est blanc. Tous les deux absorbent l'oxygène de l'air et deviennent bruns, parce que le protoxyde passe à l'état d'oxyde. Ils se dissolvent facilement dans les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique.

2° Les sels manganoux sont incolores, ou rose pâle. Les uns sont solubles, les autres ne le sont pas. A l'exception du sulfate, tous les sels solubles se décomposent au rouge. Leurs solutions n'exercent aucune action sur les couleurs végétales.

3° *Le sulfide hydrique* ne précipite pas les solutions acides des sels manganoux, et ne précipite que très-incomplètement leurs solutions neutres.

4° *Le sulfure ammonique* précipite le manganèse de toutes ses solutions neutres, comme le sulfide hydrique le précipite de ses solutions basiques, sous forme de sulfure manganoux MnS , rose clair, passant au brun foncé à l'air; insoluble dans le sulfure ammonique et les alcalis; facilement soluble dans les acides nitrique et chlorure hydrique.

5° *La potasse et l'ammoniaque* y produisent des précipités blanchâtres d'hydrate manganoux MnO, HO , qui, au contact de l'air, passe rapidement au brun, et enfin au brun noir foncé, parce qu'en absorbant l'oxygène de l'air, l'hydrate de protoxyde passe à l'état d'hydrate d'oxyde. L'ammoniaque, ainsi que le

carbonate ammonique, ne dissolvent pas ce précipité; mais le sel ammoniac empêche totalement cette précipitation par l'ammoniaque, et en partie celle par la potasse. Le sel ammoniac ne redissout ce précipité que lorsque le manganèse n'a pas encore passé à un degré supérieur d'oxydation; et cela à cause de la tendance qu'ont les sels manganoux à produire des sels doubles avec les sels ammoniacaux. Les solutions d'abord incolores de ces sels doubles brunissent à l'air et déposent de l'hydrate d'oxyde manganique brun foncé; Mn_2O_3 , H_2O .

6° Quand on mêle une combinaison quelconque de manganèse avec de la soude, et qu'on la fond sur du platine à la flamme extérieure du chalumeau, il se forme du manganate de soude NaO , MnO_3 , qui est vert tant que l'essai est chaud, et qui, en se refroidissant, se trouble et passe au bleu verdâtre. A l'aide de cette réaction, il devient possible de découvrir les traces les plus faibles de manganèse; on en augmente encore la sensibilité en ajoutant à la soude quelque peu de salpêtre.

7° Le borax et le sel de phosphore dissolvent à la flamme extérieure les combinaisons du manganèse avec lesquelles ils forment des perles limpides d'un violet rouge, qui, par le refroidissement, passe au rouge améthyste; elles perdent leur couleur à la flamme intérieure, qui les réduit et ramène le manganèse à l'état de protoxyde. Quand le verre de borax contient beaucoup d'oxyde de manganèse, il paraît noir; tandis que le verre de phosphore ne perd jamais sa transparence: ce dernier se décolore aussi beaucoup plus promptement que le premier à la flamme intérieure du chalumeau.

c. Oxyde nickeleux. NiO .

1° L'oxyde nickeleux se présente sous forme de poudre grise, et son hydrate sous celle de poudre verte. Tous les deux sont inaltérables à l'air; ils se dissolvent avec facilité dans les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique.

2° La plupart des sels nickeleux sont jaunes quand ils sont

anhydres, et verts lorsqu'ils sont hydratés. Les sels neutres solubles rougissent le papier de tournesol et se décomposent au rouge.

3° *Le sulfide hydrique* ne précipite pas les solutions acides de nickel, et ne précipite que très-incomplètement, ou pas du tout, celles qui sont neutres.

4° *Le sulfure ammonique* produit, dans les solutions neutres et le sulfide hydrique, dans les solutions alcalines, un précipité noir de sulfure nickелеux NiS , qui, n'étant pas tout à fait insoluble dans le sulfure ammonique, teint toujours en brun la liqueur dans laquelle il se forme. Le chlorure hydrique dissout très-difficilement le sulfure nickелеux, qui se dissout facilement dans l'eau régale.

5° *La potasse* produit un précipité vert clair, insoluble dans la potasse, inaltérable à l'air, qui est de l'hydrate d'oxyde nickелеux NiO , HO . Le carbonate ammonique le dissout en produisant une solution bleu verdâtre, d'où la potasse le précipite toujours sous forme d'hydrate d'oxyde.

6° *L'ammoniaque* précipite également de l'hydrate d'oxyde, facilement redissous par un excès du précipitant avec lequel il forme une liqueur bleue, due à la naissance d'un sel double de nickel et d'ammoniaque. La potasse précipite de cette solution de l'hydrate d'oxyde nickелеux. L'ammoniaque ne précipite pas les solutions contenant des sels ammoniacaux, ou un acide libre.

7° *Le cyanure potassique* produit un précipité vert jaunâtre de cyanure nickелеux NiCy , qui se dissout facilement dans un excès du précipitant avec lequel il produit une solution jaune brun, contenant du cyano-nickelite potassique $\text{NiCy} + \text{KCy}$. Les acides sulfurique et chlorure hydrique, en décomposant le cyanure potassique, précipitent de cette solution du cyanure nickелеux, très-peu soluble à froid, dans un excès de ces acides.

8° *Le borax et le sel de phosphore* dissolvent à la flamme extérieure du chalumeau les combinaisons de nickel, avec lesquelles

ils forment un verre limpide, *jaune foncé*, tirant sur le rouge brun, qui, par le refroidissement, s'éclaircit et devient presque incolore. Une addition de nitrate ou carbonate potassiques fait passer cette couleur au *bleu* ou *pourpre foncé*. A la flamme intérieure, le verre de phosphore ne change pas ; celui de borax devient gris et trouble, parce qu'il contient du nickel réduit.

d. Oxyde cobalteux. CoO .

1^o L'oxyde cobalteux constitue une poudre grise, et son hydrate une poudre rose pâle. Tous les deux se dissolvent facilement dans les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique.

2^o Les sels cobalteux anhydres sont bleus ; hydratés, ils possèdent une teinte rouge clair, toute spéciale, que leur solution conserve même lorsqu'elle est assez fortement étendue. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol et se décomposent au rouge.

3^o Le sulfure hydrique ne précipite pas les solutions acides de cobalt ; il précipite très-incomplètement en noir celles qui sont neutres, lorsque l'acide du sel est un acide faible.

4^o Le sulfure ammonique précipite des solutions neutres, comme le sulfure hydrique des solutions alcalines, tout le cobalt, sous forme de sulfure noir CoS , insoluble dans le sulfure ammonique et les alcalis, peu soluble dans le chlorure hydrique, et très-soluble dans l'eau régale.

5^o La potasse produit, dans les solutions de cobalt, des précipités de sels cobalteux basiques, qui, au contact de l'air, passent au vert, en absorbant de l'oxygène ; lorsqu'on les fait bouillir, ils se changent en hydrate cobalteux rose pâle, dont la teinte est presque toujours salie par l'oxyde qui se forme en même temps : ces hydrates sont insolubles dans la potasse. En échange, le carbonate ammonique neutre les redissout complètement, en se colorant en rouge violet foncé : cette solution n'est que très-légèrement, ou pas du tout, précipitée par la potasse.

6^o L'ammoniaque produit, comme la potasse, un précipité

soluble dans un excès du précipitant, avec lequel il donne naissance à une solution brun rougeâtre, dans laquelle la potasse ne produit qu'un très-léger précipité, ou point du tout. L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans les solutions contenant des sels ammoniacaux, ou un acide libre.

7° Lorsqu'on verse du *cyanure potassique* dans une solution de cobalt acidulée, avec un peu de chlorure hydrique, il y produit un précipité blanc brunâtre de cyanure cobalteux (CoCy), soluble, à chaud, dans un excès du précipitant, en présence du cyanure hydrique libre, avec lequel il produit du *cyano-cobaltate potassique* $\text{Cy}_6\text{Co}_2 + 3\text{K} = 2\text{CoCy} + 3\text{K}$, soluble. Les acides ne précipitent pas la solution de ce sel.

8° *Le borax* dissout les combinaisons du cobalt avec lesquelles il produit, tant à la flamme extérieure qu'à la flamme intérieure du chalumeau, un verre limpide du plus beau bleu, qui paraît presque noir lorsqu'on emploie trop de cobalt. Cette réaction est aussi caractéristique que sensible. L'action du sel de phosphore est la même; mais elle n'est pas aussi sensible.

e. Oxyde ferreux. FeO .

1° L'oxyde ferreux est une poudre noire, son hydrate une poudre blanche, qui, lorsqu'elle est humide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et passe au gris vert, puis au rouge brun. Tous les deux se dissolvent facilement dans les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique.

2° Les sels ferreux possèdent une couleur verdâtre. Leurs solutions ne sont colorées que lorsqu'elles sont tout à fait concentrées. Exposées à l'air, elles en attirent l'oxygène, et se transforment en solutions de sels ferroso-ferriques. Les sels ferreux, neutres, solubles rougissent le tournesol et se décomposent au rouge.

3° *Le sulfide hydrique* ne précipite pas leurs solutions acides, il précipite très-incomplètement en noir les solutions des sels neutres à acides faibles.

4° *Le sulfure ammonique* précipite des solutions neutres; et

le sulfide hydrique des solutions alcalines; tout le fer, sous forme de sulfure noir FeS , insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, très-soluble dans l'acide nitrique et le chlorure hydrique.

5° *La potasse et l'ammoniaque* produisent un précipité d'hydrate d'oxyde ferreux FeO , HO , presque blanc au premier moment, qui, en absorbant l'oxygène de l'air, passe rapidement au vert sale, puis au rouge brun. Les sels ammoniacaux empêchent, en partie, la précipitation par la potasse, et totalement celle par l'ammoniaque. Lorsque ces solutions ferreuses, alcalines, obtenues à l'aide des sels ammoniacaux, sont exposées au contact de l'air, il s'en sépare de l'hydrate d'oxyde ferrique.

6° *Le cyanure ferroso-potassique* produit dans les solutions d'oxyde ferreux un précipité blanc bleuâtre de cyano-ferrite ferroso-potassique $= (2\text{Cfy} + \text{K} + 3\text{Fe})$, qui passe rapidement au bleu, en absorbant l'oxygène de l'air; il change alors de nature: sur 3 équivalents de précipité, on obtient, par la séparation de tout le potassium, et de 4 équivalent de fer qui s'oxydent, 2 équivalents de bleu de Prusse $= (3\text{Cfy} + 2\text{Fe}_2)$. L'acide nitrique ou le chlore produisent à l'instant cette réaction.

7° *Le cyanure ferrico-potassique* y produit un magnifique précipité bleu de cyano-ferrate ferreux, qui ne diffère point, par sa couleur, du bleu de Prusse ordinaire. Insoluble dans le chlorure hydrique, il est facilement décomposé par la potasse. Quand la solution de fer est excessivement étendue, ce réactif ne fait plus que la colorer en bleu foncé verdâtre.

8° *Le sulfocyanure potassique* n'opère absolument aucune espèce de changement dans les solutions d'oxyde ferreux qui ne contiennent pas d'oxyde ferrique.

9° *Le borax* dissout à la flamme d'oxydation les composés ferreux, et produit avec eux un verre rouge foncé, qui, chauffé à la flamme intérieure, prend une teinte vert bouteille, parce qu'alors le fer se réduit et repasse en partie à l'état de protoxyde. L'une et l'autre de ces colorations disparaissent en partie, ou totalement, par le refroidissement. Le sel de phosphore agit d'une

manière analogue, et perd sa teinte encore plus promptement par le refroidissement.

f. Oxyde ferrique. Fe₂O₃.

1° L'oxyde ferrique est une poudre d'un rouge brun, plus ou moins foncé; son hydrate possède une teinte un peu plus claire. Tous les deux se dissolvent dans les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique. L'hydrate s'y dissout facilement, l'oxyde plus difficilement, surtout après avoir été porté au rouge.

2° Les sels ferriques sont d'un jaune rougeâtre, plus ou moins foncé, que leurs solutions conservent même lorsqu'elles sont passablement étendues. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol, et se décomposent lorsqu'on les chauffe.

3° Le sulfide hydrique produit, dans ses solutions neutres et acides, un trouble blanc laiteux, dû à une précipitation de soufre, venant de ce qu'en présence l'un de l'autre le sulfide hydrique et l'oxyde ferrique se décomposent réciproquement. Le sulfide hydrique abandonne son soufre, parce que son hydrogène s'unit à un tiers de l'oxygène de l'oxyde ferrique, pour produire de l'eau, en le ramenant à l'état d'oxyde ferreux.

4° Le sulfure ammonique précipite des solutions neutres, et le sulfide hydrique des solutions alcalines tout le fer sous forme de sulfure noir FeS, parce que la précipitation est précédée par la réduction de l'oxyde.

5° La potasse et l'ammoniaque produisent un précipité volumineux, rouge brun, d'hydrate d'oxyde ferrique, insoluble dans un excès du précipitant, ainsi que dans les sels ammoniacaux.

6° Le cyanure ferroso-potassique produit, même dans les solutions très-étendues, un magnifique précipité de bleu de Prusse, $3 \text{Cf}y + 2 \text{Fe}_2$, insoluble dans le chlorure hydrique, et décomposé facilement par la potasse, qui en sépare de l'oxyde ferrique.

7° *Le cyanure ferrico-potassique* ne fait que foncer un peu la teinte rouge brun de ces solutions, sans les précipiter.

8° *Le sulfocyanure potassique* produit dans les solutions neutres, ou acides, des sels ferriques, une coloration rouge sang, très-intense, due à la formation d'un sulfocyanure ferrique soluble. A l'aide de ce réactif, on peut découvrir la présence de cet oxyde dans des solutions assez étendues pour être insensibles à tous les autres réactifs. La meilleure manière de saisir la couleur produite par cette combinaison, consiste à regarder de haut en bas dans le tube d'essai, en le tenant sur une feuille de papier blanc.

5° *Au chalumeau*, les sels ferriques se comportent absolument de même que les sels ferreux.

Conclusion et observations. — De tous les oxydes compris dans le quatrième groupe, celui de zinc est le seul qui soit soluble dans la potasse. Il se sépare nettement de tous les oxydes de ce groupe par cette réaction qui le rapproche de ceux du troisième, dont il se distingue en ce qu'il est précipité de ses solutions alcalines par le sulfide hydrique; ce qui n'arrive pas aux oxydes chromique et aluminique.

L'oxyde manganeux, l'oxyde nickeleux, ainsi que les oxydes cobalteux et ferreux, forment avec les sels ammoniacaux des sels doubles, dont les oxydes métalliques ne peuvent être précipités par l'ammoniaque libre. L'oxyde ferrique est seul précipité en totalité par l'ammoniaque, même en présence des sels ammoniacaux, absolument de même que les oxydes du troisième groupe. On voit donc que cette réaction fournit un moyen de séparer le manganèse, le nickel et le cobalt d'avec l'oxyde ferrique, ainsi que d'avec les oxydes chromique et aluminique. En conséquence, pour séparer d'avec ces métaux l'oxyde ferreux, il faut le transformer d'abord en peroxyde; ce qu'on fait facilement en chauffant avec de l'acide nitrique la solution où il se trouve.

L'oxyde ferrique se distingue des oxydes chromique et aluminique, parce qu'il est insoluble dans la potasse, et de l'oxyde ferreux par le cyanure ferroso-potassique et le sulfocyanure potassique.

Les hydrates d'oxydes nickeleux et cobalteux se dissolvent dans le carbonate ammonique, qui ne dissout pas l'hydrate d'oxyde manganeux; ce qui nous fournit un bon moyen pour séparer ce dernier d'avec les deux premiers. On reconnaît facilement l'hydrate blanc d'oxyde manganeux à ce qu'il brunit à l'air, ainsi que par la manière dont il se conduit au chalumeau, surtout avec la soude.

Les cyanures de nickel et de cobalt sont solubles dans le cyanure potassique. Une addition d'acide précipite de cette liqueur tout le cyanure nickeleux, tandis que le cyanure cobalteux reste en dissolution. La formation d'un précipité, par l'addition du chlorure hydrique dans une liqueur contenant ces deux cyanures, permet de conclure toujours la présence du nickel. La nature du précipité qui se forme alors nous importe fort peu : ce peut être du cyanure nickeleux, ou du cyanocobaltate nickeleux. Ce que nous devons bien retenir est que le chlorure hydrique ne produit *jamaïs* de précipité dans une solution semblable, quand elle ne contient que du cobalt, parce qu'il ne décompose pas le cyano-cobaltate potassique. Pour bien nous expliquer la composition des précipités qui se forment dans le cas précédent, et nous rendre un compte exact de la manière dont ils prennent naissance, nous avons à considérer trois cas particuliers, différant entre eux par les quantités de nickel et de cobalt qui se trouvent en présence, savoir :

$$1^{\circ} \text{ Ni : Co} = 3 \text{ eq} : 2 \text{ eq.}$$

$$2^{\circ} \text{ Ni : Co} = 3 \text{ eq} : 2 \text{ eq} + x$$

$$3^{\circ} \text{ Ni : Co} = 3 \text{ eq} + x : 2 \text{ eq.}$$

Dans le premier cas, nous avons dans la solution, 1 équivalent de cyano-cobaltate potassique $\text{Cy}_6, \text{Co}_2 + 3 \text{ K}$, et 3 équivalents

de cyano-nickelite potassique $Cy_3, Ni_3 + Cy_3 K_3$; en y versant du chlorure hydrique en excès, on obtient, par la décomposition du cyano-nickelite potassique dont le cyanure nickeleux se sublimé au cyanure potassique du cyano-cobaltate potassique, un précipité vert sale de cyano-cobaltate nickeleux ($Cy_3 Co_3 + 3 Ni$) renfermant tout le nickel et tout le cobalt du mélange. Il se forme en même temps du chlorure potassique et du cyanure hydrique.

Dans le second cas, nous avons encore un précipité de cyano-cobaltate nickeleux, qui contient tout le nickel existant dans la solution; mais pas tout le cobalt, parce que l'excès de cyano-cobaltate potassique qui s'y trouve n'est pas décomposé.

Dans le troisième cas, enfin, le précipité de cyano-cobaltate nickeleux qui se forme contient tout le cobalt et une portion seulement du nickel, dont le reste se précipite en même temps sous forme de cyanure nickeleux insoluble. Le premier a pris naissance dans les mêmes conditions que le n° 4; quant au cyanure nickeleux, il provient de ce que le chlorure hydrique a décomposé l'excès de cyano-nickelite potassique. Ces trois exemples prouvent clairement que pour qu'il se forme dans les circonstances indiquées un précipité, il faut que les solutions contiennent du nickel, et que du moment qu'un précipité paraît, on ne peut plus avoir le moindre doute sur la présence de ce métal.

Comme on peut toujours découvrir le cobalt, d'une manière aussi facile que sûre, par les caractères si tranchés qu'il présente du chalumeau, il serait inutile de nous occuper davantage de ces deux métaux, si nous ne voulions simplement que déceler leur présence; mais comme il faut souvent en venir à les isoler, nous dirons encore quelque chose sur leur séparation.

Dans le premier et le second des cas cités plus haut, après avoir ajouté à la liqueur le chlorure hydrique, il faut la chauffer avec le précipité de cyano-cobaltate nickeleux, qu'elle tient en suspension jusqu'à ce qu'on en ait chassé tout le cyanure hydrique mis en liberté (on n'altère point par là le cyano-cobaltate

nickeleux, non plus que le cyano-cobaltate potassique du n^o 2). On verse alors dans la liqueur de la potasse caustique, pour décomposer tout le cyano-cobaltate nickeleux qui se transforme en cyano-cobaltate potassique, qui reste en solution et en oxyde nickeleux qui se précipite à l'état d'hydrate.

Dans le cas n^o 3, il faut verser dans la liqueur davantage de chlorure hydrique, et la faire bouillir jusqu'à ce que tout le cyanure nickeleux existant dans le précipité ait passé à l'état de chlorure nickeleux, et que tout le cyanure hydrique qui se forme alors ait été chassé de la liqueur; sans cette précaution, on ne pourrait pas précipiter par la potasse la totalité du nickel. On peut donc alors, en faisant bouillir la solution avec de la potasse caustique, en précipiter tout le nickel, sous forme d'hydrate insoluble, tandis que le cobalt reste, en dissolution, à l'état de cyano-cobaltate potassique.

Enfin nous ajouterons encore que les oxydes appartenant aux troisième et quatrième groupes ne peuvent être précipités par les alcalis des liqueurs où ils se trouvent, avec des substances organiques non volatiles, telles que du sucre, de l'acide tartrique, etc.

§ 92.

CINQUIÈME GROUPE.

Oxyde argentique, oxydes mercuraux, mercurique, plombique, bismuthique, cuivrique et cadmique.

Propriétés du groupe. — Les sulfures correspondant à ces oxydes étant insolubles dans les acides étendus, ainsi que dans les sulfures alcalins, leurs solutions, qu'elles soient neutres, alcalines ou acides, sont toujours précipitées par le sulfure hydrique.

Pour plus de facilité, nous partagerons les oxydes de ce groupe en deux sections :

4^o *Oxydes précipitables par le chlorure hydrique.* — Oxydes argentique, mercuraux et plombique.

2° *Oxydes non précipités par le chlorure hydrique.* — Oxydes mercurique, cuivrique, bismuthique et cadmique.

Il faut tenir compte du plomb dans l'une et l'autre de ces sections, parce que le peu de solubilité de son chlorure pourrait le faire prendre pour celui d'argent ou de mercure. Nous ne possédons pas de moyen capable de le séparer, d'une manière plus complète, d'avec les autres oxydes de la seconde section.

§ 93.

PREMIÈRE DIVISION.

Oxydes précipitables par le chlorure hydrique.

Réactions particulières.

a. Oxyde argentique. AgO.

1° L'oxyde argentique est une poudre gris brun, très-soluble dans l'acide nitrique étendu. Il ne produit pas d'hydrate.

2° Les sels argentiques sont fixes, incolores, et passent presque tous au noir lorsqu'on les expose à la lumière. Les sels solubles neutres n'ont pas d'action sur les couleurs végétales, et se décomposent au rouge.

3° *Le sulfure hydrique et le sulfure ammonique* y produisent un précipité noir de sulfure argentique, AgS, insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure potassique. Il est facilement décomposé par l'acide nitrique bouillant, qui le dissout en en séparant du soufre.

4° *La potasse et l'ammoniaque* précipitent l'oxyde argentique, de ses solutions, sous forme de poudre brun clair, insoluble dans la potasse, très-soluble dans l'ammoniaque. La présence des sels ammoniacaux empêche cette précipitation, en partie ou totalement.

5° *Le chlorure hydrique, ainsi que les chlorures solubles,* y produisent un précipité blanc, caséiforme, de chlorure argentique, AgCl. Quand la liqueur est excessivement étendue, elle ne fait que prendre une teinte opaline blanc bleuâtre. Exposé à

la lumière, le chlorure argentique d'abord blanc se colore en violet, puis en noir. Insoluble dans l'acide nitrique, le chlorure argentique se dissout facilement dans l'ammoniaque, en donnant naissance à du chlorure double d'argent et d'ammoniaque. Les acides le séparent de cette nouvelle combinaison sous forme de chlorure. Chauffé, le chlorure argentique fond, sans se décomposer, et se transforme en une masse translucide, d'aspect corné.

6° Les combinaisons d'argent, mêlées avec de la soude et exposées à la flamme intérieure du chalumeau, produisent de petits globules métalliques blancs, brillants et malléables, sans former d'enduit autour d'eux.

b. Oxyde mercureux. Hg_2O .

1° L'oxyde mercureux est une poudre noire, très-soluble dans l'acide nitrique, et qui, lorsqu'on la chauffe, se volatilise en se décomposant. Il ne forme pas d'hydrate.

2° Les sels mercureux se volatilisent à la chaleur rouge; les uns, sans se décomposer, les autres, en se décomposant, et en mettant alors leur mercure en liberté. La plupart d'entre eux sont incolores. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol et se décomposent, en présence de beaucoup d'eau, en sel basique insoluble et sel acide soluble.

3° Le sulfide hydrique, ainsi que le sulfure ammonique, y produisent un précipité de sulfure mercureux, Hg_2S , insoluble dans les acides étendus, les sulfures alcalins et le cyanure potassique. La potasse le décompose en mercure métallique et sulfure mercurique, qu'elle dissout. L'acide nitrique n'a pas d'action sur le sulfure mercureux, que dissout facilement l'eau régale.

4° La potasse et l'ammoniaque y produisent tous les deux des précipités noirs, insolubles dans un excès du précipitant. Ils sont formés : le premier, d'oxyde mercureux, le second, d'un sel basique d'oxydes mercureux et ammonique, $\text{NH}_3, 3\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_2$.

5° *Le chlorure hydrique et les chlorures solubles*, en précipitent du chlorure mercurieux, Hg_2Cl , sous forme d'une poudre fine d'un blanc éblouissant. Les acides chlorure hydrique et nitrique ne dissolvent pas à froid le chlorure mercurieux; mais en les faisant bouillir longtemps ensemble, on finit par le dissoudre, quoiqu'avec beaucoup de peine. Alors il se forme, avec le chlorure hydrique, du chlorure mercurique, il se sépare en même temps du mercure métallique; et avec l'acide nitrique, du chlorure mercurique et du nitrate mercurique. L'acide nitrique, de même aussi que l'eau de chlore, dissout facilement le chlorure mercurieux, qu'ils changent tous les deux en chlorure mercurique. L'ammoniaque et la potasse décomposent le chlorure mercurieux, et en séparent de l'oxyde mercurieux qui est noir.

6° Quand on dépose, sur une lame de *cuivre décapé*, une goutte d'une solution neutre, ou faiblement acide, d'un sel mercurieux, qu'on lave après quelques instants, et qu'on frotte la tache grise, qui s'est produite, avec de la laine, du papier, etc., elle prend l'éclat métallique et la blancheur de l'argent; quand on la chauffe, elle disparaît, parce que le mercure se volatilise.

7° *Le chlorure stanneux* produit, dans les sels mercurieux, un précipité gris de mercure coulant, qu'on réunit facilement en globules en le secouant, le chauffant, ou mieux, en le faisant bouillir avec du chlorure hydrique.

8° En faisant un mélange bien intime d'un sel de mercure avec de la *soude effleurie*, qu'on met dans un tube, où on le couvre avec une couche de soude pulvérisée, puis, si on l'y chauffe à la flamme du chalumeau, il s'opère toujours une décomposition, ensuite de laquelle du mercure métallique est mis en liberté. Ce métal se sublime au-dessus du point chauffé, sous forme d'enduit gris, et il suffit de le frotter avec une baguette de verre pour en réunir les particules excessivement ténues en globules un peu plus visibles.

c. Oxyde plombique. PbO .

1° L'oxyde plombique est une poudre jaune, ou jaune rougeâtre, qui, lorsqu'on la chauffe, se fond en une masse vitreuse. Son hydrate est blanc. Tous les deux se dissolvent facilement dans les acides nitrique et acétique.

2° Les sels plombiques sont fixes, incolores; les sels neutres solubles rougissent le tournesol, et se décomposent au rouge.

3° *Le sulfide hydrique et le sulfure ammonique* y produisent un précipité noir de sulfure plombique, PbS , insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure potassique.

Lorsqu'une solution plombique contient un excès d'un acide minéral concentré, le sulfide hydrique n'y forme de précipité qu'après qu'on l'a étendue d'eau.

4° *La potasse et l'ammoniaque* en précipitent des sels basiques, sous forme de masse blanche insoluble dans l'ammoniaque, et peu soluble dans la potasse. L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans les solutions d'acétate plombique, parce qu'il s'y forme alors de l'acétate plombique tribasique, qui est soluble.

5° *Le carbonate potassique* en précipite du carbonate plombique, PbO, CO_2 , sous forme de poudre blanche, insoluble dans un excès du précipitant, ainsi que dans le cyanure potassique.

6° *Le chlorure hydrique et les chlorures solubles* produisent, dans les solutions concentrées, un précipité blanc et lourd de chlorure plombique, Pb, Cl , qui ne se dissout que dans beaucoup d'eau, et, en plus grande quantité, à l'aide de l'ébullition. L'ammoniaque ne l'altère pas; il est moins soluble dans le chlorure hydrique et l'acide nitrique que dans l'eau.

7° *L'acide sulfurique, ainsi que les sulfates*, y produisent un précipité blanc de sulfate plombique, PbO, SO_3 , presque insoluble dans l'eau et les acides étendus. Cette précipitation ne se fait pas immédiatement; souvent même elle ne s'effectue que longtemps après, dans les solutions très-étendues, sur-

tout lorsqu'elles contiennent beaucoup d'acide libre. Dans tous les cas, il est bon d'ajouter un assez grand excès d'acide sulfurique étendu, qui augmente la sensibilité de la réaction, parce que le sulfate plombique est beaucoup plus insoluble dans l'acide sulfurique étendu que dans l'eau. Il s'en dissout quelque peu dans l'acide nitrique concentré; le chlorure hydrique concentré et bouillant ne le dissout qu'avec peine; la potasse caustique le dissout plus facilement. Les sels ammoniacaux, et le sulfate surtout, empêchent, en partie ou totalement, la précipitation.

8^o Le *chromate potassique* y produit un précipité jaune de *chromate plombique*, PbO, CrO_3 , soluble dans la potasse caustique, peu soluble dans l'acide nitrique étendu.

9^o Les combinaisons du plomb, mêlées avec *de la soude*, et chauffées sur le charbon à la flamme de réduction, produisent très-facilement de petits globules métalliques, mous et malléables, de plomb; en même temps le charbon se couvre, autour d'eux, d'un enduit jaune d'oxyde plombique.

Conclusion et observations. — Les oxydes appartenant à la première section du cinquième groupe, sont caractérisés, de la manière la plus parfaite, par les chlorures qui leur correspondent. Leur manière d'agir, en présence de l'ammoniaque, est tout aussi utile pour les reconnaître que pour les séparer. Nous avons vu que le chlorure argentique est soluble dans ce réactif, qui ne dissout pas les chlorures mercureux et plombique. Comme nous pouvons précipiter, par l'acide nitrique, le chlorure argentique de sa solution ammoniacale, et que cette réaction empêche de le confondre avec aucun autre, nous n'avons pas besoin d'autres procédés pour découvrir l'argent.

Des deux autres chlorures, celui de mercure est changé, par l'ammoniaque, en protoxyde noir, tandis que celui de plomb n'est pas altéré. On peut séparer l'oxyde mercureux d'avec le chlorure plombique en les faisant bouillir avec de l'eau, qui

dissout le second sans agir sur le premier; ou bien avec l'acide nitrique, qui ne dissout que l'oxyde mercurieux. L'oxyde mercurieux est suffisamment caractérisé par les réactions que nous venons d'indiquer. On caractérise suffisamment le plomb au moyen de l'acide sulfurique et du chromate potassique.

§ 94.

SECONDE DIVISION.

Oxydes non précipitables par le chlorure hydrique.

*Réactions particulières.*a. Oxyde mercurique. HgO .

1° En général l'oxyde mercurique se présente sous forme de masse cristalline rouge vif, quelquefois orangée, qui, lorsqu'on la broie, se change en une poudre rouge jaunâtre terne. Lorsqu'on le chauffe, il prend d'abord une teinte plus foncée, puis, au rouge faible, il se décompose en oxygène et mercure. L'hydrate d'oxyde mercurique est jaune. Tous les deux se dissolvent facilement dans les acides chlorure hydrique et nitrique.

2° Les sels mercuriques se volatilisent au rouge; les uns sans se décomposer, les autres en se décomposant. Presque tous sont incolores. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol. Au contact d'une grande masse d'eau, les sulfate et nitrate mercuriques se changent en sel acide soluble, et sel basique insoluble.

3° Le sulfure hydrique et le sulfure ammoniac, versés en très-petite quantité dans les solutions mercuriques, y produisent, après qu'on a secoué le mélange, un précipité parfaitement blanc; quand on les y verse en plus grande quantité, le précipité devient jaune, orange, ou brun rouge; enfin, lorsqu'on en verse un grand excès, on obtient un précipité parfaitement noir de sulfure mercurique, HgS . Ces changements de coloration, en présence de quantités variables de sulfure hydrique, distinguent suffisamment l'oxyde mercurique d'avec tous les autres oxydes.

Ce phénomène est dû à ce qu'il se forme d'abord une combinaison double de sulfure mercurique et du sel non décomposé, qui est par exemple avec le chlorure mercurique, $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$; combinaison qui se colore d'autant plus que la quantité du sulfure mercurique devient plus considérable. Le sulfure mercurique est insoluble dans le sulfure ammoniac et le cyanure potassique, ainsi que dans les acides nitrique et chlorure hydrique, même bouillants. La potasse caustique le dissout en entier; l'eau régale le décompose, puis le dissout avec facilité.

4° *La potasse*, versée dans des solutions mercuriques neutres, ou faiblement acides, en quantité insuffisante pour précipiter tout l'oxyde, y produit un précipité brun rouge, passant au jaune sous l'influence d'un excès du précipitant. Le premier est un sel basique, et le second de l'hydrate d'oxyde mercurique pur, ils sont tous les deux insolubles dans un excès du précipitant. Cette réaction n'a pas lieu, ou ne se manifeste que d'une manière très-incomplète dans les solutions très-acides. Lorsque la liqueur contient des sels ammoniacaux, il ne se forme plus de précipité rouge brun, ou jaune, mais bien un précipité blanc, dû à la formation d'un composé du sel mercurique avec de l'amide mercurique. Ainsi, par exemple, dans ces mêmes conditions, on précipite de la solution de sublimé corrosif, du chloro-mercureate amido-mercurique $\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$.

5° *L'ammoniaque* détermine la formation des mêmes précipités blancs que fait naître la potasse en présence des sels ammoniacaux.

6° *Le chlorure stanneux* ajouté en petite quantité aux sels mercuriques, les fait passer à un degré inférieur d'oxydation, ce qui amène toujours la formation d'un précipité blanc de chlorure mercurieux, Hg_2Cl . Ajouté en excès, il leur enlève tout, leur oxygène et leur acide, ce qui produit, comme nous l'avons déjà vu, dans le même cas, pour l'oxyde mercurieux, la réduction du mercure qui apparaît à l'état métallique. Alors le précipité, d'abord blanc, passe au gris, et dépose des globules métalliques quand on le fait bouillir avec du chlorure hydrique.

7° En contact avec le *cuivre métallique*, ou chauffés dans un tube avec de la *soude*, les sels mercuriques se comportent de même que les sels mercurieux.

b. Oxyde cuivrique. CuO.

1° L'oxyde cuivrique est une poudre noire indécomposable au feu. Son hydrate est bleu clair. Tous les deux se dissolvent avec facilité dans les acides chloride hydrique, nitrique et sulfurique.

2° Les sels cuivriques se décomposent sensiblement, déjà à une chaleur rouge peu élevée, sauf le sulfate, qui résiste à une chaleur un peu plus forte. Incolores lorsqu'ils sont anhydres, ils possèdent, à l'état hydraté, une couleur bleue ou verte, que leurs dissolutions conservent lors même qu'elles sont assez étendues. Presque tous les sels neutres sont solubles dans l'eau; ceux qui s'y dissolvent rougissent le tournesol.

3° Le sulfide hydrique et le sulfure ammonique produisent toujours, dans les solutions cuivriques, acides, neutres ou alcalines, des précipités brun noir de sulfure cuivrique, CuS , qui est insoluble dans les acides étendus; ainsi que dans les alcalis caustiques. Les solutions des sulfures potassique et sodique ne le dissolvent pas non plus, même à chaud. Comme, en échange, il n'est pas tout à fait insoluble dans le sulfure ammonique, il faut éviter d'employer ce dernier réactif pour séparer le sulfure de cuivre d'avec les autres métaux. Le sulfure cuivrique est facilement décomposé et dissous par l'acide nitrique bouillant: la solution de cyanure potassique le dissout en entier. Quand les solutions cuivriques contiennent un excès d'un acide minéral concentré, le sulfide hydrique ne les précipite qu'après qu'on les a étendues d'eau.

4° La potasse produit un volumineux précipité bleu clair d'hydrate d'oxyde de cuivre, CuO, HO . Cet oxyde passe au noir et se contracte après quelque temps, et, à froid déjà, lorsqu'on s'est servi d'un excès de potasse, et que les solutions sont très-concentrées. Cet effet se produit toujours lorsqu'on fait bouillir

la liqueur dans laquelle le précipité est en suspension; l'hydrate d'oxyde passe alors à l'état d'oxyde.

5° *Le carbonate potassique* produit un précipité basique de carbonate et d'hydrate cuivriques, $\text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{CuO}, \text{HO}$, bleu verdâtre, passant, par l'ébullition, au brun noir. Il se dissout dans l'ammoniaque, qu'il colore en bleu d'azur, et dans le cyanure potassique, qu'il colore en brun.

6° *L'ammoniaque*, ajoutée en petite quantité, produit un précipité bleu verdâtre de *sel basique de cuivre*, très-soluble dans un excès du précipitant, avec lequel il forme une solution limpide du plus beau bleu d'azur, due à la formation d'un sel double basique de cuivre et d'ammoniaque. Cette coloration ne disparaît que lorsque la liqueur est excessivement étendue. Ce n'est qu'après longtemps que la potasse produit, à froid, dans cette liqueur bleue, un précipité d'hydrate bleu d'oxyde de cuivre; il suffit de la faire bouillir pour que tout le cuivre se précipite à l'état d'oxyde noir. Le carbonate ammoniac agit sur les sels cuivriques absolument de même que l'ammoniaque pure.

7° *Le cyanure ferroso-potassique* produit, dans les solutions même très-étendues, un précipité brun rouge de cyano-ferrite cuivrique, $\text{Cfy} + 2\text{Cu}$, qui est insoluble dans les acides étendus et décomposable par la potasse.

8° *Le fer métallique*, en contact avec les solutions cuivriques, s'y couvre presque instantanément, lorsqu'elles sont concentrées, d'un enduit rouge de cuivre métallique qui ne se forme qu'après un certain temps, lorsqu'elles sont étendues. Cette réaction, qui est très-sensible, se manifeste plus facilement quand la liqueur contient un peu d'un acide libre, tel que du chlorure hydrique.

9° Quand on mêle avec de la *soude* une combinaison de cuivre, et qu'on la chauffe à la flamme intérieure du chalumeau, on obtient, sans qu'il se forme d'enduit, du cuivre métallique, qu'on reconnaît facilement en le broyant avec le charbon qui l'entoure, et lavant le tout avec de l'eau, qui enlève le charbon

et laisse le cuivre sous forme de brillantes écailles métalliques rouges.

c. Oxyde bismuthique. BiO .

1° L'oxyde bismuthique est une poudre jaune qui, lorsqu'on la chauffe, passe au jaune foncé, et fond lorsqu'elle arrive au rouge. L'hydrate d'oxyde bismuthique est blanc. L'oxyde et son hydrate se dissolvent facilement dans les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique.

2° Les sels bismuthiques sont, à peu d'exceptions près (chlorure bismuthique), fixes ; la plupart d'entre eux se décomposent au rouge. Ils sont incolores ; les uns se dissolvent dans l'eau, les autres ne s'y dissolvent pas. Ceux qui s'y dissolvent rougissent le tournesol lorsqu'ils sont neutres, et se décomposent, lorsqu'on les met en contact avec beaucoup d'eau, en sels acides solubles et en sels basiques insolubles.

3° *Le sulfide hydrique et le sulfure ammonique* produisent toujours dans les solutions neutres ou acides un précipité noir de sulfure bismuthique, BiS , insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure potassique. *L'acide nitrique concentré et bouillant le décompose et le dissout facilement.* Les solutions bismuthiques, contenant un excès d'acides chlorure hydrique, ou nitrique concentrés, ne sont précipitées par le sulfide hydrique qu'après avoir été étendues d'eau.

4° *La potasse et l'ammoniaque* en précipitent de l'hydrate d'oxyde bismuthique, BiO , HO , blanc, insoluble dans un excès du précipitant.

5° *Le carbonate potassique* en précipite du carbonate bismuthique basique, sous forme de masse blanche et volumineuse, insoluble dans un excès du précipitant, ainsi que dans le cyanure potassique.

6° *Le chromate potassique* en précipite une poudre jaune, qui est du chromate bismuthique, BiO , CrO_2 . On le distingue du chromate plombique en ce qu'il est soluble dans l'acide nitrique étendu, et insoluble dans la potasse.

7° La réaction caractéristique des sels neutres de bismuth est la manière dont ils se décomposent au contact de l'eau en sels acides solubles et sels basiques insolubles. Lorsqu'on étend une solution bismuthique de beaucoup d'eau, on obtient aussitôt, lorsqu'elle ne contient pas un trop grand excès d'acide libre, un précipité du plus beau blanc. C'est le chlorure bismuthique qui possède ce caractère de la manière la plus sensible, parce que le chlorure bismuthique basique $\text{BiCl} + 2\text{BiO} + \text{HO}$, est presque absolument insoluble dans l'eau. Quand l'eau ne produit pas dans la solution du nitrate un précipité, parce qu'elle contient trop d'acide libre, on l'y fait paraître à l'instant en neutralisant l'acide par une addition d'acétate basique de plomb. Avant que de faire usage de ce moyen, il faut naturellement s'assurer que la liqueur ne contient pas d'acide sulfurique, etc. On distingue facilement les précipités bismuthiques d'avec ceux d'antimoine qui se forment dans les mêmes circonstances, à ce que ces derniers se dissolvent dans l'acide tartrique, qui ne dissout pas les premiers.

8° Lorsqu'on mêle avec de la soude une combinaison bismuthique, et qu'on la chauffe sur du charbon à la flamme intérieure du chalumeau, on obtient des grains de bismuth cassants et qui se brisent en éclats sous le marteau. En même temps le charbon se couvre d'un léger enduit d'oxyde jaune.

d. Oxyde cadmique.

1° L'oxyde cadmique est une poudre jaune brun, inaltérable au feu. Son hydrate est blanc. Tous les deux se dissolvent facilement dans les acides chlorure hydrique, nitrique et sulfurique.

2° Les sels cadmiques sont incolores ou blancs; la plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol et se décomposent au rouge.

3° Le sulfide hydrique et le sulfure ammonique produisent, dans ses solutions acides, neutres et basiques, un précipité jaune vif de sulfure cadmique, CdS ; insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure potassique.

L'acide nitrique concentré et bouillant le décompose et le dissout avec facilité. Les solutions qui contiennent un trop grand excès d'acides, ne sont précipitées qu'après avoir été étendues d'eau.

4° *La potasse* produit un précipité blanc d'hydrate d'oxyde cadmique, CdO , HO , insoluble dans un excès du précipitant.

5° *L'ammoniaque* précipite de même de l'hydrate blanc; mais, employée en excès, elle le redissout en totalité, en formant avec lui une solution limpide et incolore.

6° *Les carbonates potassique et ammonique* produisent tous les deux un précipité blanc de carbonate cadmique CdO , CO_2 , insoluble dans un excès du précipitant. La présence des sels ammoniacaux n'empêche point cette précipitation. Ce précipité est facilement dissous par la solution de cyanure potassique.

7° Quand on mêle avec de la *soude* une combinaison de cadmium, et qu'on la chauffe sur un charbon, *au feu de réduction*, le charbon se couvre d'un enduit *jaune rougeâtre* d'oxyde cadmique, provenant de ce que le cadmium se volatilisant au moment même où il se réduit, il se réoxyde au contact de la flamme extérieure.

Conclusion et observations. — Nous avons déjà dit qu'au moyen du chlorure hydrique on peut séparer complètement les oxydes de la seconde section du cinquième groupe d'avec les oxydes mercurieux et argentique, et d'une manière incomplète d'avec l'oxyde plombique.

L'oxyde mercurique se distingue des autres par l'insolubilité dans l'acide nitrique bouillant du sulfure qui lui correspond, ce qui fournit un moyen fort commode de le séparer. Les réactions qu'il présente avec l'oxyde stanneux, avec le cuivre métallique, et par la voie sèche, indiquent facilement sa présence dans les solutions d'où on a éloigné l'oxyde mercurieux.

Les oxydes cuivrique et cadmique se distinguent des autres en ce que les précipités formés dans leurs solutions par l'am-

moniaque se redissolvent dans un excès du précipitant, ce qui n'arrive pas aux sels plombiques et bismuthiques parce qu'ils y sont insolubles. On sépare l'oxyde bismuthique d'avec l'oxyde plombique par l'acide sulfurique, et on le reconnaît avec certitude à la décomposition de ses sels, opérée par l'eau. Nous avons déjà indiqué quels sont les autres moyens de reconnaître la présence du plomb. On sépare les oxydes cuivrique et cadmique par le carbonate ammonique : le premier est nettement caractérisé par son action sur le cyanure ferroso-potassique, sur le fer métallique, ainsi que par le chalumeau. On reconnaît facilement l'oxyde cadmique à son sulfure jaune insoluble dans le sulfure ammonique, et à l'enduit spécial auquel il donne naissance, quand on le réduit sur le charbon.

Voyez au second chapitre de la seconde partie, *additions et observations*, au § 120, la séparation des oxydes du cinquième groupe au moyen du cyanure potassique.

§ 95.

SIXIÈME GROUPE.

Oxydes aurique, platinique, antimonique, stanneux et stannique.

Acides arsénieux et arsénique (1).

Propriétés du groupe. — Les sulfures correspondants à ces oxydes sont insolubles dans les acides étendus. Ils forment avec les sulfures alcalins des sels doubles, dans lesquels ils jouent le rôle d'acides, c'est ce qui fait que ces oxydes, qui sont totalement précipités de leurs solutions acides par le sulfure hydrique, ne le sont pas du tout de leurs solutions alcalines. Une fois pré-

(1) Nous reviendrons sur les acides de l'arsenic en nous occupant des acides. Si nous les avons réunis ici aux oxydes métalliques, c'est uniquement parce que les caractères du sulfure arsénieux peuvent les faire confondre avec quelques-uns des oxydes du sixième groupe, et parce que, dans notre méthode d'analyse, on obtient toujours le sulfure arsénieux dans le même précipité que les sulfures antimonique, stannique et autres.

cipités, ces sulfures se dissolvent dans les sulfures ammonique, potassique et autres, d'où ils sont précipités par les acides.

Nous partagerons les oxydes de ce groupe en ces deux sections :

1° *Oxydes dont les sulfures correspondants sont insolubles dans les acides chlorure hydrique ou nitrique.* Oxydes aurique et platinique.

2° *Oxydes dont les sulfures correspondants sont solubles dans les acides chlorure hydrique ou nitrique.* Oxydes antimoineux, stanneux, stannique, et acides arsénieux et arsénique.

§ 96.

PREMIÈRE SECTION.

Réactions particulières.

a. Oxyde aurique. AuO_3 .

1° L'oxyde aurique est une poudre noir brun, et son hydrate une poudre brun marron. Tous les deux se réduisent quand on les expose à l'action de la lumière ou de la chaleur. Ils sont insolubles dans les acides oxydés étendus; en échange, ils se dissolvent facilement dans le chlorure hydrique. Les acides nitrique et sulfurique dissolvent l'oxyde aurique lorsqu'ils sont concentrés; l'eau précipite l'oxyde aurique de ces solutions.

2° Les sels oxydés d'or ne sont pour ainsi dire pas connus. Les sels haloïdiques possèdent une teinte jaune que leurs solutions conservent, même lorsqu'elles sont très-étendues. Tous sont facilement décomposés par une chaleur rouge. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol.

3° *Le sulfure hydrique* précipite totalement l'or de ses solutions neutres et acides, sous forme de sulfure noir, AuS_2 , insoluble dans la potasse et dans les acides simples; soluble dans les polysulfures alcalins et dans l'eau régale.

4° *Le sulfure ammonique* produit le même précipité que le

sulfide hydrique, il est soluble dans un assez grand excès du précipitant; mais seulement dans le cas où le sulfure ammoniacal contient un excès de soufre.

5° *La potasse* fait naître dans les solutions concentrées, et surtout à l'aide de la chaleur, un précipité jaune rougeâtre d'oxyde aurique insoluble dans un excès du précipitant. Dans ce précipité l'oxyde est toujours mêlé à un sel d'oxyde d'or, à du chlorure aurique, ou à de la potasse. Elle ne précipite pas les solutions acides.

6° *L'ammoniaque* ne produit aussi que dans les solutions concentrées un précipité jaune rougeâtre d'aurate ammoniacale (or fulminant). Quand les solutions contiennent un acide libre, ou un sel ammoniacal, sa précipitation n'a lieu qu'à l'aide de l'ébullition.

7° *Le chlorure stannique mêlé de chlorure stanneux* produit, dans les solutions d'or les plus étendues, un précipité ou une coloration pourpre, tirant plus ou moins sur le violet, le rouge brun, ou toute autre nuance analogue, en y déterminant la formation de pourpre de Cassius, qui est une combinaison d'oxyde stannique et d'or métallique. Ce précipité est insoluble dans le chlorure hydrique.

8° *Les sels ferreux* réduisent les solutions d'oxyde aurique dont ils séparent l'or métallique sous forme de poudre brune excessivement ténue, qui ne prend l'éclat métallique que lorsqu'on la comprime avec un corps dur, tel qu'un anneau de clef, ou une lame de couteau. La liqueur qui tient le précipité en suspension paraît bleu noirâtre par transmission.

b. Oxyde platinique. PtO_2 .

1° *L'oxyde platinique* est une poudre brun noir; son hydrate est une poudre brun rouge. Tous les deux se réduisent lorsqu'on les chauffe; ils se dissolvent facilement dans le chlorure hydrique, mais difficilement dans les oxacides.

2° Les sels platiniques se décomposent au rouge. Ils ont une couleur rouge brun, que leurs solutions conservent, même

lorsqu'elles sont fort étendues. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol.

3° *Le sulfide hydrique* qui est sans action, ou du moins dont l'action est incomplète sur les solutions alcalines, précipite, après quelque temps, de celles qui sont acides ou neutres, du sulfure platinique, PtS_2 , brun noirâtre. En chauffant la solution traitée par le sulfide hydrique, le précipité de sulfure s'y forme immédiatement. Il est soluble dans un grand excès de potasse, ou de sulfures alcalins, surtout lorsqu'ils sont sursulfurés. Le sulfure platinique est insoluble dans les acides nitrique et chlorure hydrique; il se dissout dans l'eau régale avec facilité.

4° *Le sulfure ammonique* produit, comme le sulfide hydrique, un précipité soluble dans un grand excès du précipitant, lorsqu'il contient un excès de soufre. Les acides le précipitent de cette solution sans l'altérer.

5° *La potasse et l'ammoniaque* produisent dans les solutions platiniques, lorsqu'elles ne sont pas trop étendues, un précipité de chloro-platinate potassique, ou ammonique, jaune, cristallin, insoluble dans les acides, et qui, à l'aide de la chaleur, se dissout dans un excès du précipitant. La présence du chlorure hydrique, libre, favorise cette précipitation en transformant les alcalis libres en chlorures.

6° *Le chlorure stanneux*, parce qu'il réduit l'oxyde et le chlorure en les ramenant à l'état de protoxyde ou de chlorure, colore la liqueur en brun rouge foncé; mais ne la précipite pas.

Conclusion et observations. — Les caractères de l'or et du platine sont tellement marqués qu'ils permettent, au moins la plupart d'entre eux, de les distinguer facilement, tant l'un de l'autre, que d'une foule d'autres oxydes. Les réactifs spéciaux de l'or sont les sels stanneux et ferreux; ceux du platine sont la potasse ou l'ammoniaque, en présence du chlorure hydrique

libre; ou bien, ce qui revient au même, les chlorures potassique ou ammonique.

§ 97.

DEUXIÈME SECTION.

*Réactions particulières.*a. Oxyde antimonique. SbO_3 .

1° Suivant la manière dont il a été préparé, l'oxyde antimonique se présente sous forme de cristaux, en aiguilles, blancs et brillants, ou bien de poudre blanc grisâtre. Au rouge faible, il fond, et se volatilise, sans décomposition, à une chaleur plus élevée. Il est soluble dans le chlorure hydrique et l'acide tartrique, insoluble dans l'acide nitrique. Il se réduit avec facilité lorsqu'on le fond avec du cyanure potassique.

2° Les sels oxydés d'antimoine se décomposent en partie, au rouge, tandis que ses sels haloïdiques se volatilisent facilement, et sans se décomposer. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol; lorsqu'on verse beaucoup d'eau dans leur solution, ils se décomposent en sel basique insoluble et sel acide soluble. C'est pour cette raison, qu'en ajoutant de l'eau à une solution de chlorure antimonique dans le chlorure hydrique, on y détermine la formation d'un volumineux précipité blanc de chlorantimoniate oxyantimonique (poudre d'Algaroth), $SbCl_3, 5SbO_3$, qui, après quelque temps, devient lourd et cristallin. Ce précipité est facilement dissous par l'acide tartrique, qui en empêche la formation lorsqu'on l'ajoute à la liqueur avant de l'étendre d'eau. C'est de cette manière qu'on distingue ce chlorure antimonique basique d'avec les sels bismuthiques qui se forment dans les mêmes circonstances.

3° Le sulfide hydrique précipite très-incomplètement l'oxyde antimonique de ses solutions neutres; pas du tout, ou du moins fort incomplètement, de ses solutions alcalines, et totalement de ses solutions acides, sous forme de sulfure antimonique

orange, SbS_3 . Ce précipité, qui se dissout facilement dans la potasse et les sulfures alcalins, surtout quand ils contiennent un excès de soufre, est presque insoluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'il ne retient pas du soufre ou des sulfures antimonieux, ou antimoniques, il est tout à fait insoluble dans le bicarbonate ammoniac. Il est insoluble dans les acides étendus. Le chlorure hydrique concentré et bouillant le dissout en en dégageant du sulfure hydrique. Chauffé à l'air libre, il se transforme en un mélange d'acide antimonieux et de sulfure antimonique. Il se change en sulfate et antimoniate potassiques lorsqu'on le fait détoner avec du salpêtre. Quand on fait bouillir, avec de l'oxyde cuivrique, la solution alcaline de sulfure antimonique, il se forme du sulfure cuivrique qui se précipite, et de l'oxyde antimonique qui reste, en dissolution, uni à la potasse. En fondant le sulfure antimonique avec du cyanure potassique, on obtient de l'antimoine métallique et du sulfocyanure potassique. En faisant cette opération dans un tube soufflé en boule par un bout, ou dans un courant de gaz acide carbonique (voyez § 97, d. 40), il ne se forme pas de sublimé d'antimoine. En échange, lorsqu'on chauffe le sulfure antimonique avec un mélange de soude et de cyanure potassique, dans un courant d'hydrogène (voyez § 97, d. 3), on obtient dans le tube une glace d'antimoine sublimé, immédiatement au-dessus de l'endroit où se trouvait le mélange.

4° *Le sulfure ammoniac* produit un précipité orange de sulfure antimonieux, qui se dissout facilement dans un excès du précipitant, lorsqu'il contient un excès de soufre. Les acides précipitent, de cette solution, le sulfure antimonieux non altéré, sa couleur est cependant souvent un peu plus claire, parce qu'il est mélangé avec du soufre.

5° *La potasse, l'ammoniac, ainsi que les carbonates potassique et ammoniac*, précipitent des solutions du chlorure antimonique, ou des sels antimoniques simples, mais non pas, ou du moins pas immédiatement, de celles d'émétique, ou des combinaisons analogues, de l'oxyde antimonique, en une masse

volumineuse très-soluble dans un excès de potasse, insoluble dans l'ammoniaque ; soluble seulement, à chaud, dans les carbonates potassique et ammonique.

6° *Le zinc métallique* sépare, de toutes les solutions d'oxyde antimonique qui ne contiennent pas d'acide nitrique libre, de l'antimoine métallique sous forme de poudre noire. Quand elles contiennent de l'acide nitrique libre, il se précipite avec le métal de l'oxyde antimonique.

7° En mettant, dans une solution d'oxyde antimonique, *du zinc et de l'acide sulfurique*, le zinc ne s'oxyde pas seulement aux dépens de l'oxygène de l'eau, mais aussi de celui de l'oxyde antimonique. L'antimoine reprend alors l'état métallique ; mais au moment où il subit ce changement, il y en a une partie qui s'unit avec l'hydrogène qui se dégage, en formant avec lui de *l'hydrogène antimonié*, SbH_3 . Il faut faire cette opération dans un flacon à dégager les gaz, qu'on ferme avec un bouchon, au travers duquel passe un des bouts d'un tube courbé à angle droit, dont l'autre extrémité se termine en une pointe déliée ¹. On allume le gaz qui s'en dégage quand tout l'air atmosphérique est sorti de l'appareil. La flamme du gaz paraît alors vert bleuâtre, parce que l'antimoine qu'elle contient, et qui provient de la décomposition de l'hydrogène antimonié, est porté au rouge dans son intérieur. De la flamme s'élève une fumée blanche d'oxyde antimonique, qui s'attache facilement aux corps froids, et n'est pas soluble dans l'eau.

En tenant dans cette flamme un corps froid, par exemple une capsule de porcelaine, elle s'y couvre d'un enduit d'antimoine métallique, sous forme de tache noire presque tout à fait dépourvue d'éclat métallique.

Si on chauffe au rouge la partie médiane du tube par lequel

(1) Dans les recherches exactes, pour empêcher le gaz d'entraîner de l'humidité dans le tube, il faut auparavant le faire passer dans un tube plus long, rempli de coton ou de laine. Voyez la planche relative à l'appareil de Marsh, § 97, d. 8.

arrive le gaz, la flamme cesse d'être vert bleuâtre, et il se forme à droite et à gauche de l'endroit chauffé, dans l'intérieur du tube, une glace d'antimoine métallique aussi brillante que de l'argent. On fait ensuite passer, au travers du même tube, un courant très-faible de sulfide hydrique sec, et on chauffe en même temps, d'avant en arrière, c'est-à-dire dans le sens opposé à celui où s'écoule le gaz, la glace d'antimoine. On se sert pour cela d'une simple lampe à alcool. L'antimoine se change par là en sulfure plus ou moins jaune rougeâtre, et qui paraît presque noir, pour peu qu'il soit en quantité un peu grande. Si alors on amène toujours dans le même tube un faible courant de chlorure hydrique sec, le sulfure antimonique disparaît à l'instant, s'il était en couche mince, et en peu de secondes, s'il était plus épais. On transforme de cette manière le sulfure antimonique en chlorure antimonique, qui est excessivement volatil, dans un courant de chlorure hydrique. Quand on fait arriver ce gaz dans un peu d'eau, on y décèle facilement la présence de l'antimoine par le sulfide hydrique. Ces nombreuses réactions distinguent le mieux possible l'antimoine d'avec tous les autres métaux.

8° Quand on mêle avec *de la soude et du cyanure potassique* une des combinaisons de l'antimoine, et qu'on l'expose sur le charbon à la flamme intérieure du chalumeau, on obtient de petits grains cassants d'antimoine métallique; en même temps il se dégage, même après avoir retiré l'essai du feu, des vapeurs du métal réduit, qui se réoxydent à l'air pendant longtemps encore, et qu'on peut rendre plus sensibles en faisant arriver, avec le chalumeau, un courant d'air sur l'essai à mesure qu'il se refroidit. Une partie de l'oxyde se dépose sur le charbon, sous forme d'enduit blanc, tandis que l'autre entoure le globe métallique sous forme d'aiguilles cristallines déliées.

b. Oxyde stanneux. SnO.

1° L'oxyde stanneux est une poudre noire ou noir grisâtre; son hydrate est blanc. Quand on le fond avec du cyanure potas-

sique, il se réduit. Il se dissout facilement dans le chlorure hydrique. L'acide nitrique le change en oxyde stannique, insoluble dans un excès d'acide.

2° Les sels stanneux se décomposent lorsqu'on les chauffe et sont incolores; les sels neutres solubles rougissent le tournesol; traités par l'eau, ils la troublent en se décomposant en sel acide soluble et sel basique insoluble; une addition de chlorure hydrique fait disparaître ce trouble.

3° *Le sulfure hydrique* précipite des solutions neutres et acides, mais non pas, ou du moins pas complètement, des solutions alcalines, du sulfure stanneux SnS brun foncé. Ce sulfure est soluble dans la potasse, dans les sulfures alcalins, surtout quand ils sont polysulfurés, ainsi que dans le chlorure hydrique bouillant; l'acide nitrique bouillant le change en oxyde stannique insoluble.

4° *Le sulfure ammonique* produit le même précipité de sulfure stanneux, qui se dissout très-difficilement dans un excès du précipitant; en échange, cette dissolution s'opère facilement si le sulfure ammonique est jaune, c'est-à-dire s'il contient un excès de soufre, ou si, ce qui revient au même, on y ajoute quelque peu de soufre en poudre fine. Les acides précipitent, d'une solution faite dans ce sulfure ammonique-là, du sulfure stannique SnS_2 , mêlé avec du soufre.

5° *La potasse, l'ammoniaque, ainsi que leurs carbonates*, déterminent un volumineux précipité blanc d'hydrate, d'oxyde stanneux SnO, HO , soluble dans un excès de potasse, insoluble dans un excès des autres précipitants. En chauffant cette solution potassique concentrée, le protoxyde d'étain qu'elle contenait se partage en oxyde stannique qui reste en dissolution, et en étain métallique qui se précipite sous forme de flocons bruns.

6° *Le chlorure aurique* produit, dans les solutions de chlorure stanneux, ou des sels stanneux en général, après qu'on y a ajouté, sans chauffer, un peu d'acide nitrique, un précipité ou une coloration due au pourpre de Cassius. (Voir § 96, a. 7.)

7° Quand on verse, dans une solution de chlorure ou d'un sel stanneux, un excès d'une solution de *chlorure mercurique*, il se forme un précipité blanc de chlorure mercurieux, provenant de ce que les sels stanneux enlèvent au chlorure mercurique la moitié de son chlore.

8° Quand on mêle une des combinaisons de l'oxyde stanneux *avec de la soude et un peu de borax, ou mieux avec un mélange fait à parties égales de soude et de cyanure potassique*, et qu'on chauffe le tout sur du charbon à la flamme intérieure du chalumeau, on obtient un globule métallique d'étain sans qu'il se forme en même temps un enduit. Afin de mieux reconnaître l'étain, on l'enlève avec le charbon qui l'entoure, on le broie avec de l'eau dans un petit mortier, en ayant soin de le comprimer très-fortement, puis enfin, on le lave afin d'enlever le charbon mêlé avec lui.

c. Oxyde stannique. SnO_2 .

1° Cet oxyde se présente à nous sous deux modifications différentes, relativement à leur manière d'agir vis-à-vis des dissolvants. Quand on le précipite de ses sels par un alcali, il se redissout tout aussi facilement dans la potasse caustique que dans les acides, tandis que, lorsqu'on le prépare en oxydant l'étain par l'acide nitrique, ou qu'on chauffe au rouge l'oxyde précipité de ses sels par une base, il est tout à fait insoluble dans l'un et l'autre de ces réactifs. En fondant l'oxyde stannique insoluble avec de la soude, on le fait passer à sa modification soluble.

2° Les sels stanniques se décomposent au rouge et sont incolores; les sels neutres solubles rougissent le tournesol.

3° *Le sulfide hydrique* précipite des solutions acides et neutres, surtout à l'aide de la chaleur du sulfure stannique SnS_2 qui est jaune; il ne précipite pas les solutions alcalines. Le sulfure stannique se dissout difficilement dans les alcalis purs, carbonatés et bicarbonatés; il se dissout facilement dans les sulfures alcalins, ainsi que dans le chlorure hydrique concentré et

bouillant; l'acide nitrique le change en oxyde stannique insoluble. En faisant détoner le sulfure stannique avec du salpêtre, on obtient un mélange de sulfate et de stannate potassiques. Quand on fait bouillir avec de l'oxyde de cuivre la solution de sulfure stannique dans la potasse, il se forme du sulfure cuivrique qui se précipite, et de l'oxyde stannique qui reste en solution dans la liqueur alcaline.

4° *Le sulfure ammonique* produit aussi un précipité de sulfure stannique, qui se dissout facilement dans un excès du précipitant. Les acides précipitent, de cette solution, du sulfure stannique non altéré.

5° *La potasse et l'ammoniaque, ainsi que leurs carbonates*, forment un précipité blanc d'hydrate d'oxyde stannique SnO_2, HO , très-soluble dans la potasse, moins soluble dans l'ammoniaque, et encore moins dans les carbonates alcalins.

6° Quand les solutions de chlorure ou d'oxyde stannique ne contiennent pas d'acide nitrique libre, le *zinc métallique* en précipite de l'étain métallique, sous forme de petites écailles grises, ou de masse spongieuse; quand elles contiennent de l'acide nitrique, il ne se dépose que de l'hydrate d'oxyde blanc, ou bien un mélange de métal et d'hydrate d'oxyde.

7° *Au chalumeau*, les sels stanniques se conduisent absolument de même que les sels stanneux.

d. Acide arsénieux. AsO_2 .

4° L'acide arsénieux s'offre à nous essentiellement sous forme de masse transparente et vitreuse, ou blanche et opaque comme de la porcelaine. Quand on le broie, il se change en une poudre blanche et lourde; chauffé, il se volatilise sous forme de vapeurs blanches et inodores; il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans celle qui est chaude; il se dissout facilement dans le chlorure hydrique et dans la potasse.

2° Chauffés, les arsénites se décomposent au rouge, presque tous, en arséniate fixe, et en arsenic qui se volatilise. Il n'y a

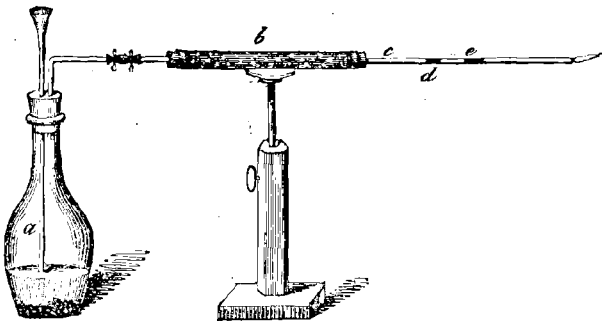
d'arsénites solubles dans l'eau que ceux qui sont à base d'alcalis. Les arsénites insolubles dans l'eau se dissolvent dans le chlorure hydrique, ou du moins sont décomposés par lui.

3^o *Le sulfide hydrique*, qui ne précipite que lentement et incomplètement les solutions d'acide arsénieux, et des arsénites neutres, les précipite à l'instant, et en totalité lorsqu'elles contiennent un acide libre, il ne précipite pas les solutions alcalines. Le précipité jaune est du sulfide arsénieux AsS_3 , qui est rapidement et complètement dissous par les alcalis purs, carbonatés, bicarbonatés, et par les sulfures alcalins; il ne se dissout pour ainsi dire pas dans le chlorure hydrique; l'acide nitrique bouillant le décompose et le dissout facilement; en le faisant détoner avec de la soude et du salpêtre, on obtient de l'arséniate et du sulfate de l'alcali employé. Quand on fait bouillir une solution alcaline de sulfide arsénieux avec de l'oxyde cuivrique, il se forme du sulfure cuivrique et de l'arséniate potassique. Quand on fait bouillir cette même solution avec de l'oxyde bismuthique pur, carbonaté, ou bien sous forme de nitrate basique, il se forme du sulfure bismuthique et de l'acide arsénieux. Lorsqu'on mêle le sulfide arsénieux avec trois ou quatre parties de soude, et un peu d'eau, et qu'on étend cette masse pâteuse sur de petits morceaux de verre qu'on dessèche bien et qu'on chauffe rapidement au rouge, dans un tube de verre, au travers duquel on fait passer un courant d'hydrogène sec, si la température est assez élevée, l'arsenic se réduit et sort de la combinaison dans laquelle il se trouvait fixé. On en obtient alors une partie sous forme de glace métallique qui vient se déposer dans le tube de verre; tandis que l'autre, entraînée par le gaz qui la tient en suspension, communique à sa flamme, lorsqu'on l'allume, une teinte bleuâtre et produit des taches arsénicales sur la capsule de porcelaine qu'on tient dans cette flamme. On croit généralement que, par ce procédé, on obtient de l'hydrogène arsénié; mais c'est à tort, car, quoiqu'on obtienne des glaces arsénicales en chauffant au rouge le tube, sur un point quelconque de son étendue, en avant de la partie chauffée, ce

phénomène n'est absolument dû qu'à ce qu'on transforme par là les particules d'arsenic tenues en suspension par le gaz en vapeur arsénicale qui se condense sur les parties froides du tube. Il est facile de se convaincre de la réalité de cette assertion, en faisant passer le gaz chargé des particules arsénicales à travers de l'eau, puis au travers d'un long tube rempli de coton ou laine mouillée. De l'extrémité du tube, il ne se dégage alors que de l'hydrogène; tout l'arsenic reste dans l'eau et le coton mouillé, sous forme de poudre noire.

En fondant ensemble deux équivalents de sulfide arsénieux et quatre équivalents de soude, il se forme d'abord du sulfarsénite du sulfosodique, et de l'arsénite sodique. Quand on chauffe ce mélange dans un courant d'hydrogène, l'acide arsénieux seul se réduit d'abord en produisant de l'arsenic métallique; le sulfide ne se réduit que plus tard, et sous l'influence d'une température plus élevée. Quoique cette méthode de réduction donne des résultats très-précis, il n'en est pas moins vrai qu'elle ne suffit pas pour distinguer l'arsenic d'avec l'antimoine. (*Voir § 97, a. 3.*) Voici le dessin de l'appareil qu'on emploie pour cette réduction :

Fig. IV.



a, est le flacon d'où le gaz se dégage; *b*, un tube rempli de chlorure calcique; *c*, le tube dans lequel on a mis, en *d*, les

morceaux de verre portant le mélange. Quand l'appareil est complètement rempli de gaz hydrogène pur, on chauffe d'abord tout doucement pour éloigner l'humidité qui peut s'y trouver encore; puis ensuite on chauffe très-brusquement, avec le chalumeau, afin d'empêcher qu'il ne se sublime du sulfide arsénieux non décomposé. En opérant ainsi, la glace métallique vient se déposer en *c*. Nous exposerons, au n° 40 de ce paragraphe, une nouvelle méthode pour l'extraction de l'arsenic métallique du sulfide arsénieux; elle est plus sensible que celle que nous venons de développer, et elle possède de plus le grand avantage d'empêcher de confondre l'arsenic avec l'antimoine.

4° *Le sulfure ammonique* produit aussi du sulfide arsénieux, qui ne se précipite pas quand les liqueurs sont neutres ou alcalines; il reste alors en dissolution sous forme de sulfarsénite sulfammonique. Une addition d'acide le précipite à l'instant de cette solution.

5° *Le nitrate argentique* produit, dans les solutions neutres, des arsénites; et le nitrate argentic-ammonique détermine, dans les solutions d'acide arsénieux, ou des arsénites lorsqu'elles contiennent un acide libre, un précipité jaune d'arsénite argentique (2AgO , AsO_3), soluble dans l'acide nitrique étendu, ainsi que dans l'ammoniaque.

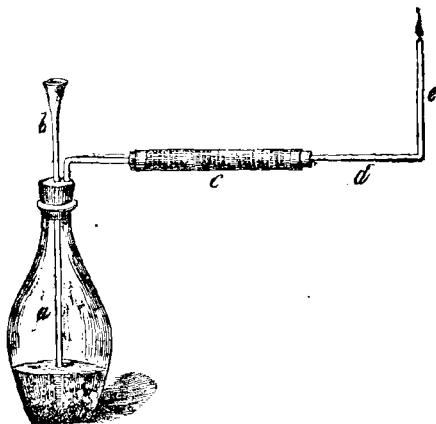
6° *Le sulfate cuivrique et le sulfate cuprico-ammonique* produisent, dans les mêmes circonstances que les sels d'argent, des précipités vert jaunâtre d'arsénite cuivrique (2CuO , AsO_3).

7° Lorsqu'on dissout de l'acide arsénieux dans un excès de *potasse caustique*, ou qu'on verse dans la solution d'un arsénite à base d'alcali de la potasse caustique, et qu'on y ajoute alors un peu d'une solution étendue de *sulfate cuivrique*, et qu'on fait bouillir, on obtient un précipité rouge d'oxyde cuivreux, et il reste dans la liqueur de l'arséniate potassique. Quand on a la précaution de ne pas employer trop de sulfate cuivrique, cette réaction est excessivement sensible. Lorsqu'il n'est plus possible de voir par transmission la couleur rouge du précipité d'oxyde cuivreux, il suffit de regarder de haut en bas

dans le tube pour l'apercevoir, même lorsqu'il n'y en a que de très-faibles traces. Tout importante que soit cette réaction pour confirmer la présence de l'acide arsénieux, et surtout pour servir à le distinguer d'avec l'acide arsénique, il est clair qu'il ne faudra jamais conclure, d'après elle seule, la présence de l'arsenic, puisque, dans les mêmes circonstances, bien d'autres substances, telles que le sucre de raisin, par exemple, produisent le même précipité rouge d'oxyde cuivreux.

8° Quand on mêle dans une fiole à dégager les gaz une solution neutre ou acide d'acide arsénieux, ou d'une de ses combinaisons avec du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique, on obtient de l'arséniure hydrique (AsH_3), en opérant absolument de la même manière que pour obtenir l'hydrogène antimonié (§ 97, a. 7). Cette propriété de l'arsenic nous fournit un réactif excessivement sensible pour le déceler, et un procédé très-utile pour l'isoler. Pour atteindre l'un ou l'autre de ces deux buts, on procède ainsi que nous l'avons dit pour l'antimoine (p. 127). Nous donnons ici le dessin de l'appareil employé, afin de le faire aussi bien comprendre que possible :

Fig. V.



a, flacon d'où se dégage le gaz, et dans lequel on met un morceau de zinc et de l'eau ; *b*, tube à entonnoir par lequel on verse d'abord de l'acide sulfurique, puis la liqueur dans laquelle on veut déceler la présence de l'arsenic ; *c*, est un tube de verre rempli de coton ou de laine cardée bien lâche, ou mieux de morceaux de chlorure calcique fondu, auquel est joint par un bouchon le tube courbé *d* qui est étiré en pointe ouverte en *e*. Quand le dégagement de gaz a commencé depuis assez longtemps pour qu'on soit assuré qu'il ne reste plus d'air atmosphérique dans l'appareil, on allume le gaz en *e* après avoir enveloppé le flacon *a* dans une serviette, afin de ne pas être blessé dans le cas où il ferait explosion. Avant de commencer l'essai, il faut s'assurer d'abord que le zinc et l'acide sulfurique employés ne contiennent pas d'arsenic, ce qu'on fait en tenant une petite capsule de porcelaine au-dessus de la flamme, de manière à ce qu'elle puisse s'étendre sur une partie quelconque de sa surface. On parvient au même but en portant au rouge le milieu du tube *d*, *e* qui, dans ce cas, doit être tenu couché, et non point relevé. Si on n'obtient pas trace d'arsenic sur la capsule, non plus que dans le tube, c'est une preuve que les réactifs employés sont purs. On peut verser alors en toute sûreté la liqueur à examiner, par le tube en entonnoir, dans le flacon à dégagement. Dans le cas où elle contient de l'arsenic, il se dégage du tube *e* avec l'hydrogène, de l'hydrogène arsénié qui colore immédiatement la flamme en bleu, ce qui provient de ce que l'arsenic réduit se trouve porté au rouge dans son intérieur ; en même temps il s'élève de la flamme une fumée blanche d'acide arsénieux qui s'attache aux corps froids. Si alors on tient une capsule de porcelaine dans la flamme, tout l'arsenic produit et qui ne s'est pas réoxydé, vient s'y attacher sous forme de taches noires, absolument de la même manière que le fait l'antimoine (*Voyez p. 127*). Les taches produites par l'arsenic diffèrent de celles de l'antimoine, en ce qu'elles sont d'un noir plus brun et très-brillantes, tandis que celles d'antimoine sont tout à fait noires, mates et sans éclat.

En chauffant alors au rouge le milieu de la plus longue branche du tube *d*, on obtient, dans la partie froide du tube, une belle plaque métallique qui est plus foncée et d'un blanc moins argenté que celle que produit l'antimoine dans les mêmes circonstances, et dont on la distingue d'ailleurs, ainsi que nous allons le dire, à l'odeur d'ail qu'elle répand quand, après avoir coupé le tube dans l'intérieur duquel se trouve la plaque métallique, on la chauffe au contact de l'air.

Si des taches se sont formées sur la capsule de porcelaine, et qu'on ait par conséquent lieu de croire à la présence de l'arsenic, il faut se convaincre qu'elles sont bien dues à de l'arsenic, et non point à de l'antimoine. Or, comme l'odeur que nous avons signalée ne suffit point à elle seule pour écarter toute espèce de doute, on opère suivant l'une des méthodes que nous allons indiquer.

a. On chauffe au rouge le milieu du tube au travers duquel passe le gaz, et on se procure ainsi une glace métallique qu'il faut chercher à avoir aussi grande que possible. On fait ensuite passer au travers du tube un courant très-lent de sulfure hydrique, en chauffant en même temps avec la lampe à esprit-de-vin la plaque métallique en sens inverse de celui que parcourt le courant de gaz. Si l'enduit n'est composé que d'arsenic, et seulement dans ce cas, on obtient du sulfure arsénieux jaune. Lorsqu'il est formé d'antimoine seulement, on obtient du sulfure antimonieux orange ou noir, et dans le cas où la glace métallique est un mélange de ces deux métaux, leurs deux sulfures viennent se sublimer près l'un de l'autre, de telle manière que le sulfure arsénieux qui est le plus volatil se trouve toujours au-devant du sulfure antimonieux qui l'est beaucoup moins que lui. Il n'y a pas longtemps qu'on a proposé cette transformation de l'arsenic et de l'antimoine en sulfures comme le moyen le plus sûr de distinguer ces deux métaux l'un d'avec l'autre, mais la différence existant entre la couleur et la volatilité de ces deux sulfures n'est point assez grande pour pouvoir écarter toute chance d'erreurs, ainsi que l'expérience l'a prouvé. Cette épreuve acquiert, en

échange, une grande certitude lorsqu'on fait ensuite passer, à froid, au travers du tube contenant le sulfide arsénieux, ou le sulfure antimonieux, ou enfin un mélange des deux, un courant de chlorure hydrique sec. Si on n'a affaire qu'à du sulfide arsénieux, rien ne change, même en continuant pendant longtemps le traitement par le gaz. Par contre, si ce n'était que de l'antimoine, tout disparaît, ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut. Enfin, si c'était un mélange de ces deux sulfures, le premier resterait intact, tandis que le sulfure antimonieux disparaîtrait à l'instant. Si ensuite on fait passer dans le tube quelque peu d'ammoniaque, le sulfide arsénieux s'y dissout, ce qui permet de le séparer facilement d'avec le soufre qui peut s'être déposé en même temps que lui.

Lorsque ces différentes réactions concordent toutes entre elles, il ne peut rester le moindre doute sur la présence de l'arsenic.

b. On abaisse horizontalement la branche *e*, on allume le gaz, et on le fait brûler dans un petit ballon de verre de la capacité d'à peu près 384 grammes d'eau, qu'on couche dans un verre à précipités rempli d'eau froide, dans laquelle on le tourne sans cesse afin qu'il ne s'échauffe pas. Après quelque temps, et quand tout l'oxygène du flacon est consumé, ce qu'on reconnaît à ce que la flamme ne brûle plus que faiblement, on substitue un second ballon au premier, en continuant ainsi de suite jusqu'à ce qu'on en ait rempli plusieurs. Ces ballons peuvent contenir de l'acide arsénieux, de l'oxyde antimonique, ou un mélange des deux. Dans le premier cas, l'enduit blanc qu'on obtient doit se dissoudre tout entier dans l'eau chaude, ce qui permet d'étudier la solution ainsi obtenue à l'aide des réactifs usités pour cela. Dans le second cas, rien ne se dissout, non plus, que dans le troisième, c'est-à-dire, lorsqu'il se trouve une suffisante quantité d'oxyde antimonique, parce qu'il se forme alors de l'arsénite antimonique qui est insoluble. On manifeste la présence de l'arsenic dans ce mélange en le dissolvant dans quelque peu d'une solution étendue de potasse caustique, dans

laquelle on verse du sulfide hydrique, puis un excès de bicarbonate ammonique. Alors tout l'antimoine se précipite sous forme de sulfure, tandis que le sulfide arsénieux reste dissous dans l'excès de bicarbonate ammonique, d'où il se précipite lorsqu'on y ajoute du chlorure hydrique jusqu'à ce que la liqueur devienne acide.

Marsh est le premier qui ait indiqué la manière de découvrir l'arsenic au moyen de l'hydrogène arsénié.

9° Lorsqu'on mêle de l'acide arsénieux avec *de la soude contenant du charbon*, et qu'après avoir complètement desséché le mélange, on le met dans un tube de verre bien sec, étiré en pointe par un bout, et qu'on l'y chauffe jusqu'au rouge avec la lampe à esprit-de-vin, en chauffant d'abord la partie ouverte, et reculant ensuite jusqu'à la pointe, le charbon s'oxyde aux dépens de l'acide arsénieux, de l'arsenic devient libre, se volatilise et va se condenser, sous forme de glace métallique plus ou moins noire et très-brillante, dans le tube au-dessus de la partie chauffée, d'où on peut le chasser plus loin en le chauffant. Dans ce cas, il dégage au contact de l'air l'odeur d'ail qui le caractérise.

Pour réduire l'acide arsénieux libre, on emploie, au lieu de soude mélangée de charbon, tout simplement un morceau de charbon, et voici comment : On dépose l'acide arsénieux dans la partie effilée du tube, et on glisse au-dessus de lui un petit morceau de charbon, qu'on chauffe au rouge avant que de volatiliser l'acide arsénieux. Ce procédé a le grand avantage de salir moins le tube que lorsqu'on se sert du mélange de soude et de charbon.

Lorsqu'en traitant, par la soude et le charbon, un sel qu'on présume contenir de l'arsenic, on n'obtient pas de glace métallique, il n'en faut pas conclure l'absence de ce métal. Il faut auparavant s'assurer si le sel suspect est capable d'abandonner son arsenic, lorsqu'on le traite ainsi que nous venons de le dire ; car ce ne sont pas toutes les combinaisons de l'acide arsénieux qui fournissent alors des glaces bien sensibles, ainsi que c'est

surtout le cas des arsénites de certains métaux pesants, tels que le fer.

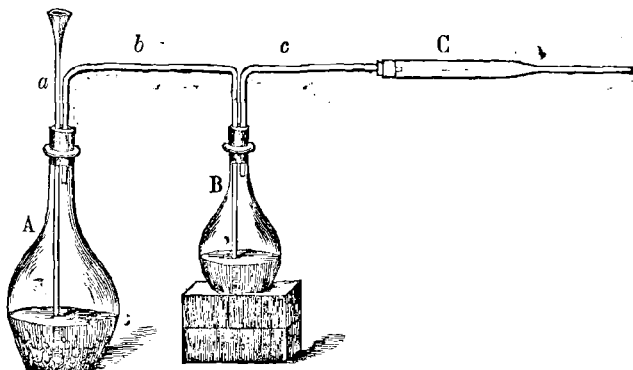
40° Quand on fond des arsénites, de l'acide arsénieux ou du sulfide arsénieux avec un mélange fait à parties égales de soude bien desséchée et de cyanure potassique, on obtient toujours, et quelle que soit la nature des bases avec lesquelles cet acide est uni, tout l'arsenic réduit, et souvent aussi les métaux auxquels il était uni, parce que la totalité de leur oxygène se porte sur une partie du cyanure potassique qu'il fait passer à l'état de cyanate potassique. Lorsqu'on réduit du sulfide arsénieux, il se forme du sulfocyanate potassique.

On met la combinaison arsénicale parfaitement bien desséchée, ainsi que nous l'avons dit ailleurs, dans une boule soufflée à l'extrémité d'un petit tube de verre, et on l'y recouvre avec six fois autant du mélange parfaitement sec. Il ne faut remplir la boule qu'à moitié, ou un peu plus; sans cela, le cyanure potassique monte facilement dans le tube. Pour effectuer cette réduction, on se sert de la lampe à esprit-de-vin, avec laquelle il ne faut pas cesser trop tôt de chauffer, parce qu'il se passe souvent quelques instants avant que tout l'arsenic soit sublimé. Les glaces ainsi obtenues sont de la plus grande netteté. On les obtient facilement avec tous les arsénites dont les bases ne passent pas, sous l'influence de la chaleur, à l'état d'arséniures, ou bien qui le font en abandonnant la majeure partie de l'arsenic qu'ils contiennent. Cette méthode de réduction des combinaisons arsénicales par le cyanure potassique mérite d'être connue partout, puisqu'elle permet d'opérer sur de très-petites quantités d'arsenic, et qu'elle donne des résultats certains et des produits tout à fait purs.

Elle est surtout utile pour retirer l'arsenic métallique de son sulfure, et surpasse en simplicité et en précision toutes les méthodes indiquées jusqu'ici pour atteindre ce but.

La sensibilité de la méthode de réduction de l'arsenic par le cyanure potassique est singulièrement augmentée quand on chauffe le mélange dans un courant d'acide carbonique sec. Les

recherches que j'ai faites à ce sujet avec M. le docteur de Babe nous ont amenés à adopter la méthode suivante pour laquelle nous nous servons des deux appareils, *fig. VI* et *VII*.

Fig. VI.*Fig. VII.*

A est un grand ballon pour le dégagement de l'acide carbonique ; on le remplit à moitié avec de l'eau et du carbonate de chaux ordinaire ou du marbre , mais non pas avec de la craie , parce qu'elle ne donne pas de courant constant. A travers l'un des deux trous du bouchon passe un tube à entonnoir *a* qui descend presque jusqu'au fond du ballon. A l'autre s'adapte un tube à double courbure *b* qui amène le gaz dans le ballon *B* où il est desséché par l'acide sulfurique concentré qui s'y trouve. Le tube *c* amène l'acide carbonique dans le tube à réduction *C* qui est représenté, *fig. VII*, au tiers de sa grandeur. Quand l'appareil est monté, on broie dans un petit mortier le sulfide arsénieux, ou l'arsénite qu'on veut réduire, et qu'on doit avoir auparavant bien desséché avec environ 12 parties

d'un mélange fait avec 3 parties de soude et une de cyanure potassique. On met un peu de ce mélange en poudre sur une petite bande de papier fort courbée en gouttière qu'on glisse dans le tube à réduction jusqu'en *e*, il suffit de renverser alors cette gouttière pour que le mélange tombe de *d* en *e*, sans avoir touché aucun autre point du tube. Une fois qu'on a ainsi rempli le tube, on l'adapte à l'appareil à dégager le gaz, dans lequel on verse du chlorure hydrique en quantité suffisante pour avoir un courant d'acide carbonique de force moyenne. Ensuite on dessèche le mélange avec le plus grand soin, en chauffant doucement le tube dans toute sa longueur avec une lampe à esprit-de-vin. Quand on n'aperçoit plus trace d'eau dans le tube, et que le courant de gaz carbonique s'est assez ralenti pour que les bulles qui s'échappent encore de l'acide sulfurique en sortent à quelques secondes d'intervalle, on porte au rouge la partie *g* avec une lampe à alcool. Cela fait, on chauffe avec une autre lampe à alcool, mais plus forte, le mélange en passant de *d* en *e*, jusqu'à ce qu'on en ait chassé tout l'arsenic qui va se sublimer en *h*; il ne s'en dégage que très-peu en *i*, mais assez pour donner à l'air une odeur d'ail bien prononcée. Enfin, on avance lentement la seconde lampe jusqu'en *g*, afin de faire arriver en *h* tout l'arsenic qui peut s'être fixé dans la partie large du tube. Cela fait, on fond la pointe du tube, et on chauffe l'arsenic sublimé en *i* pour le faire arriver aussi en *h* où il forme une magnifique glace métallique. Cette méthode permet d'obtenir avec $\frac{1}{100}$ de grain de sulfure arsénieux, une glace d'arsenic métallique bien nette. Traités de cette manière, le sulfure antimonique et les combinaisons antimoniques en général ne donnent pas de glace métallique.

44° Quand on ajoute à de l'acide arsénieux, solide ou en dissolution, un peu d'acide acétique, puis de la potasse en excès, qu'on évapore à sec le mélange, et qu'on chauffe au rouge le résidu dans un petit tube, il se forme de l'alcarsine (oxyde cacodylique ($C_4H_6As + O$) facile à reconnaître à son odeur, aussi caractéristique qu'épouvantable. Il se transforme rapidement en

chlorure cacodylique lorsqu'on chauffe le résidu porté au rouge qui se trouve dans le tube, avec quelques gouttes de chlorure stanneux ; ce chlorure est tout aussi caractéristique que l'oxyde. Cette réaction nous offre donc aussi un moyen de reconnaître la nature de la glace métallique obtenue dans l'appareil de Marsh. Pour cela, on la fait bouillir avec de l'eau aérée jusqu'à ce qu'elle s'y dissolve, on ajoute alors de l'acide acétique, de la potasse en excès, on évapore à sec, on fait rougir le résidu dans un tube, et on procède ainsi que nous venons de le dire plus haut. Ce moyen d'éprouver les glaces d'arsenic a été proposé depuis peu par M. Bunsen. L'opération de la dissolution des glaces arsenicales dans l'eau est excessivement longue.

12^o Quand on expose de l'acide arsénieux ou une de ses combinaisons sur du charbon à la flamme intérieure du chalumeau, il se répand, surtout quand on a ajouté à l'essai un peu de soude, une odeur très-prononcée d'ail qui provient de la réduction et de la réoxydation de l'arsenic, elle est si sensible qu'elle peut servir à en déceler des traces. Malgré cela, cette réaction n'en peut pas moins causer de graves erreurs, de même que toutes celles qui se basent sur des odeurs. L'odeur d'ail n'appartient pas plus aux vapeurs d'acide arsénieux qu'à celles d'arsenic ; elle est probablement due à un degré inférieur d'oxydation de l'arsenic, et elle prend naissance toutes les fois qu'on chauffe de l'arsenic au contact de l'air.

e. Acide arsénique. AsO₅.

14^o L'acide arsénique est une masse limpide et incolore comme de l'eau, ou blanche, qui, au contact de l'air, tombe peu à peu en déliquescence, et se dissout lentement dans l'eau. Au rouge faible, il fond sans se décomposer ; à une température plus élevée, il se décompose en oxygène et acide arsénieux qui se volatilise.

2^o La plupart des arséniates sont insolubles dans l'eau. Parmi les arséniates neutres, il n'y a que ceux à base d'alcalis

qui soient solubles dans l'eau. La plupart des arséniate neutres et basiques supportent une forte chaleur rouge sans se décomposer. A cette température, les arséniate acides perdent leur excès d'acide qui se décompose en oxygène et acide arsénieux.

3° *Le sulfide hydrique* ne précipite pas ses solutions alcalines et neutres; en échange, il produit dans ses solutions acides un précipité jaune de sulfide arsénique (AsS_2) qui, pour peu que les solutions soient étendues, ne se forme qu'après très-long-temps, vingt-quatre heures, par exemple. La caléfaction facilite sa formation. Le sulfide arsénique se conduit tout à fait de même que le sulfide arsénieux en présence des différents dissolvants et agents de décomposition que nous avons énumérés en nous occupant du dernier. Quand on verse dans une solution d'acide arsénique libre ou combiné de l'acide sulfureux, on le ramène très-rapidement, à l'aide de la caléfaction, à l'état d'acide arsénieux, il suffit d'ajouter alors à la solution du sulfide hydrique, et, au besoin, un acide, pour en précipiter à l'instant tout l'arsenic sous forme de sulfide arsénieux.

4° *Le sulfure ammonique* transforme l'acide arsénique dans ses solutions neutres et alcalines en sulfide arsénique qui reste en dissolution sous forme de sulfarséniate sulfammonique. Une addition d'acide détruit cette combinaison, et en précipite du sulfide arsénique. Cette transformation s'effectue de cette manière plus promptement que lorsqu'on l'opère dans les solutions acides par le sulfide hydrique. La formation de ce précipité est beaucoup accélérée par l'application de la chaleur.

5° *Le nitrate argentique, ainsi que le nitrate argentic-ammonique* produisent, dans les circonstances où on les a employés pour l'acide arsénieux, un précipité très-caractéristique d'arséniate argentique, $3\text{AgO}, \text{AsO}_3$, qui est rouge brun, soluble dans l'acide nitrique étendu et dans l'ammoniaque.

6° *Le sulfate cuivrique, ainsi que le sulfate cuprico-ammonique* produisent, dans les circonstances où on les a fait agir

sur l'acide arsénieux, un précipité bleu verdâtre d'arséniatc cuivrique, 2CuO , HO , AsO_3 .

7° Les arséniates présentent, lorsqu'on les soumet à l'action de l'hydrogène, de la soude mêlée avec du charbon, du cyanure potassique, ou enfin, du chalumeau les mêmes caractères que l'acide arsénieux.

Conclusion et observations. — Pour séparer et reconnaître avec certitude les oxydes appartenant à la seconde division du sixième groupe, on rencontre quelques difficultés, surtout pour l'étain. Quand ce métal est à l'état de protoxyde, il est facile de le reconnaître; la réaction du chlorure aurique le fait reconnaître sur-le-champ, lors même qu'il est mélangé avec plusieurs autres oxydes. On peut séparer d'une manière assez complète par la voie humide l'oxyde stannique d'avec l'oxyde antimonique, au moyen d'une solution bouillante de crème de tartre, ou bien aussi avec une solution d'acide tartrique libre; mais ce procédé-là ne réussit que lorsque l'oxyde stannique est sous la variété qu'on obtient en traitant l'étain par l'acide nitrique. Pour lui donner cette forme, il faut, dans le cas où on n'a pas affaire à un alliage, opérer la réduction de l'étain par la voie humide, au moyen du zinc, en évitant, avec le plus grand soin, qu'il ne se trouve de l'acide nitrique dans la solution, ou bien, par la voie sèche, à l'aide du cyanure potassique. La méthode de séparation de ces métaux, basée sur la manière dont ils se conduisent en présence de l'ammoniaque donne toujours lieu à des erreurs parce que les degrés supérieurs de sulfuration de l'antimoine sont solubles dans l'ammoniaque, et que le sulfure antimonieux lui-même n'y est point tout à fait insoluble lorsqu'il est mêlé avec des traces de soufre libre, ce qu'il est presque impossible d'éviter.

On ne doit admettre comme prouvée l'existence de l'oxyde stannique qu'après l'avoir transformé à la flamme de réduc-

tion du chalumeau en un globule métallique que sa malléabilité permet de distinguer facilement d'avec l'antimoine métallique. Cette réduction s'opère très-facilement à l'aide d'un mélange de parties égales de cyanure potassique et de soude. Il faut seulement prendre bien garde que l'oxyde stannique ne contienne plus trace d'acide nitrique, ce qui causerait une violente explosion.

Pour se convaincre que le grain métallique malléable obtenu de cette manière est bien de l'étain, il faut le faire bouillir avec un peu de chlorure hydrique concentré, et essayer la solution ainsi obtenue, après l'avoir étendue d'eau, par le chlorure mercurique, ainsi que nous l'avons dit (§ 97, b. 7).

Au chalumeau, on distingue les oxydes stannique et antimonique isolément, ou mélangés, à l'enduit si caractéristique que produit le dernier, et l'étain au grain métallique malléable qui reste après que tout l'antimoine s'est volatilisé. Malgré cela, l'expérience nous a appris que les commençants ne réussissent pas toujours de cette manière à reconnaître ces deux oxydes lorsqu'ils sont mélangés. La présence de l'antimoine est encore manifestée par la couleur de son sulfure, ainsi que par la décomposition de son chlorure en présence de l'eau. La couleur du sulfure devient un caractère incertain dans le cas où le sulfure antimonieux est mêlé à beaucoup de sulfide arsénieux. Dans ce cas on peut faire rougir les sulfures mélangés pour volatiliser le sulfide arsénieux, on dissout ensuite le résidu dans le chlorure hydrique, et on traite de nouveau la solution par le sulfide hydrique.

On ne peut, généralement parlant, pas dire qu'il soit difficile de découvrir l'arsenic, surtout lorsqu'on évite des chances d'erreurs en ne faisant que remarquer, sans en tirer d'autres conclusions, les réactions secondaires, telles que l'odeur qui se répand, lorsqu'on chauffe l'arsenic sur du charbon au contact de l'air. Quand on cherche à déceler l'arsenic, on doit se faire une règle de n'admettre sa présence que lorsque les différentes réactions indiquées concordent parfaitement, et surtout qu'on a obtenu l'arsenic à l'état métallique.

On peut le séparer assez complètement d'avec l'étain, en faisant détoner les sulfures de ces deux corps avec du salpêtre et de la soude. En général, la présence de l'étain ne gêne en aucune façon la découverte de l'arsenic; il en est tout autrement de l'antimoine, surtout quand on se sert de l'appareil de Marsh. Lorsqu'à l'aide de cet appareil on a obtenu une glace métallique, il ne faut donc pas prononcer sur l'existence de l'arsenic, avant que de s'être convaincu, par l'étude ultérieure de cet enduit, qu'il est bien dû à ce métal. Pour atteindre ce but, la meilleure méthode à employer est, sans contredit, celle que nous avons rapportée § 97, d. 8, puisque c'est elle qui est la plus sensible, et qui donne les conclusions les plus infaillibles.

C'est à l'aide du bicarbonate ammonique qu'on opère la séparation complète et qu'on établit une distinction tranchée entre l'arsenic et l'antimoine. Le sulfure antimonieux, dans ce réactif, est totalement insoluble, tandis que le sulfide arsénieux s'y dissout facilement. Mais ce n'est que dans certains cas qu'on peut employer en toute sécurité cette méthode, et seulement lorsqu'on est bien sûr que le sulfure antimonieux ne contient ni un sulfure supérieur ni du soufre libre. Dans tous les autres cas cette marche offre beaucoup de chances d'erreur; elle est donc bien admirablement appropriée à l'étude ultérieure des produits de combustion obtenus avec l'appareil de Marsh (voyez p. 439); tandis qu'en échange il est impossible de l'appliquer à la séparation des sulfures obtenus par la voie ordinaire. La séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic, basée sur la manière dont se conduisent leurs sulfures en présence du chlorure hydrique ou de l'ammonique caustique, est encore bien plus incomplète. On ne peut pas non plus séparer ces deux métaux en faisant bouillir la solution potassique de leurs sulfures avec de l'oxyde cuivrique. On obtient de beaucoup meilleurs résultats en faisant détoner ces sulfures avec de la soude et du salpêtre, en traitant par l'eau la masse ainsi obtenue, et en décomposant par l'acide nitrique la petite quantité d'antimoniate alcalin basique qui peut se trouver en dissolution dans la li-

queur. De cette manière, on obtient presque tout l'antimoine sous forme insoluble, tandis que la plus grande partie de l'arsenic reste en dissolution dans la liqueur.

Lorsqu'on réduit des arsénites ou des arséniates par la soude mélangée avec du charbon, ou par le cyanure potassique et la soude, la présence de l'antimoine ne peut pas donner lieu à des erreurs.

C'est à l'aide du nitrate argentique que nous reconnaissons le plus facilement, dans leur solution aqueuse, les acides arsénieux et arsénique. Dans le cas où la liqueur contient d'autres substances qui empêchent qu'on ne l'essaye directement, il faut précipiter le tout par le sulfide hydrique, dissoudre les sulfures dans la potasse caustique, puis faire bouillir la solution avec de l'oxyde bismuthique pur ou son carbonate, ou son nitrate basique. Ensuite on filtre pour séparer le sulfure bismuthique formé, et on essaye une partie de la liqueur filtrée suivant le § 97, d. 7, au moyen du sulfate cuivrique, pour y déceler l'acide arsénieux. On en neutralise une autre par l'acide nitrique, et on l'essaye avec le nitrate argentique pour y déceler l'acide arsénique.

B. ACTION DES ACIDES.

§ 98.

Les réactifs usités pour la recherche des acides se divisent, comme ceux qu'on emploie à la recherche des bases, en *réactifs généraux* servant à former les *groupes*, et en *réactifs spéciaux* servant à signaler la présence de chacun des acides en particulier. La détermination des groupes ainsi que de leurs bornes ne peut être faite avec précision, elle est beaucoup plus difficile pour les acides, que pour les bases.

Tous les acides se rapportent à deux grandes divisions : les *acides inorganiques* et les *acides organiques*. Il est difficile de caractériser nettement ces deux divisions. Nous ne pouvons, dans ce but, appeler à notre aide la composition ternaire comme caractère des acides organiques, sans, par exemple, en exclure

l'acide oxalique (1); non plus que leur naissance sous l'influence de la vie; tant, parce que cette définition ne différencie pas assez certains acides, tels que les acides formique, urique, etc., que, parce qu'elle n'est pas juste au point de vue scientifique, puisque les phénomènes vitaux qu'on observe dans les animaux et les plantes ne sont que des modifications de nos procédés chimiques. Le caractère auquel nous nous arrêterons est basé sur la manière dont les acides se conduisent lorsqu'on les expose à une température élevée. Ensuite de ce principe, nous appellerons *acides organiques* tous ceux dont les sels, surtout à base d'alcalis ou de terres alcalines, se décomposent au rouge en abandonnant du charbon. Ce caractère est tellement facile à saisir qu'il permet de savoir à l'instant à quelle division il faut rapporter l'acide qu'on a entre les mains. Les sels d'acides organiques à base d'alcalis ou de terres alcalines passent à l'état de carbonates lorsqu'on les chauffe au rouge.

I. ACIDES INORGANIQUES.

PREMIER GROUPE.

Acides qui sont précipités de leurs solutions neutres par le chlorure barytique. Acides arsénieux, arsénique, chromique, sulfurique, phosphorique, borique, oxalique, fluorure hydrique, carbonique et silicique.

Pour plus de facilité, nous établirons quatre divisions dans ce groupe.

1^o Acides qui, dans leur solution acide, sont décomposés par le sulfure hydrique, et qu'on doit avoir découvert déjà en procédant à la recherche des bases : *acides arsénieux, arsénique et chromique.*

2^o Acides non décomposables dans leur solution acide par le sulfure hydrique, et dont les sels barytiques sont insolubles dans le chlorure hydrique. A cette division n'appartient que l'*acide sulfurique* seul.

(1) A moins cependant qu'on n'admette l'eau comme faisant partie intégrante de sa constitution, et non point comme lui servant de base.

3° Acides non décomposables dans leur solution acide par le sulfide hydrique, et dont les sels barytiques se dissolvent sans se décomposer, visiblement du moins, dans le chlorure hydrique, parce qu'en chauffant ou concentrant leur solution dans ce réactif, ces acides ne peuvent point être isolés et mis à nu : *acides phosphorique, borique, oxalique et fluorure hydrique*. Si nous rangeons dans ce groupe l'acide oxalique, quoiqu'il appartienne aux acides organiques, c'est parce que ses sels se décomposent au rouge sans se carboniser, on pourrait en conclure à tort l'absence des acides organiques.

4° Acides qui ne sont pas précipités de leur solution acide par le sulfide hydrique, et dont les sels barytiques se dissolvent dans le chlorure hydrique en se décomposant et en mettant leur acide en liberté : *acides carbonique et silicique*.

PREMIÈRE DIVISION.

§ 99.

a. Nous avons vu plus haut que les *acides arsénieux et arsénique* sont décomposés par le sulfide hydrique en leurs sulfures correspondants. C'est à cause de cette réaction qu'ils feraient prendre pour des bases plutôt que pour des acides que nous avons été obligé d'en parler en nous occupant des bases. (Voyez § 97.)

b. Acide chromique. CrO_3 .

1° L'acide chromique se présente sous forme de masse cristalline rouge écarlate, ou de cristaux en aiguilles bien déterminées. Au rouge, il se décompose en oxyde chromique et en oxygène. Exposé à l'air, il tombe rapidement en déliquescence. Il se dissout dans l'eau, qu'il colore en rouge brun foncé. Cette solution conserve sa couleur même lorsqu'elle est très-fortement étendue.

2° Tous les chromates sont rouges ou jaunes. La plupart d'entre eux sont insolubles dans l'eau. Quelques-uns se décomposent au rouge. Ceux qui sont à base d'alcalis résistent au feu et se dissolvent dans l'eau. Les solutions des chromates alcalins neutres

sont jaunes ; celles des chromates acides sont rouges ; elles conservent ces teintes-là , même lorsqu'elles sont fortement étendues. La couleur jaune de la solution d'un chromate neutre passe au rouge lorsqu'on y verse un acide minéral , parce qu'il s'y forme alors un sel acide.

3° *Le sulfide hydrique* réduit l'acide chromique libre et combiné , en produisant de l'oxyde chromique , de l'acide sulfurique , de l'eau et un dépôt de soufre. La chaleur favorise cette décomposition. Quand la solution ne contient pas un acide libre , il n'y a qu'une partie de l'oxyde chromique formé qui se dissout dans l'acide sulfurique né en même temps que lui , et il se dépose un précipité gris verdâtre formé d'hydrate d'oxyde chromique et de soufre. Quand la liqueur contient un acide libre , le précipité qui se forme est de beaucoup plus petit et formé de soufre presque pur. Dans l'un et l'autre cas la liqueur se colore en vert , parce qu'il s'y dissout un sel à base d'oxyde chromique.

4° Il y a encore plusieurs autres moyens de ramener l'acide chromique à l'état d'oxyde. Nous pouvons employer dans ce but *l'acide sulfureux* , ou bien le chauffer avec *du chlorure hydrique* , surtout après y avoir ajouté de l'alcool. Il se dégage alors du chlorure d'éthyle et de l'aldéhyde. On peut aussi se servir dans ce but , du zinc métallique , ou bien enfin chauffer l'acide chromique avec de l'acide tartrique ou oxalique , etc. Ces différentes actions sont faciles à reconnaître à ce que la couleur rouge ou jaune de la solution passe à la teinte verte caractéristique des sels d'oxyde chromique.

5° *Le chlorure barytique* produit un précipité blanc jaunâtre de chromate barytique , BaO, CrO_3 , soluble dans les acides nitrique et chlorure hydrique.

6° *Le nitrate argentique* produit un précipité pourpre foncé de chromate argentique , AgO, CrO_3 , soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

7° *L'acétate plombique* produit un précipité jaune de chromate plombique , PbO, CrO_3 , soluble dans la potasse , peu soluble

dans l'acide nitrique étendu. Lorsqu'on le chauffe avec de l'ammoniaque sa couleur jaune passe au rouge.

8° Lorsqu'on fait fondre les chromates insolubles avec *du carbonate sodique et du salpêtre*, et qu'on dissout le tout dans l'eau, on obtient dans la liqueur tout l'acide chromique uni aux alcalis. L'addition d'un excès d'acide fait passer au rouge la couleur jaune de cette solution. Le précipité insoluble dans l'eau est formé des oxydes ou des carbonates, des métaux, aux oxydes desquels l'acide chromique était combiné.

Observations.— On doit avoir déjà découvert l'acide chromique, en faisant la recherche des bases, puisque le sulfide hydrique le transforme en oxyde chromique. La couleur des solutions de cet acide est d'ailleurs tellement prononcée qu'une fois qu'on la trouve il est presque inutile d'employer d'autres moyens pour s'assurer de sa présence. Quand on a des raisons pour croire à la présence de l'acide chromique dans une liqueur qui contient en même temps des oxydes métalliques, il faut opérer la réduction de l'acide chromique avec l'acide sulfureux, ou avec le mélange de chlorure hydrique et d'alcool, et non pas avec le sulfide hydrique. Les sels de plomb et d'argent caractérisent de la manière la plus tranchée cet acide dans sa solution aqueuse.

DEUXIÈME DIVISION.

§ 100.

a. Acide sulfurique. SO_2 .

4° L'acide sulfurique anhydre est une masse fibreuse, cristalline, qui fume très-fortement à l'air. Son hydrate est un fluide limpide, huileux et incolore. Tous les deux charbonnent les substances organiques. Ils s'unissent tous les deux à l'eau en toutes proportions, et en dégageant une chaleur bien sensible.

2° Les sulfates sont presque tous solubles dans l'eau; ceux qui ne s'y dissolvent pas sont blancs en général, et ceux qui

s'y dissolvent, incolores lorsqu'ils sont cristallisés. Les sulfates des alcalis et des terres alcalines ne se décomposent pas au rouge.

3° *Le chlorure barytique* produit, dans les solutions d'acide sulfurique et des sulfates, même les plus étendues, un précipité très-divisé, blanc et lourd de sulfate barytique, BaO, SO_3 , insoluble dans les acides nitrique et chlorure hydrique.

4° *L'acétate plombique* forme un précipité blanc et lourd de sulfate plombique, PbO, SO_3 , peu soluble dans l'acide nitrique étendu, soluble dans le chlorure hydrique concentré et chaud.

5° En faisant fondre, avec *des carbonates alcalins*, les sulfates insolubles dans l'eau et les acides, ils se transforment en carbonate et en sulfate de l'alcali employé.

6° En fondant des sulfates avec un mélange *de soude et de charbon* sur un fil de platine, à la flamme intérieure du chalumeau, l'acide sulfurique se réduit, et il se forme du sulfure sodique qu'il est facile de reconnaître à l'odeur de sulfure hydrique qu'il dégage lorsqu'on l'humecte avec un acide. En portant le sel traité de cette manière sur un papier imbibé d'une solution plombique, ou sur une pièce de monnaie d'argent neuve, il s'y forme aussitôt une tache noire de sulfure plombique ou argenteuse.

Observations. — Il est facile de distinguer l'acide sulfurique de presque tous les autres acides, à la réaction caractéristique et extrêmement sensible qu'il exerce sur les sels barytiques. Il faut se garder de confondre avec le sulfate barytique les précipités de chlorure et de nitrate barytiques qui se forment toutes les fois qu'on verse les solutions aqueuses de ces sels dans des liqueurs qui contiennent beaucoup d'acide nitrique, ou chlorure hydrique libres. On distingue facilement ces précipités-là d'avec le sulfate barytique, parce qu'ils se dissolvent lorsqu'on étend d'eau la liqueur acide.

Par son action sur les sels barytiques, l'acide sulfurique pour-

rait être confondu avec le fluosilicate hydrique ; aussi, quoique cet acide n'entre pas dans le cercle de nos recherches, devons-nous faire observer que, pour peu qu'on ait quelques doutes sur la nature d'un précipité barytique de cette nature, on saura bien vite à quoi s'en tenir en le traitant au chalumeau avec le mélange de soude et de charbon (§ 100, 6).

TROISIÈME DIVISION.

§ 101.

a. Acide phosphorique. PO_5 .

Nous ne parlerons ici que de l'acide phosphorique tribasique, parce que c'est lui et ses sels qui reviennent le plus souvent en pharmacie. Nous ne parlerons pas des acides bibasique et unibasique.

1^o L'hydrate de l'acide phosphorique ordinaire, $PO_5 + 3HO$, constitue des cristaux limpides qui, à l'air, se changent rapidement en une solution sirupeuse et non caustique. Chauffé, il perd un ou deux atomes d'eau et se change par conséquent alors en hydrate d'acide pyro ou métaphosphorique.

2^o Les phosphates des bases fixes ne se décomposent pas complètement lorsqu'on les chauffe ; mais, suivant le degré de chaleur employé, ils peuvent se transformer en pyro ou métaphosphates, suivant qu'ils perdent un ou deux équivalents d'eau basique. De tous les phosphates, les phosphates alcalins sont les seuls qui, à l'état neutre, soient solubles dans l'eau. Leur solution possède une réaction alcaline.

3^o Le chlorure barytique produit, dans la solution aqueuse des phosphates neutres ou basiques, un précipité de phosphate barytique blanc, $2BaO, HO, PO_5$, ou $3BaO, PO_5$, soluble dans les acides nitrique et chlorure hydrique, peu soluble dans le chlorure ammonique (1).

4^o La solution de gypse fait naître, dans les solutions neutres

(1) Le précipité qui se forme a la première de ces formules, lorsque la solution contient un phosphate alcalin à deux équivalents de base fixe ou d'ammoniaque ; lorsqu'il en a trois, le précipité possède la seconde de ces formules.

ou alcalines, un précipité blanc de phosphate calcique, $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{PO}_3$, ou $3\text{CaO}, \text{PO}_3$, très-soluble dans les acides, même dans l'acide acétique.

5° *Le chlorure ou le sulfate magnésique* produisent, dans les liqueurs neutres, un précipité blanc de phosphate magnésique, $2\text{MgO}, \text{HO}, \text{PO}_3$, qui n'est sensible que dans les solutions concentrées, surtout après qu'on les a chauffées. Mais si on verse dans la liqueur de l'*ammoniaque libre* ou *carbonatée*, il se forme, même dans les solutions très-étendues, un précipité blanc, cristallin, de phosphate basique ammoniac-magnésique, $2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{PO}_3$ qui se dépose facilement au fond du vase, et qui, insoluble dans l'ammoniaque et dans le chlorure ammonique, se dissout facilement dans les acides, même dans l'acide acétique. Le précipité ne se forme souvent qu'après un certain temps : on facilite sa production en remuant la liqueur (§ 89, d. 7).

Les solutions des sels magnésiques produisent aussitôt, dans les solutions même étendues des phosphates à trois équivalents de base fixe, un précipité de phosphate magnésique basique, $3\text{MgO}, \text{PO}_3$.

6° *Le nitrate argentique* précipite, de la solution des phosphates alcalins neutres et basiques, du phosphate argentique, $\text{PO}^3 + 3(\text{AgO})$, jaune clair. Si la liqueur dans laquelle s'est formé le précipité contenait un phosphate basique, elle devient alors neutre ; si elle contenait un sel neutre, elle devient acide, parce que, pour trois équivalents d'oxyde argentique que l'acide nitrique cède à l'acide phosphorique, il ne reçoit que deux équivalents d'alcali et un équivalent d'eau ; or, comme ce dernier ne lui ôte rien de ses propriétés acides, il est clair que la solution doit devenir acide dans le second cas.

7° *L'acétate plombique* produit, dans les solutions neutres ou alcalines, un précipité blanc de phosphate plombique, $3\text{PbO}, \text{PO}_3$, soluble dans l'acide nitrique, presque insoluble dans l'acide acétique. La manière dont il se conduit, lorsqu'on le traite par le chalumeau, offre un excellent moyen de découvrir l'acide phosphorique. Chauffé sur le charbon, à la flamme

intérieure du chalumeau, il ne se réduit pas, ou avec la plus grande peine, et la perle ainsi obtenue, transparente et incolore à la flamme d'oxydation, se trouble par le refroidissement; elle cristallise ensuite et présente presque toujours alors une forme dodécaédrique bien nette.

8° Quand on verse, sur une combinaison contenant de l'acide phosphorique, n'importe sous quelle forme, du chlorure hydrique, jusqu'à ce qu'elle devienne acide, et qu'on y ajoute alors une ou deux gouttes de chlorure ferrique, puis un excès d'acétate potassique, on obtient toujours un précipité blanc, en flocons gélatineux de phosphate ferrique, $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO} + 3\text{PO}_4$. Si on ajoute plus de chlorure ferrique qu'il n'en faut pour saturer tout l'acide phosphorique en présence duquel il se trouve, la liqueur dans laquelle le précipité est suspendu paraît rouge; dans l'autre cas elle est incolore. Quand l'acide phosphorique n'existe qu'en quantité *excessivement minime*, le précipité ne devient bien visible qu'après douze ou vingt-quatre heures. Ce procédé pour découvrir l'acide phosphorique est applicable à tous les cas; il est cependant utile surtout, pour déceler l'acide phosphorique dans les solutions acides des phosphates, des terres alcalines. Pour séparer tout l'acide phosphorique contenu dans ces derniers, il faut ajouter à leur solution assez de chlorure ferrique pour que la solution reste rouge après l'addition d'un excès d'acétate potassique. On fait bouillir et on précipite ainsi tout l'oxyde ferrique avec l'acide phosphorique, puis on filtre et on obtient, dans la liqueur filtrée, les terres alcalines sous forme de chlorures.

b. Acide borique. BO_2 .

1° Anhydre, l'acide borique constitue un verre incolore; hydraté, une masse blanche et poreuse, cristallisé, des espèces d'écaillés brillantes. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses solutions rougissent le tournesol et brunissent le curcuma.

2° Les borates ne se décomposent pas au rouge; les borates alcalins sont les seuls qui se dissolvent facilement dans l'eau

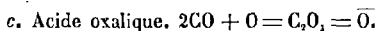
Leurs solutions sont incolores et présentent toutes, même celles des sels acides, une réaction alcaline.

3° *Le chlorure barytique* produit, dans les solutions des borates, quand elles ne sont pas trop étendues, un précipité blanc de borate barytique, BaO, BO_2 , soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux.

4° *Le nitrate argentique* produit, dans les solutions concentrées des borates, un précipité blanc de borate argentique, AgO, BO_2 , soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

5° En versant de l'*acide sulfurique* ou du *chlorure hydrique* dans les solutions des borates très-concentrées et préparées à chaud, il s'en précipite, par le refroidissement, de l'acide borique en brillantes écailles cristallines.

6° Lorsqu'on verse de l'alcool sur de l'acide borique libre ou sur des borates, après avoir ajouté à ces derniers de l'acide sulfurique, afin de mettre en liberté l'acide borique, et qu'on l'allume, la flamme de l'alcool se colore, surtout quand on remue le mélange, *en vert jaunâtre*. Cette coloration provient de l'acide borique qui, entraîné par la flamme de l'alcool, est porté par elle au rouge. Cette réaction devient beaucoup plus sensible lorsqu'on chauffe la capsule contenant le mélange, qu'on allume l'alcool, qu'on le laisse brûler un instant, qu'on l'éteint, puis le rallume ensuite. Alors, au moment où la flamme s'élève pour la première fois, ses bords paraissent verts, lors même que la substance qu'on examine contient trop peu d'acide borique pour qu'il colore la flamme en suivant le procédé habituel. Il faut prendre de l'acide sulfurique concentré et en prendre assez.



1° L'hydrate d'acide oxalique est une poudre blanche; l'acide oxalique cristallisé constitue des colonnes rhombes et incolores. Ces deux composés se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé brusquement dans des vases ouverts, une partie de l'hydrate se décompose, tandis que l'autre se volatilise sans se décomposer. Ces vapeurs excitent violemment la toux.

2° Au rouge, tous les oxalates se décomposent en acide et en oxyde carboniques. Quand les oxalates alcalins et terreux sont purs, ils se changent alors, sans déposer de charbon, en carbonates, et les oxalates métalliques laissent, suivant le degré de réductibilité de leur base, le métal pur ou son oxyde. Les oxalates alcalins, ainsi que quelques-uns des oxalates métalliques, sont les seuls de ces sels qui soient solubles dans l'eau.

3° *Le chlorure barytique* produit, dans les solutions neutres des oxalates, un précipité blanc d'oxalate barytique, $\text{BaO}, \bar{\text{O}}$, soluble dans les acides nitrique et chlorure hydrique, et moins soluble dans les sels ammoniacaux, que le borate barytique.

4° *Le nitrate argentique* produit, dans les mêmes circonstances, un précipité blanc d'oxalate argentique, $\text{AgO}, \bar{\text{O}}$, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

5° *L'eau de chaux*, ainsi que tous les sels calciques solubles, et la solution de gypse, produisent, dans les solutions de l'acide libre et combiné, même lorsqu'elles sont très-étendues, un précipité blanc très-divisé d'oxalate calcique, $\text{CaO}, \bar{\text{O}}$, qui se dissout très-facilement dans les acides nitrique et chlorure hydrique, et qui est presque insoluble dans les acides oxalique et acétique. Les sels ammoniacaux n'empêchent point sa formation. Une addition d'ammoniaque facilite beaucoup la précipitation des sels calciques par l'acide oxalique.

6° En chauffant de l'acide oxalique, ou un oxalate desséché, avec un excès d'*acide sulfurique concentré*, on lui enlève l'eau nécessaire à son existence; aussi l'acide oxalique se décompose-t-il alors en acide et en oxyde carboniques, qui se dégagent en produisant une forte effervescence, $\text{C}_2\text{O}_3 = \text{CO} + \text{CO}_2$. Quand on n'a pas opéré sur une trop petite quantité de matière, on peut allumer l'oxyde carbonique qui se dégage; il brûle avec une flamme bleue. Si, dans cette action, l'acide sulfurique prend une teinte foncée, c'est une preuve que l'acide oxalique était mélangé avec une substance organique.

d. Fluoride hydrique. FH .

1° Cet acide est un fluide incolore, très-volatil, fumant à l'air, dégageant des vapeurs piquantes, et miscible à l'eau en toutes proportions. Il se distingue de tous les autres par la propriété qu'il a de dissoudre la modification insoluble de l'acide silicique, ainsi que les silicates insolubles, dans le chlorure hydrique. Les produits de cette action sont du fluorure silicique et de l'eau, $\text{SiO}_2 + 3\text{FH} = \text{SiF}_4 + 3\text{HO}$. Le fluorure hydrique se décompose de la même manière, en présence des oxydes métalliques; il se forme des fluorures métalliques et de l'eau.

2° Les fluorures alcalins sont solubles dans l'eau, les fluorures terreux n'y sont pas, ou très-peu solubles. Le fluorure aluminique s'y dissout facilement. Les fluorures correspondant aux oxydes des métaux lourds sont presque tous très-peu solubles dans l'eau; par exemple, les fluorures cuivrique, plombique, zincique; beaucoup d'autres, tels que ceux de fer, d'étain, de mercure, etc., s'y dissolvent facilement.

Beaucoup de fluorures insolubles, ou peu solubles dans l'eau, se dissolvent dans le fluorure hydrique libre; d'autres ne s'y dissolvent pas.

Portés au rouge, dans un creuset, la plupart des fluorures ne se décomposent pas.

3° Quand on ajoute du chlorure calcique à une solution aqueuse de fluorure hydrique ou d'un fluorure, il y a production de fluorure calcique sous forme de précipité gélatineux si transparent qu'on croit d'abord que la liqueur n'a pas subi de changement; une addition d'ammoniaque opère sa complète séparation. Ce précipité est insoluble, à froid, dans les acides nitrique et chlorure hydrique, ainsi que dans les liqueurs alcalines. Il s'en dissout des traces, dans le chlorure hydrique, à l'aide de l'ébullition. Il est à peine plus soluble dans le fluorure hydrique libre que dans l'eau.

4° Quand on mêle un fluorure quelconque, en poudre fine, avec du verre ou du sable broyés aussi fin que possible, et qu'on

verse sur le mélange, dans un tube d'essai, de l'acide sulfurique concentré, il s'en dégage, lorsqu'on chauffe, du fluorure silicique qui forme au contact de l'air, quand'il est humide, un épais nuage blanc. Si, au moyen d'un tube, on fait passer ce gaz dans l'eau, il s'y dépose de l'acide silicique gélatineux, et la liqueur devient fortement acide, parce qu'il s'y forme en même temps du fluosilicate hydrique (*voyez* § 45). Quand on ne peut opérer que sur de très-petites quantités, il faut tout simplement faire passer le gaz qui se dégage au travers d'un tube de verre humecté d'eau; il ne tarde pas à se troubler dans toute sa longueur, à cause de l'acide silicique qui est mis en liberté. Faite de cette manière, cette réaction est très-sensible.

5° Lorsqu'on verse de l'*acide sulfurique* dans la solution d'un fluorure, et qu'on dépose cette liqueur acide sur une plaque de verre, recouverte d'une légère couche de cire qu'on obtient facilement en faisant fondre un morceau de cire sur une plaque de verre, à la surface de laquelle on l'étend bien uniformément, on peut l'attaquer en opérant comme nous allons le dire. Sur cette couche de cire on trace quelques caractères avec un corps qui ne soit pas trop dur: on se sert pour cela d'un morceau de bois ou d'os, sur lesquels on appuie assez fortement pour enlever la cire jusqu'au verre. Ces caractères paraissent plus ou moins corrodés, après l'opération, lorsqu'on a fait disparaître la cire, ce qu'on fait en chauffant la plaque, enlevant l'enduit avec un linge, et les particules de cire qui peuvent y adhérer encore, avec de l'essence de térébenthine.

Lorsqu'on n'a que fort peu de la solution acide dont nous venons de parler, on l'évapore doucement à sec, dans un verre de montre, dont le fond paraît terne et dépoli, après qu'on a enlevé le mélange avec de l'eau.

6° Si, dans un creuset de platine, fermé avec une plaque de verre, comme nous l'avons dit plus haut, on verse de l'acide sulfurique concentré sur un fluorure soluble ou insoluble, réduit en poudre fine; si l'on chauffe doucement le creuset, de ma-

nière à ne pas fondre la cire de la plaque, ce qu'on empêche d'ailleurs facilement en humectant, avec de l'eau, son côté extérieur; si enfin on laisse cette plaque en contact avec les vapeurs pendant 20 à 30 minutes, les caractères tracés sur la cire apparaissent sur la plaque de verre après qu'on en a enlevé la cire. Lorsque la quantité de fluorure hydrique dégagé par l'acide sulfurique est très-petite, il arrive souvent qu'après avoir enlevé la cire, on ne voit plus les caractères; il suffit, dans ce cas-là, de pousser l'haleine sur la plaque, pour les voir reparaitre, ce qui vient de ce que les parties attaquées retiennent mieux l'eau que celles qui ne le sont pas.

Observations. — La troisième section comprend, ainsi que nous l'avons dit, les acides phosphorique, borique, oxalique et fluorure hydrique; nous avons vu que leurs sels barytiques se dissolvent sans se décomposer dans le chlorure hydrique, d'où les alcalis les précipitent, sans altération, en neutralisant cet acide. Comme les arsénite, arséniate, et chromate barytiques présentent les mêmes propriétés, il est clair qu'il faut d'abord éloigner ces acides de la dissolution dans laquelle on veut chercher les acides phosphorique, borique, oxalique, ou fluorure hydrique. Il ne faut cependant pas attacher une grande importance à cette réaction, pour manifester la présence de ces acides, et encore moins pour les séparer d'avec d'autres acides, puisque les sels barytiques des acides dont nous nous occupons, et surtout celui que forme l'acide borique, ne sont pas précipités, par l'ammoniaque, de leur solution dans le chlorure hydrique, pour peu que la solution contienne d'acide libre, ou, ce qui revient au même, si elle contient une assez grande quantité d'un sel ammoniac.

On reconnaît toujours l'acide borique à la couleur qu'il communique à la flamme de l'alcool, quand on a soin de concentrer suffisamment les solutions avant que d'y verser l'alcool; ou bien, dans le cas où on aurait un borate, après y avoir ajouté

de l'acide sulfurique en quantité suffisante. Il est bon d'employer ce dernier concentré. Lorsque l'acide borique est libre dans la liqueur, il faut l'unir avec un alcali avant que de la concentrer; sans cela, il s'en perd une grande quantité qui est entraînée par les vapeurs d'eau.

L'acide phosphorique est suffisamment caractérisé par son sel argentique jaune; par les propriétés toutes spéciales de son sel basique ammoniaco-magnésique, dont la plus remarquable est son insolubilité dans le sel ammoniac; par la manière dont le phosphate plombique se comporte au chalumeau; et enfin, et surtout, par l'action qu'il exerce sur le mélange de chlorure ferrique et d'acétate potassique. Pour décomposer les phosphates terreux, le meilleur moyen que nous possédions consiste à les dissoudre dans le chlorure hydrique, et à traiter la liqueur par le chlorure ferrique, additionné d'acétate potassique.

Il est facile de reconnaître l'acide oxalique par la solution de gypse, pourvu qu'on se rappelle que le précipité qu'il y détermine ne doit pas disparaître par une addition d'acide acétique, ce qui le distingue de l'acide phosphorique; mais qu'il doit se dissoudre facilement dans le chlorure hydrique, et se transformer en carbonate calcique lorsqu'on le porte au rouge, ce qui le distingue du fluorure hydrique. Les oxalates terreux se décomposent totalement lorsqu'on les fait bouillir avec du carbonate sodique.

Enfin, il est difficile de confondre le fluorure hydrique avec aucun des autres acides; on le reconnaît toujours, et avec autant de netteté que de facilité, à la réaction indiquée au § 4. Les méthodes indiquées aux §§ 5 et 6 ne peuvent être appliquées que lorsqu'il n'y a pas d'acide silicique dans le mélange, ce qu'il ne faut pas oublier.

QUATRIÈME DIVISION.

§ 102.

a. Acide carbonique, CO_2 .

1^o A la température et sous la pression ordinaires, l'acide carbonique est un gaz incolore, tellement plus pesant que l'air qu'on peut le verser d'un vase dans un autre. Il est soluble dans l'eau. Cette solution, qui a un faible goût acide et piquant, abandonne tout son acide carbonique lorsqu'on la chauffe.

2^o Les carbonates alcalins perdent, au rouge, une partie de leur acide carbonique. Tous ceux dont la base est incolore sont blancs ou incolores. Les carbonates alcalins sont les seuls carbonates solubles à l'état neutre; leur solution est fortement alcaline. De plus, les carbonates terreux, ainsi que quelques carbonates métalliques, se dissolvent aussi dans l'eau lorsqu'ils sont à l'état de bicarbonates.

3^o Les carbonates sont décomposés par tous les *acides libres* solubles dans l'eau, à l'exception des cyanide et sulfide hydriques; l'acide carbonique se dégage alors avec effervescence sous forme de gaz incolore presque inodore, et rougissant le tournesol. Il faut, pour décomposer les carbonates, et surtout les carbonates alcalins, employer un excès d'acide, parce qu'en ne l'y mettant pas en quantité suffisante on n'arrive souvent qu'à former des carbonates acides, sans déterminer d'effervescence.

Pour découvrir, de cette manière, l'acide carbonique dans les corps, il faut d'abord verser sur eux de l'eau, et immédiatement après l'acide; comme de cette manière on voit sortir du fluide les bulles du gaz, on ne peut pas se tromper. Quand on veut se convaincre directement que le gaz qui s'échappe est bien de l'acide carbonique, on verse un peu de celui qui s'est dégagé dans le tube à essais (et non pas de la liqueur qui s'y trouve), dans un autre tube, au fond duquel on a versé un peu d'eau de chaux, avec laquelle on secoue fortement le gaz, qui, s'il est bien de l'acide carbonique, y forme un abondant précipité de carbonate calcique, CaO, CO_2 .

4° *L'eau de chaux ou de baryte* produit, dans les liqueurs contenant de l'acide carbonique ou des carbonates solubles, un précipité blanc de carbonate neutre calcique, CaO, CO_2 , ou barytique, BaO, CO_2 . Quand on veut reconnaître la présence de l'acide carbonique libre, il faut toujours employer un excès du réactif, parce que les carbonates terreux sont solubles dans l'eau lorsqu'ils sont acides. Les précipités formés se dissolvent avec effervescence dans les acides, d'où l'ammoniaque ne les précipite plus, une fois qu'on a chassé de la solution tout l'acide carbonique en la faisant bouillir.

5° *Les chlorures calcique et barytique* produisent immédiatement dans les carbonates alcalins neutres, et seulement à l'aide de l'ébullition dans les bicarbonates, un précipité de carbonate calcique ou barytique. Ils ne sont pas précipités par l'acide carbonique libre.

b. Acide silicique. SiO_2 .

1° Cet acide s'offre à nous sous deux modifications : l'une soluble dans l'eau et les acides ; l'autre n'est attaquée que par le fluorure hydrique. La modification soluble devient insoluble lorsqu'on la chauffe. En fondant l'acide silicique avec des alcalis libres ou carbonatés, on produit un silicate basique soluble dans l'eau. Les acides séparent de cette solution l'acide silicique, sous la modification soluble. La modification soluble de l'acide silicique, bouillie avec une solution de potasse caustique ou carbonatée, s'y dissout facilement, tandis que la modification insoluble ne s'y dissout que très-difficilement. Les silicates alcalins sont les seuls qui soient solubles dans l'eau.

2° La solution des silicates alcalins est décomposée par tous les *acides* ; lorsqu'elle est très-concentrée, l'acide silicique s'en précipite en flocons gélatineux ; lorsqu'elle est étendue, il reste en dissolution. Quand on ajoute à cette dernière un excès de chlorure hydrique, ou d'acide nitrique, et qu'on l'évapore à siccité, l'acide silicique passe de la modification soluble à l'insoluble ; aussi, lorsqu'on lave avec de l'eau le résidu de l'éva-

poration, l'acide silicique reste-t-il sous forme de poudre blanche, craquant entre les dents. En ajoutant du sel ammoniac aux solutions des silicates alcalins, on en précipite aussi de l'hydrate d'acide silicique.

3^o Les silicates terreux et métalliques contiennent aussi l'acide silicique sous forme soluble ou insoluble. Dans le premier cas, ils sont décomposés par le chlorure hydrique ou l'acide nitrique bouillants; l'acide silicique se sépare en gelée, ou sous forme de poudre, et la base s'unit à l'acide employé. Dans le second cas, les acides ne pouvant séparer l'acide silicique de la base avec laquelle il est uni, on est obligé de les décomposer par la voie humide, à l'aide du fluorure hydrique, ou, par la voie sèche, en les fondant avec des carbonates alcalins.

4^o La soude dissout, au chalumeau, beaucoup d'acide silicique, avec lequel elle forme un verre incolore, qui reste limpide en se refroidissant, et qui est formé de silicate sodique. Pendant la fusion, de l'acide carbonique se dégage avec effervescence. Cette réaction manque souvent aux commençants, et cela parce qu'ils prennent ordinairement trop de soude pour faire cet essai.

5^o Le sel de phosphore ne dissout presque pas l'acide silicique. Comme il nage, sous forme de masse opaque, dans la perle limpide, il peut ainsi être mieux vu lorsqu'elle est encore rouge qu'après qu'elle est refroidie. Les silicates se conduisent de même, parce que le sel de phosphore leur enlève leur base qu'il dissout, sans toucher à leur acide silicique, puisqu'il y est insoluble.

Conclusion et observations. — On reconnaît facilement l'acide carbonique à ce que ses sels, en présence des acides, dégagent un gaz presque inodore. Lorsqu'on a des combinaisons qui dégagent en même temps d'autres gaz, on les essaye en les faisant passer dans de l'eau de chaux ou de baryte.

Quand l'acide silicique existe sous sa modification soluble, à

laquelle il faut toujours l'amener, on le reconnaît, lorsqu'après avoir saturé ses combinaisons par l'acide nitrique, ou par le chlorure hydrique, on les évapore à sec; qu'on lave le résidu avec de l'eau, et qu'on essaye au chalumeau la partie qui ne s'y est pas dissoute.

DEUXIÈME GROUPE.

Acides non précipitables par le chlorure barytique, précipités par le nitrate argentique. Chlorure hydrique, bromure hydrique, iodure hydrique, cyanure hydrique et sulfure hydrique.

§ 103.

Les sels argentiques, formés par ces acides, ne se dissolvent pas dans l'acide nitrique étendu. Les acides appartenant à ce groupe se décomposent en présence des oxydes métalliques, de manière à former des combinaisons de ces métaux avec des métalloïdes, d'un côté; et, de l'autre, de l'eau provenant de l'union de l'hydrogène de l'acide avec l'oxygène de la base.

a. Chlorure hydrique. ClH .

1^o À la température et sous la pression ordinaires, le chlorure hydrique est un gaz incolore, fumant très-fortement au contact de l'air, étouffant, très-irritant, et excessivement soluble dans l'eau. Sa solution, l'acide hydrochlorique commun, perd, lorsqu'on la chauffe, la plus grande partie du gaz qu'elle avait dissous.

2^o Les chlorures métalliques neutres sont, en général, solubles dans l'eau, à l'exception des chlorures argentique, plombique et mercurieux; la plupart sont blancs ou incolores; beaucoup d'entre eux se volatilisent sans se décomposer, lorsqu'on les chauffe; d'autres se décomposent au rouge; il y en a peu qui résistent à cette température.

3^o Le chlorure hydrique libre, ainsi que les solutions des chlorures, produisent dans le nitrate argentique, lors même qu'elles sont très-fortement étendues, un précipité blanc que

la lumière colore en violet, puis en noirâtre; c'est du chlorure argentique, AgCl , qui est insoluble dans l'acide nitrique, très-soluble dans l'ammoniaque, et qui, lorsqu'on le chauffe, se fond sans se décomposer (§ 93, a. 5).

4^o Le nitrate mercureux et l'acétate plombique produisent, dans les liqueurs contenant du chlorure hydrique libre ou des chlorures, des précipités de chlorure mercureux, Hg_2Cl , ou plombique, PbCl . (Voyez, pour les propriétés de ces précipités, § 93, b. 5, et § 93, c. 6.)

5^o Quand on chauffe des chlorures avec du *suroxyde manganique et de l'acide sulfurique*, il s'en dégage du chlore, facilement reconnaissable à sa couleur jaune verdâtre et à son odeur.

6^o Quand on broie un chlorure avec du *chromate potassique*, qu'on porte le mélange dans une cornue tubulée, et qu'on verse sur lui de l'acide sulfurique concentré, il s'en dégage, lorsqu'on chauffe doucement, un gaz rouge brun foncé (bichromate chloro-chromique, $\text{CrCl}_3 + 2(\text{CrO}_3)$) en grande quantité. Il se condense dans le récipient en un fluide de même couleur. En mêlant ce chromate chloro-chromique avec un excès d'ammoniaque, on obtient une liqueur colorée en jaune par du chromate ammonique; les acides la font passer au rouge, en y déterminant la formation de chromate acide de cette base.

b. Bromide hydrique. BrH.

1^o Le bromide hydrique, sa solution aqueuse, et les bromures, présentent l'analogie la plus grande, en général, avec les composés correspondants du chlore.

2^o Le nitrate argentique produit, dans la solution aqueuse du bromide hydrique ou des bromures, un précipité blanc jaunâtre; la lumière le colore en violet. C'est du bromure argentique, AgBr , insoluble dans l'acide nitrique, et assez peu soluble dans l'ammoniaque.

3^o L'acide nitrique décompose, à chaud, le bromide hydrique et les bromures, à l'exception des bromures argentique et mer-

curique, en mettant du brome en liberté, parce qu'il s'empare de l'hydrogène du premier et de la base des derniers. Alors, si on a une liqueur, le brome la colore en rouge orangé; tandis que si on a un bromure solide, il s'en dégage des vapeurs rouge jaunâtre de brome, reconnaissable à son odeur analogue à celle du chlore. Quand on opère sur une suffisante quantité de matière, ces vapeurs se condensent en petites gouttes dans la partie froide du tube.

4° *Le chlore ou l'eau de chlore* mettent aussi le brome en liberté dans les liqueurs contenant quelque-une de ses combinaisons; elles se colorent alors en rouge jaunâtre, si la quantité du brome produit n'est pas trop petite. En versant dans une liqueur traitée de cette manière de l'éther, si elle était rouge jaunâtre elle se décolore; tout le brome se dissout dans l'éther, qui se colore en jaune, pour peu que la liqueur contienne des traces de ce métalloïde. En versant dans la solution un peu de potasse caustique, elle se décolore; on a du bromate et du bromure potassiques; il suffit d'évaporer à sec et de chauffer au rouge pour que tout le bromate se convertisse en bromure. On traite ensuite la masse, chauffée au rouge, suivant 3°.

5° Quand on chauffe des bromures avec du peroxyde manganique et de l'acide sulfurique, on dégage des vapeurs rouge jaunâtre de brome; lorsqu'on n'a que de fort petites quantités de bromure, on ne peut plus saisir la couleur de ces vapeurs. Il faut, dans ce cas, mettre l'essai dans une petite cornue, et conduire les vapeurs qui s'en dégagent à travers un long tube de verre qu'on refroidit, dans un cylindre d'essai contenant de la fécule humectée avec un peu d'eau. (*Voyez, pour ce qui peut arriver alors, 6°.*)

6° *La fécule humide* au contact du brome libre, gazeux, ou en dissolution, se colore en jaune. La teinte de cette coloration, due à ce que le brome s'unit à l'amidon, n'est pas toujours la même. Pour rendre cette réaction aussi sensible que possible, il faut fermer à la lampe le tube dans lequel se trouve le mélange

de fécule et de la liqueur à essayer. On retourne ensuite le tube, de manière à ce que la fécule se trouve à sa partie supérieure et le mélange à sa partie inférieure. De cette manière, la plus légère trace de brome colore l'amidon en jaune après douze ou vingt-quatre heures. Cette coloration disparaît au bout de quelque temps.

7° Lorsqu'on verse sur le mélange d'un bromure avec du chromate potassique de l'acide sulfurique, il s'en dégage, comme avec les chlorures, un gaz rouge brun; mais celui-ci est du brome pur; aussi quand on sature avec de l'ammoniaque la liqueur qui se condense, obtient-on une solution incolore, et non pas jaune, comme dans le premier cas.

c. Iodide hydrique. III.

1° L'iodide hydrique est un gaz incolore analogue aux chlorure et bromure hydriques; il est très-soluble dans l'eau. L'iodide hydrique, aqueux et incolore, devient, au contact de l'air, rapidement rouge brun, parce qu'il se forme alors de l'eau et de l'hyperiodide hydrique, I_2H .

2° Les iodures ont aussi beaucoup de rapports avec les chlorures; cependant parmi les iodures à base de métaux lourds, il y en a beaucoup plus d'insolubles dans l'eau. Beaucoup d'entre eux possèdent des colorations toutes spéciales.

3° *Le nitrate argentique* produit, dans les solutions aqueuses d'iodide hydrique et des iodures, un précipité d'iodure argentique, AgI , blanc jaunâtre, passant au noir à la lumière. Il est insoluble dans l'acide nitrique étendu, et très-peu soluble dans l'ammoniaque.

4° *La solution d'une partie de sulfate cuivrique et deux parties et quart de sulfate ferreux* produit, dans la solution aqueuse et neutre des iodures, un précipité blanc sale d'iodure cuivreux, Cu_2I . L'addition d'un peu d'ammoniaque favorise la précipitation complète de l'iode. Les chlorures et les bromures ne sont pas précipités par ce réactif.

5° *L'acide nitrique* décompose l'iodide hydrique et les iodures aussi facilement que les combinaisons du brome; c'est ce qui

fait que les solutions incolores d'iodide hydrique et des iodures dans lesquelles on verse de l'acide nitrique se colorent déjà, à froid, en brun jaunâtre, et qu'il se précipite, de celles qui sont concentrées, de l'iode sous forme de poudre noire, tandis que de l'oxyde nitrique se dégage avec effervescence. Les iodures solides donnent, lorsqu'on les chauffe avec l'acide nitrique, outre de l'oxyde nitrique, des vapeurs violettes d'iode qui se condensent, sous forme d'enduit noirâtre, dans la partie froide du tube.

6° *Le chlore et l'eau de chlore* dégagent aussi l'iode de ses combinaisons; mais employés en excès, ils le changent en chlorure iodique, qui est incolore.

7° En chauffant des iodures avec de l'acide sulfurique concentré, ou bien avec de *l'acide sulfurique et du peroxyde man- ganique*, il se dégage, dans l'un et l'autre cas, de l'iode reconnaissable à la couleur violette de sa vapeur. Dans le premier cas, il se forme en même temps de l'acide sulfureux. Quand l'iode est en très-petite quantité, il est impossible de le reconnaître à la couleur de sa vapeur; on ne peut plus alors le reconnaître qu'à sa manière d'agir sur l'amidon, action dont nous allons parler.

8° Lorsqu'on met un peu *d'empois de fécule* étendu de beaucoup d'eau dans une solution d'iode ou dans celle d'un iodure ou de l'iodide hydrique, après en avoir mis en liberté l'iode au moyen d'acide nitrique, il y a production, lors même que l'iode n'existe qu'en excessivement petite quantité, d'une coloration violette ou bleu noirâtre, plus ou moins intense, ou d'un précipité de même couleur; tous les deux sont dus à l'union de l'iode avec la fécule. Quand on emploie l'eau de chlore pour mettre en liberté l'iode, il faut l'ajouter avec la plus grande précaution, parce qu'en en employant un excès il se forme un chlorure d'iode qui ne colore pas l'amidon en bleu. La manière la plus sûre de découvrir l'iode dans les substances sèches, quelles qu'elles soient, consiste à verser de l'acide sulfurique concentré sur ces substances, après les avoir mises dans un petit ballon qu'on ferme mal avec un bouchon, auquel on suspend une bande de papier ou de toile blanche, couverte d'un enduit

d'empois d'amidon, qui, au bout de quelques heures, se colore en bleu, pour peu que le mélange contienne de l'iode.

9° Les iodures se comportent, en présence du mélange de *chromate potassique* et d'*acide sulfurique*, absolument de même qu'avec l'acide sulfurique seul. (Voyez § 103, a. 6.)

d. Cyanide hydrique. CyH.

1° Le cyanide hydrique est un fluide incolore, volatil, combustible, dont l'odeur rappelle un peu celle des amandes amères. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, et se décompose rapidement lorsqu'il est pur.

2° Les cyanures alcalins et terreux se dissolvent dans l'eau en passant à l'état de cyanhydrates. Ils sont facilement décomposés par les acides, même par l'acide carbonique. Au rouge ils ne se décomposent pas hors du contact de l'air. Fondus avec les oxydes de plomb, de cuivre, d'antimoine, d'étain et de beaucoup d'autres métaux, ils les réduisent en passant eux-mêmes à l'état de cyanates. Il n'y a que peu des cyanures des métaux lourds qui soient solubles dans l'eau. Chauffés au rouge, ils se décomposent tous; les uns, comme les cyanures des métaux nobles, en métal et cyanogène; les autres, c'est-à-dire les cyanures de tous les autres métaux lourds, en azote et en carbure métallique. Beaucoup des cyanures des métaux ne sont pas attaqués par les oxacides étendus, et ne sont que difficilement décomposés par l'acide nitrique concentré et bouillant. En échange, les chlorure et sulfide hydrique les décomposent presque tous, et complètement.

Le cyanogène s'unit à quelques métaux : fer, manganèse, cobalt et chrome, pour former avec eux des radicaux composés, dans lesquels on ne peut plus déceler ces métaux par la plupart des procédés ordinaires d'analyse.

3° Le *nitrate argentique* produit, dans les solutions de cyanide hydrique et des cyanures alcalins, un précipité blanc de cyanure argentique, AgCy, soluble dans le cyanure potassique, peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique,

décomposable au rouge, et laissant alors de l'argent métallique mélangé de paracyanure argentique.

4° En versant dans la solution d'un cyanhydrate alcalin une solution de *sulfate ferreux* laissée pendant quelque temps au contact de l'air, ce qui la change en sulfate ferroso-ferrique, on y détermine la formation d'une coloration ou d'un précipité de bleu de Prusse. (§ 94, f. 6.)

Pour reconnaître de cette manière le cyanide hydrique libre, il faut donc auparavant l'unir à un alcali. Quand on emploie trop d'alcali, il se précipite avec le bleu de Prusse de l'hydrate d'oxydes ferreux et ferrique; il faut alors dissoudre ce dernier dans le chlorure hydrique, afin de pouvoir mieux distinguer la couleur bleue du premier.

5° En ajoutant un excès de potasse à une solution de cyanide hydrique, et immédiatement après, de *l'oxyde mercurique en poudre fine*, il s'y dissout aussi facilement que dans le cyanide hydrique libre. Comme l'oxyde mercurique ne se dissout dans les alcalis, que lorsqu'ils contiennent du cyanide hydrique, cette réaction permet d'en reconnaître la présence avec certitude.

6° Aucune des méthodes que nous venons d'examiner ne permet de découvrir le cyanogène dans le cyanure mercurique. Pour y parvenir il faut ajouter à sa solution du chlorure hydrique et du fer métallique. De cette manière on précipite le mercure à l'état métallique, tandis que dans la liqueur se trouvent du cyanide hydrique et du chlorure ferreux, qui s'oxyde partiellement au contact de l'air; ce qui fait, qu'en y versant alors de la potasse, il se forme du bleu de Prusse, dont la couleur ne devient souvent bien visible qu'après une addition de chlorure hydrique, qui dissout l'excès d'hydrate ferroso-ferrique qui s'était précipité.

Le sulfure hydrique décompose facilement aussi le cyanure mercurique en produisant du sulfure mercurique et du cyanide hydrique.

Ainsi qu'on doit s'y attendre, d'après ce que nous avons dit

au § 2, le cyanure mercurique se décompose lorsqu'on le chauffe en mercure métallique et en cyanogène, facilement reconnaissable à son odeur et à la propriété qu'il possède de brûler avec une flamme rouge-cramoisi.

7° On peut reconnaître dans les cyano-ferrites et les cyano-ferrates à base alcaline la présence de ce radical composé; pour les premiers, avec les solutions *ferriques et cuivriques*; pour les seconds, avec les solutions *ferreuses*. En les distillant avec de l'acide sulfurique, on en extrait du cyanide hydrique libre. Les ferro-cyanites, ainsi que les ferro-cyanates insolubles se décomposent lorsqu'on les chauffe avec de la potasse caustique ou carbonatée, en produisant du cyanure ferroso-potassique, tandis que le métal se sépare à l'état de carbonate ou d'oxyde pur.

e. Sulfide hydrique. SH.

4° A la température, et sous la pression ordinaire, le sulfide hydrique constitue un gaz incolore, combustible, et soluble dans l'eau. Il est facilement reconnaissable à son odeur d'œufs pourris.

2° Les sulfures alcalins et terreux sont les seuls qui soient solubles. Ces sulfures, ainsi que ceux du quatrième groupe : fer, manganèse, etc., sont décomposés par les acides minéraux étendus, en dégageant du sulfide hydrique, facile à reconnaître à son odeur et à son action sur les sels de plomb (*voyez* § 3). Quand la combinaison appartient à un degré supérieur de sulfuration, il se forme en même temps un précipité de soufre excessivement divisé, et blanc. Il est toujours facile à reconnaître à cause de sa combustibilité. Les sulfures des métaux des cinquième et sixième groupes sont, les uns, solubles dans le chlorure hydrique concentré et bouillant; les autres, qui y sont insolubles, se dissolvent, en échange, dans l'acide nitrique concentré et bouillant. Les sulfures mercurieux et mercurique qui résistent à ces deux agents se dissolvent facilement dans l'eau régale. Toutes les fois qu'on dissout des sulfures dans l'acide nitrique ou l'eau régale, il y a production d'acide sulfu-

rique et de soufre, reconnaissable à sa couleur et à son inflammabilité.

3° Le sulfide hydrique gazeux ou en dissolution détermine, dans les solutions de *nitrate argentique et d'acétate plombique*, la formation d'un précipité noir de sulfure argentique ou plombique (*voyez § 93, a. et § 93 c*). Quand l'odeur n'est pas assez intense pour prouver l'existence du sulfide hydrique, l'emploi de ces deux réactifs ne peut laisser le moindre doute sur son existence. S'il est gazeux, on porte dans l'air, où on veut le déceler, un morceau de papier humecté avec une solution d'acétate plombique basique, qui s'y couvre à l'instant d'une pelli-cule brillante et brun noir de sulfure plombique.

4° Quand on chauffe des sulfures à la flamme extérieure du *chalumeau*, le soufre y brûle avec une flamme bleue, en répandant l'odeur de l'acide sulfureux.

Conclusion et observations. — Quoique la plupart des acides du premier groupe soient précipités par le nitrate argentique, ce caractère ne peut cependant les faire confondre avec les précipités, que les acides du second groupe produisent dans ce réactif, puisque les premiers se dissolvent dans l'acide nitrique étendu, qui ne dissout point les sels argentiques des acides du second groupe. La présence du sulfide hydrique gêne toujours, plus ou moins, la recherche des acides du second groupe; aussi faut-il l'éloigner de la liqueur dans laquelle on veut trouver les autres acides. Il suffit pour cela, quand le sulfide hydrique est libre, de faire bouillir la solution; mais, quand il est combiné à un alcali, il faut le précipiter au moyen d'un sel métallique qui ne précipite pas les autres acides, ou qui ne les précipite pas, lorsqu'on a acidulé la solution.

Les iodide et cyanide hydrique peuvent être facilement reconnus, même en présence des chlorure et bromure hydrique, par l'action si caractéristique qu'ils exercent sur l'amidon et sur les solutions ferroso-ferriques. D'un autre côté, il est toujours

plus ou moins difficile de reconnaître, avec précision, le chlore et le brome dans une solution où ils se trouvent avec l'iode et le cyanogène. Il faudra donc enlever les deux derniers avant que de procéder à la recherche des premiers. On sépare facilement le cyanogène, en faisant rougir les sels argentiques de ces corps. Le cyanure argentique se décompose alors, tandis que les chlorure, bromure et iodure restent intacts. C'est à l'aide de l'ammoniaque qu'on sépare l'iode d'avec le chlore et le brome; les sels argentiques de ces derniers s'y dissolvent avec facilité, tandis que l'iodure argentique y est presque insoluble. Cette séparation est plus totale lorsqu'on l'opère en faisant passer l'iode à l'état d'iodure cuivreux; car alors le chlore et le brome restent en dissolution. Quand le brome est mélangé avec du chlore on le reconnaît à ce qu'en traitant le mélange par l'hypochlorite calcique et le chlorure hydrique, ou par l'eau de chlore, il s'en dégage du brome libre, qu'on isole au moyen de l'éther. On reconnaît le chlore mélangé avec le brome à sa réaction sur le mélange de chromate potassique et d'acide sulfurique.

TROISIÈME GROUPE.

Acides non précipitables par les sels barytiques et argentiques,
acides nitrique et chlorique.

§ 104.

a. Acide nitrique. NO₃.

1^o On ne peut obtenir l'acide nitrique à l'état anhydre. Son hydrate est un fluide incolore fumant à l'air, rouge lorsqu'il contient de l'acide nitreux, très-caustique et détruisant rapidement les substances organiques, en colorant celles qui sont azotées en jaune foncé.

2^o Tous les nitrates neutres sont solubles dans l'eau. Il n'y a que quelques nitrates basiques qui y soient insolubles. Tous les nitrates se décomposent à une forte chaleur rouge. Les nitrates alcalins donnent alors de l'oxygène et de l'azote; tous les autres, de l'oxygène et de l'acide nitreux ou hyponitrique.

3^o Quand on jette un nitrate sur *des charbons ardents*, ou qu'on met un corps organisé quelconque, tel que du papier, dans un nitrate en fusion, il se fait une *détonation* due à ce que la substance organique brûle aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique, en produisant une quantité d'étincelles très-brillantes.

4^o Quand on mêle un nitrate avec du *cyanure potassique* en poudre, et qu'on chauffe le mélange sur une feuille de platine, il détone avec une violente explosion et un vif dégagement de flammes. Cette réaction est si sensible qu'elle permet de déceler des quantités fort minimes de nitrates.

5^o En versant, dans la solution d'un nitrate, le quart de son volume d'acide sulfurique concentré, et jetant dans le mélange, lorsqu'il est froid, un cristal de *sulfate ferreux*, la liqueur se colore tout autour de lui en brun foncé. Cette coloration, qui disparaît souvent par la seule agitation du mélange, disparaît toujours lorsqu'on le chauffe. Elle vient de ce que, dans ces conditions, l'acide nitrique est décomposé par le sulfate ferreux, qui lui enlève les trois cinquièmes de son oxygène, en passant à l'état de sulfate ferrique. L'oxyde nitrique ainsi produit s'unit à l'oxyde ferreux du sulfate non décomposé, avec lequel il forme une combinaison particulière soluble dans l'eau, qu'il colore en brun noir.

6^o En versant, dans la solution d'un nitrate, un peu d'acide sulfurique, puis, assez de *sulfate d'indigo* pour que la solution se teigne en bleu très-clair, et faisant bouillir le mélange, sa couleur bleue disparaît. Ceci a lieu parce que l'indigo s'oxydant aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique mis en liberté par l'acide sulfurique, il rend la liqueur incolore ou jaune très-clair.

Il est important de se rappeler que d'autres substances, entre autres, le chlore, produisent la même décoloration.

7^o Quand on mêle un nitrate avec de la *limaille de cuivre*, et qu'on verse sur le mélange, dans un tube à essais, de l'acide sulfurique concentré, l'air contenu dans le tube se colore en rouge jannâtre, parce que l'oxyde nitrique né de la réduction

de l'acide nitrique par le cuivre, produit en s'unissant avec l'oxygène de l'air, de l'acide nitreux. La manière la plus sûre d'apercevoir cette coloration consiste à regarder dans le tube, de haut en bas, dans toute sa longueur.

b. Acide chlorique. ClO_3 .

1° Aussi concentrée que possible, la solution d'acide chlorique constitue un fluide jaune, huileux, doué d'une odeur analogue à celle de l'acide nitrique. Il rougit le tournesol, qu'il blanchit ensuite. Étendu d'eau, il est incolore et inodore.

2° Tous les chlorates se dissolvent dans l'eau; chauffés au rouge, tous se décomposent en oxygène, qui se dégage, et en chlorure métallique qui reste.

3° Chauffés avec *du charbon*, ou tout autre corps organique, tous les chlorates détonent avec beaucoup plus de force que les nitrates.

4° Quand on mêle un chlorate avec *du cyanure potassique*, et qu'on chauffe, il y a une violente explosion qui est accompagnée de flammes, ce qui oblige à ne faire cette expérience qu'avec de fort petites quantités de matière.

5° L'acide chlorique libre décolore *l'indigo*, en l'oxydant tout à fait de même que l'acide nitrique; aussi suffit-il de mêler la solution d'un chlorate avec de l'acide sulfurique et un peu d'indigo, pour produire les mêmes phénomènes qu'avec les nitrates.

6° En teignant la solution d'un chlorate en bleu clair, avec quelque peu de *sulfate d'indigo*, et y faisant tomber, avec précaution, quelques gouttes d'*acide sulfureux* dissous dans l'eau, la coloration bleue disparaît. Cette réaction, aussi sensible que caractéristique, a lieu parce que l'acide sulfureux enlevant à l'acide chlorique tout son oxygène, met en liberté le chlore, qui détruit aussitôt la couleur bleue de l'indigo.

7° Quand on chauffe les chlorates avec *du chlorure hydrique*, ces deux acides se décomposent réciproquement, il se forme, de l'eau, de l'acide chloreux et du chlore, reconnaissable à son

odeur et à sa couleur verdâtre, car $2\text{ClH} + \text{ClO}_2 = 2\text{HO} + \text{ClO}_2 + 2\text{Cl}$.

8° Quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur un chlorate, une moitié de sa base s'unit à l'acide sulfurique, tandis que l'autre s'unit à l'acide hyperchlorique formé; en même temps, il se dégage de l'acide chloreux, qui s'unit avec l'acide sulfurique, qu'il colore en jaune vif. On le reconnaît en outre, à son odeur, ainsi qu'à la couleur verdâtre de son gaz. La formule de cette action est ; $2(\text{KO}, \text{ClO}_2) + 2\text{SO}_3 = \text{KO}, 2\text{SO}_3 + \text{KO}, \text{ClO}_2 + \text{ClO}_2$.

Pour tous ces essais, il faut ne pas chauffer et n'opérer que sur de petites quantités, sans quoi la décomposition s'effectue avec une violence telle, qu'il en résulte des explosions.

Conclusion et observations. — De toutes les méthodes que nous avons indiquées pour signaler la présence de l'acide nitrique, celles qui donnent les résultats les plus sûrs sont : le mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique, ainsi que celui de limaille de cuivre et d'acide sulfurique. Nous avons vu plus haut que la détonation avec le charbon et avec le cyanure potassique, ainsi que la décoloration de la solution d'indigo, sont des caractères qui appartiennent à l'acide chlorique, tout aussi bien qu'à l'acide nitrique ; aussi ces dernières réactions n'ont-elles de valeur qu'en l'absence de l'acide chlorique. La manière la plus sûre de se convaincre de la présence ou de l'absence de l'acide chlorique consiste à chauffer l'essai au rouge, puis à traiter le résidu par le nitrate argentique. S'il contient un chlorate, comme à la chaleur rouge il se change en chlorure, il est clair qu'il produira un précipité de chlorure argentique. On comprend que cette méthode ne pourra être employée que dans les cas où l'essai ne contient pas déjà des chlorures tout formés. Quand il n'en est pas ainsi, il faut verser, dans la solution, du nitrate argentique, tant qu'il y détermine un précipité; alors on filtre, on évapore à sec, et on chauffe au rouge le résidu. En général, il

n'est pas nécessaire d'avoir recours à ce procédé compliqué. Les réactions produites par l'acide sulfurique concentré, ainsi que par l'indigo, avec la solution d'acide sulfureux, suffisent presque toujours pour indiquer avec précision la présence de l'acide chlorique.

II. ACIDES ORGANIQUES.

PREMIER GROUPE.

Acides qui, dans certaines conditions, sont toujours précipités par le chlorure calcique. Acides oxalique, tartrique, racémique, citrique et malique.

§ 105.

Aucun de ces acides n'est volatil sans décomposition.

a. Acide oxalique.

Ses caractères ont été rapportés au § 104, c.

b. Acide tartrique. $C_4H_4O_6 = \overline{T}$.

1° L'acide tartrique s'offre sous forme de cristaux incolores, inaltérables à l'air, d'un goût acide agréable, et solubles dans l'eau et l'alcool. Chauffé, il fond et se carbonise en répandant une odeur toute particulière et très-caractéristique, analogue à celle du sucre brûlé.

2° Parmi les tartrates, ceux qui sont à base d'alcalis, ou d'oxydes des troisième et quatrième groupes, se dissolvent dans l'eau. Tous les tartrates insolubles dans l'eau se dissolvent dans le chlorure hydrique et l'acide nitrique. Portés au rouge, les tartrates se décomposent en laissant un résidu de charbon et en répandant la même odeur qui se fait sentir lorsqu'on brûle l'acide.

3° En versant, dans une solution d'acide tartrique ou d'un tartrate, une solution d'oxyde ferrique, manganoux ou aluminique, puis de l'ammoniaque ou de la potasse, on ne précipite aucun de ces oxydes, ce qui vient de ce qu'ils forment, avec les alcalis et l'acide tartrique, des sels doubles indécomposables par un excès d'alcali.

4° L'acide tartrique libre produit, dans les sels *potassiques*, et surtout dans l'acétate, un précipité peu soluble de bitartrate potassique. Il se forme aussi, en versant dans un tartrate neutre de l'acétate potassique et un excès d'acide acétique, ou bien aussi du bisulfate potassique. Lorsqu'on se sert de ce dernier, il faut avoir bien soin de ne pas l'employer en excès. Le bitartrate potassique se dissout facilement dans les alcalis et dans les acides minéraux; les acides tartrique et acétique n'augmentent pas sa solubilité dans l'eau. On accélère beaucoup la formation du précipité de bitartrate potassique en secouant fortement le mélange.

5° *Le chlorure calcique* produit, dans les solutions des tartrates neutres, un précipité blanc de tartrate calcique, 2CaO , $\bar{\text{T}}$. Les sels ammoniacaux empêchent, plus ou moins, cette précipitation. Le précipité formé se dissout, à froid, dans une solution de potasse caustique, avec laquelle il forme une liqueur limpide. En la faisant bouillir, le tartrate calcique s'en sépare sous forme gélatineuse, et se redissout à mesure que la solution se refroidit.

6° *L'eau de chaux* produit dans les solutions des tartrates neutres, ainsi que dans celle de l'acide tartrique libre, lorsqu'on l'y ajoute, en quantité suffisante pour la rendre alcaline, un précipité blanc qui se dissout facilement, tant dans l'acide tartrique que dans une solution de sel ammoniac. Ce précipité est formé par du tartrate calcique qui se sépare de ces solutions, au bout de quelques heures, sous forme de petits cristaux qui s'attachent aux parois du vase.

7° *La solution de gypse* ne précipite pas la solution d'acide tartrique; elle ne produit, qu'après longtemps, dans celle des tartrates neutres un léger précipité.

c. Acide racémique. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \bar{\text{R}}$.

4° L'acide racémique a la même composition que l'acide tartrique, dont il diffère parce qu'il est monobasique, tandis que l'acide tartrique est bibasique. L'acide racémique cristallisé contient deux équivalents d'eau, dont il perd un, à 400°. Il ne s'ef-

fleurit, à l'air, quo lentement. Ses dissolvants sont les mêmes que ceux de l'acide tartrique. Il présente, lorsqu'on le chauffe, les mêmes caractères que ce dernier.

2° Les racémates ont aussi beaucoup de rapports avec les tartrates. Malgré cela plusieurs d'entre eux diffèrent des tartrates correspondants, tant par l'eau qu'ils contiennent, que par leur forme et leur solubilité. Comme les tartrates, ils empêchent la précipitation des oxydes ferrique, manganoux et aluminique par les alcalis.

3° Le chlorure calcique précipite des solutions de l'acide libre et des racémates, du racémate calcique, CaO , R, sous forme de poudre d'un blanc éclatant. Ce précipité est insoluble dans le sel ammoniac. La solution concentrée de potasse caustique le dissout complètement à froid; étendue, elle ne le dissout qu'en partie. Cette solution se trouble et devient gélatineuse quand on la fait bouillir; elle redevient limpide en se refroidissant.

4° L'eau de chaux produit instantanément dans la solution des racémates neutres, ainsi que dans celle de l'acide racémique, quand on l'y ajoute en quantité suffisante pour la rendre alcaline, un précipité blanc de racémate calcique. Quand on n'ajoute pas l'eau de chaux à la solution d'acide racémique en quantité suffisante pour la rendre alcaline, et qu'elle conserve encore une certaine acidité, le précipité ne se forme qu'après quelques instants. Le racémate calcique est insoluble dans les acides racémique et tartrique. Quand on le dissout dans le chlorure hydrique, et qu'ensuite on verse dans la liqueur de l'ammoniaque en excès, il s'en précipite immédiatement, ou après peu d'instants.

5° La solution de gypse ne précipite pas immédiatement celle d'acide racémique, mais bien après dix ou quinze minutes. Il s'en sépare alors du racémate calcique, qui se forme immédiatement dans les solutions des racémates neutres.

6° Quand on chauffe de l'acide racémique cristallisé, ou un racémate avec de l'acide sulfurique concentré, il se colore en noir en dégageant de l'acide sulfureux et de l'oxyde carbonique.

L'acide tartrique se conduit tout à fait de même.

d. Acide citrique. $C_6H_8O_7 = \bar{C}i$.

1° L'acide citrique est tribasique, il cristallise en cristaux incolores, inodores, limpides, doués d'un goût acide et agréable, quoique fort. Suivant les circonstances dans lesquelles ces cristaux se forment, ils contiennent, outre leurs trois équivalents d'eau d'hydrate, encore un ou deux équivalents d'eau de cristallisation. Il est inaltérable à l'air et se dissout avec facilité dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, l'acide citrique fond d'abord, puis il se carbonne en répandant des vapeurs acides piquantes, faciles à distinguer d'avec celles de l'acide tartrique.

2° Les citrates, tant acides que neutres, à base d'alcalis, sont très-solubles dans l'eau, de même aussi que les combinaisons de l'acide citrique avec les oxydes métalliques, qui sont des bases faibles, comme l'oxyde ferrique par exemple. Les citrates empêchent, comme les tartrates, et pour la même raison, la précipitation par les alcalis, des dissolutions de fer, manganèse, alumine, etc.

3° *Le chlorure calcique* ne précipite pas plus la solution d'acide citrique, à froid, que par l'ébullition; mais après qu'on a saturé l'acide libre par la potasse ou la soude, il y détermine immédiatement un précipité de citrate calcique neutre, $\bar{C}i$, $3CaO$, insoluble dans la potasse et très-soluble dans une solution de chlorure ammonique. En faisant bouillir cette solution, il s'en sépare aussitôt un précipité blanc et lourd de citrate calcique non altéré.

Quand on sature avec de l'ammoniaque une solution d'acide citrique à laquelle on a ajouté du chlorure calcique, elle n'y détermine pas de précipité à froid, à moins que la solution ne soit très-concentrée; mais il suffit de faire bouillir cette liqueur limpide pour qu'il s'en sépare aussitôt du citrate calcique, doué des propriétés que nous lui avons assignées plus haut.

4° *L'eau de chaux* ne précipite pas à froid la solution d'acide citrique, non plus que celle des citrates, mais si après y avoir

ajouté un grand excès d'eau de chaux préparée à chaud, on la fait bouillir, il se forme un précipité blanc de citrate calcique, qui se redissout presque en entier par le refroidissement.

5° Quand on ajoute à une solution d'acide citrique de l'*acétate plombique* en excès, il s'y forme un précipité blanc de citrate plombique, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7$, 3PbO , très-peu soluble dans l'ammoniaque, et très-soluble dans le citrate ammonique. En ajoutant en échange, à une solution d'acétate plombique, de l'acide citrique en excès, on y détermine pareillement un précipité de citrate plombique, qu'on redissout facilement par une addition d'ammoniaque. Cette dissolution s'effectue, parce que, ainsi que nous venons de le dire, le citrate plombique, qui est presque insoluble dans l'ammoniaque, se dissout dans le citrate ammonique qui se forme dans ce cas-ci par l'union de l'ammoniaque avec l'excès d'acide citrique ajouté.

6° Quand on chauffe de l'acide citrique ou un citrate avec de l'*acide sulfurique concentré*, il se dégage d'abord de l'oxyde et de l'acide carboniques, sans que l'acide sulfurique noircisse. En continuant à chauffer, le mélange se fonce et de l'acide sulfureux se dégage.

e. Acide malique. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{M}$.

1° L'acide malique est bibasique, il cristallise difficilement en croûtes cristallines, qui tombent en déliquescence à l'air, et qui se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool avec facilité. Chauffé à 200° l'acide malique se divise en acides maléique, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, et fumarique, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Cette réaction est caractéristique au plus haut degré. Quand on fait cet essai dans une petite cuiller, la masse se gonfle et il s'en dégage des vapeurs acides, piquantes, d'acide maléique, tandis qu'en le faisant dans un tube, ces vapeurs se condensent sous forme de cristaux dans ses parties froides. L'acide fumarique reste dans le résidu au fond du tube.

2° Cet acide forme avec la plupart des bases des sels solubles

dans l'eau. Le bimalate potassique s'y dissout avec facilité. L'acide malique empêche, comme l'acide tartrique, la précipitation par les alcalis de l'oxyde ferrique et autres analogues.

3° *Le chlorure calcique* ne précipite pas la solution d'acide malique, non plus que celle des malates. Si cependant après avoir ajouté à la solution d'un malate, du chlorure calcique, on y verse de l'alcool, il s'en sépare à l'instant du malate calcique, \bar{M} , $2CaO$, en poudre fine.

4° *L'eau de chaux* ne précipite pas l'acide malique libre, non plus que les malates.

5° *L'acétate plombique* précipite des solutions d'acide malique, et des malates, du malate plombique blanc, \bar{M} , $2PbO$. On le reconnaît d'abord à ce que, laissé longtemps au fond de la liqueur, il perd sa consistance caséuse et se transforme en aiguilles nacrées, groupées autour d'un centre commun; puis, à ce qu'il fond au-dessous du point d'ébullition de l'eau. De là vient que, lorsqu'on fait bouillir la liqueur dans laquelle le précipité est suspendu, ce sel se fond sous l'eau, où il se rassemble sous forme de résine demi-liquide.

6° Quand on chauffe de l'acide malique avec *de l'acide sulfurique concentré*, le mélange noircit et il s'en dégage de l'acide sulfureux.

Conclusion et observations. — Parmi les acides dont nous venons de nous occuper, les acides tartrique et racémique se font remarquer par le peu de solubilité de leur sel potassique acide, ainsi que par la manière d'agir de leur sel de chaux, en présence de la solution de potasse caustique, et enfin par l'odeur caractéristique qu'ils répandent lorsqu'on les charbonne. C'est au moyen de sa combinaison calcique qu'on distingue le plus facilement l'acide tartrique de l'acide racémique, parce que le tartrate calcique se dissolvant dans l'acide tartrique et dans le sel ammoniac, cet acide possède donc deux caractères, qui man-

quent au racémate calcique. L'acide racémique diffère encore de l'acide tartrique par son action sur la solution de gypse. Quoique ce caractère rapproche l'acide racémique de l'acide oxalique, il n'est cependant pas facile de confondre ces deux acides lorsqu'ils sont libres, parce que le précipité que produit l'acide racémique dans la solution de gypse ne se forme pas immédiatement. Les oxalates se distinguent d'ailleurs des racémates, par la manière dont ils se comportent vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré et lorsqu'on les brûle. On reconnaît parfaitement bien l'acide citrique à son action sur l'eau de chaux et sur le chlorure calcique mélangé avec de l'ammoniaque. Lorsque son sel plombique a été bien lavé, il est très-peu soluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue des acides tartrique et racémique. Comme les autres réactifs qui précipitent ou altèrent sa solution, tels que le chlorure aurique, les sels argentiques, mercuriques et autres, agissent de la même manière ou d'une façon analogue sur les acides tartrique et racémique, ils ne permettent pas de le distinguer avec précision.

L'acide malique serait parfaitement caractérisé par la fusion de son sel plombique dans l'eau bouillante, si cette réaction présentait plus de sensibilité et n'était pas si facilement gênée par la présence des autres acides. La précipitation du malate calcique par l'alcool est un caractère qui n'a de valeur que lorsqu'on s'est convaincu de l'absence de tous les acides, dont les sels de chaux, peu solubles dans l'eau, sont insolubles dans l'alcool, tels que ceux des acides borique, sulfurique et autres. Dans tous les cas, le précipité produit par l'alcool devra toujours être soumis à un examen ultérieur. C'est en chauffant l'acide malique seul dans un tube d'essais qu'on arrive aux résultats les plus sûrs; il est à regretter qu'on ne puisse pas toujours faire usage de cette réaction.

SECOND GROUPE.

Acides qui ne sont jamais précipités par le chlorure calcique, mais dont les solutions neutres sont précipitées par le chlorure ferrique :

Acides succinique et benzoïque.

§ 106.

a. Acide succinique. $C_4H_4O_4 = \bar{S}$.

1° A l'heure qu'il est, les avis sont partagés sur la nature de l'acide succinique, que les uns regardent comme tribasique, et les autres comme monobasique. L'acide succinique se présente sous forme d'écaillés ou de cristaux prismatiques incolores et inodores, doués d'un léger goût acide et se volatilissant sans laisser de résidu. L'acide succinique des officines, qui a l'odeur d'huile empyreumatique, laisse en se volatilissant un léger résidu charbonneux. L'acide succinique est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

2° Tous les succinates, à l'exception de celui d'ammoniaque, se décomposent au rouge; ceux qui sont à base de terres alcalines ou d'alcalis, passent alors à l'état de carbonates. La plupart des succinates sont solubles dans l'eau, car l'acide succinique ne forme des sels insolubles, ou peu solubles, qu'avec les oxydes métalliques, qui sont des bases faibles.

3° *Le chlorure ferrique* produit, dans la solution d'acide succinique, un volumineux précipité brun rougeâtre de succinate ferrique, $\bar{S}_2Fe_2O_3$. Pour que sa précipitation soit totale, il faut neutraliser l'acide libre par l'ammoniaque. Le succinate ferrique se dissout facilement dans les acides; l'ammoniaque le décompose en un succinate ferrique très-basique, moins volumineux, en lui enlevant la plus grande partie de son acide succinique, qui reste en dissolution uni avec l'ammoniaque, sous forme de succinate ammonique, qui est soluble.

4° *L'acétate plombique* produit, dans l'acide succinique, un précipité blanc de succinate plombique neutre, PbO, \bar{S} , soluble dans un excès d'acide succinique, dans l'acide nitrique, dans

un excès d'acé'tate plombique, ainsi que dans l'acide acétique, quoique plus difficilement. En traitant par l'ammoniaque le succinate plombique ainsi obtenu, on obtient un sel basique composé suivant la formule \overline{S} , 3PbO.

5° Les *nitrate mercureux et argentine* précipitent tous les deux les succinates. Ces précipités n'ont rien de caractéristique.

6° Lorsqu'on verse de l'acide succinique libre ou combiné dans un mélange d'alcool, de *chlorure barytique* et d'*ammoniaque*, on y fait naître un précipité blanc de succinate barytique, BaO, \overline{S} .

7° Les succinates alcalins sont insolubles dans l'alcool.

b. Acide benzoïque. $C_6H_5O_2 = \overline{Bz}O$.

1° L'acide benzoïque est unibasique. Lorsqu'il est pur, il se présente sous forme d'écaillés ou d'aiguilles blanches, ou bien aussi de poussière cristalline. Chauffé, il se volatilise totalement, en produisant des vapeurs qui irritent la gorge d'une façon toute particulière et qui excitent la toux. L'acide benzoïque des pharmaciens conserve l'odeur de la résine du benjoin et laisse un léger résidu charbonneux, quand on le chauffe. L'acide benzoïque, qui est très-peu soluble dans l'eau froide, se dissout assez facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

2° La plupart des benzoates sont solubles dans l'eau; il n'y a d'insolubles parmi eux que ceux qui ont pour base des oxydes métalliques faisant fonction de base faible, tels que l'oxyde ferrique, par exemple. Les benzoates solubles ont un goût âcre tout particulier. En versant dans leur solution aqueuse un acide fort, on en déplace l'acide benzoïque, qui se précipite sous forme de poudre peu soluble, d'un blanc éclatant. C'est de la même manière qu'on extrait l'acide benzoïque de ses sels insolubles, en leur ajoutant un acide fort capable de former un sel soluble avec la base à laquelle il était uni.

3° Le *chlorure ferrique* a, sur l'acide benzoïque, la même action que sur l'acide succinique; cependant le benzoate ferrique, $Fe_2O_3, 3\overline{Bz}O$, est beaucoup plus clair et plus jaune que le succinate. L'ammoniaque le décompose. Les acides forts le dé-

composent, en s'emparant de l'oxyde ferrique et en mettant en liberté l'acide benzoïque, qui, à cause de son peu de solubilité dans l'eau, se dépose sous forme de poudre blanche.

4° *L'acétate plombique ne précipite pas, ou du moins pas immédiatement, l'acide benzoïque libre et le benzoate ammoniac; mais il précipite, sous forme de flocons blancs, les benzoates à base d'alcali fixe.*

5° *Lorsqu'on verse de l'acide benzoïque libre on uni avec un alcali dans un mélange d'alcool, de chlorure barytique et d'ammoniaque, on n'y détermine pas de précipité.*

6° *Les benzoates alcalins sont solubles dans l'alcool.*

Conclusion et observations. — Les acides succinique et benzoïque se distinguent de tous les autres par leur action sur le chlorure ferrique et par la propriété qu'ils ont de se sublimer. On les distingue l'un de l'autre à la couleur de leur sel ferrique, ainsi, et surtout, que par leur solubilité dans l'eau, l'acide succinique y étant aussi soluble que l'acide benzoïque l'y est peu. Leur manière d'agir sur le chlorure barytique et sur l'alcool est aussi fort utile pour les séparer. On reconnaît aussi l'acide benzoïque à ses vapeurs irritantes et excitant la toux. L'acide succinique n'étant presque jamais tout à fait pur, sa présence se trahit souvent par son odeur d'huile d'ambre. On sépare ces acides l'un d'avec l'autre en ajoutant à leur sel ferrique de l'ammoniac, évaporant à sec les combinaisons ammoniacales formées, et en traitant ce résidu par l'alcool. On peut aussi redissoudre, dans un peu d'eau, le résidu ainsi obtenu, et en traiter une partie par le chlorure hydrique, et l'autre par le mélange de chlorure barytique et d'alcool. Lorsqu'il est possible d'unir directement ces acides avec des alcalis, il est clair que leur séparation est encore plus simple, à l'aide de l'alcool, qui dissout le benzoate sans attaquer le succinate.

TROISIÈME GROUPE.

Acides qui ne sont jamais précipités par les chlorures calcique et ferrique : Acides acétique et formique.

§ 107.

a. Acide acétique. $C_2H_3O_2 = \bar{A}$.

1° L'acide acétique est monobasique. Son hydrate se présente sous forme de cristaux transparents feuilletés, qui se changent, à 17° C., en un fluide incolore d'une odeur piquante toute spéciale et d'une saveur très-acide. Chauffé, il se volatilise complètement et se change en vapeurs piquantes, qui brûlent avec une flamme bleue lorsqu'on les allume. Il est miscible, en toutes proportions, à l'eau et à l'alcool.

2° Les acétates se décomposent au rouge; parmi les produits qui se forment alors, on remarque essentiellement de l'acide acétique, et toujours de l'acétone. Les acétates alcalins et terreux passent alors à l'état de carbonates. Des acétates métalliques, les uns laissent pour résidu le métal, les autres l'oxyde. Le résidu contient toujours du charbon. Presque tous les acétates sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. La plupart d'entre eux sont très-solubles dans l'eau, il n'y en a pas beaucoup qui y soient peu solubles.

3° En versant du chlorure ferrique dans de l'acide acétique, il ne change sous aucun rapport; mais si on sature l'acide par de l'ammoniaque, ou qu'on mêle un acétate neutre avec le chlorure ferrique, la liqueur prend une teinte rouge foncé, due à une formation d'acétate ferrique. Tout l'oxyde ferrique est précipité de cette solution par l'ammoniaque.

4° Les acétates neutres, et non point l'acide acétique libre, donnent, avec le nitrate argentique, un précipité blanc cristallin d'acétate argentique, AgO, \bar{A} , peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare, par refroidissement, sous forme de petits cristaux très-solubles dans l'am-

moniaque. L'acide acétique libre n'augmente pas leur solubilité dans l'eau.

5° *Le nitrate mercureux* produit, dans l'acide acétique, plus facilement encore dans les acétates, un précipité blanc en écailles cristallines d'acétate mercureux, $\text{Hg}_2\text{O}, \bar{\text{A}}$, peu soluble, à froid, dans l'eau et dans l'acide acétique, soluble dans un excès du précipitant. Il se dissout dans l'eau bouillante, d'où il se sépare, par le refroidissement, sous forme de petits cristaux. Par suite de cette action, l'acétate mercureux se décompose en partie et il s'en sépare du mercure métallique, qui donne au précipité une teinte grise. En faisant bouillir l'acétate mercureux avec de l'acide acétique étendu, au lieu d'eau, la quantité de mercure qui se sépare est excessivement petite.

6° Quand on chauffe des acétates avec de *l'acide sulfurique étendu*, il s'en dégage de l'acide acétique, reconnaissable à son odeur piquante. Lorsqu'on chauffe ces sels avec à peu près poids égal d'acide sulfurique concentré et d'alcool, il s'en dégage de l'éther acétique, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \bar{\text{A}} = \text{AcO}, \bar{\text{A}}$, dont l'odeur agréable et très-caractéristique, sensible surtout lorsqu'on secoue le mélange au moment où il commence à se refroidir, permet bien moins de le confondre avec tout autre acide, que l'odeur piquante de l'acide acétique lui-même.

7° Quand on distille des acétates avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on fait digérer la liqueur distillée avec de *l'oxyde plombique en excès*, elle en dissout une partie et forme de l'acétate plombique basique, reconnaissable à sa réaction alcaline.

b. Acide formique. $\text{C}_2\text{HO}_2 = \bar{\text{FoO}}$.

1° L'acide formique est monobasique, son hydrate est un fluide incolore, limpide, fumant un peu à l'air, doué d'une odeur spéciale excessivement pénétrante. Au-dessous de 0° il cristallise en feuillets incolores. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'esprit-de-vin. Chauffé, il se volatilise tout entier. Les vapeurs qui se forment alors peuvent être allumées, et brûlent avec une flamme bleue.

2° Les formiates chauffés au rouge laissent pour résidu, comme les acétates, qui leur correspondent, des carbonates, des oxydes, ou des métaux purs souillés par le charbon qui se dépose en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique et de l'eau. Tous les formiates alcalins sont solubles dans l'eau; l'alcool n'en dissout que quelque-uns.

3° Le chlorure ferrique agit sur l'acide formique comme sur l'acide acétique.

4° Le nitrate argentique, qui ne précipite pas l'acide formique libre, ne précipite les formiates alcalins qu'en solution concentrée. Le précipité peu soluble, blanc et cristallin de formiate argentique $\text{AgO}, \overline{\text{FoO}_3}$, qui s'y forme, se fonce rapidement parce qu'il s'en sépare de l'argent métallique. Au bout d'un temps assez long, la réduction est totale à froid, tandis qu'elle se fait instantanément si l'on chauffe la liqueur. Cette réduction de l'oxyde argentique a lieu lors même que la solution du formiate est assez étendue pour qu'elle ne précipite plus; ou lorsqu'elle ne contenait que de l'acide formique libre. L'acide formique, qu'on peut regarder comme composé d'oxyde carbonique et d'eau, enlève à l'oxyde argentique son oxygène, et se change en acide carbonique et en eau, tandis que le métal se précipite.

5° Le nitrate mercureux ne précipite pas l'acide formique libre; mais il détermine, dans les solutions concentrées des formiates alcalins, un précipité blanc, peu soluble, de formiate mercureux, $\text{Hg}_2\text{O}, \overline{\text{FoO}_3}$, qui, au bout de fort peu de temps, prend une teinte grise, parce qu'il s'en sépare du mercure métallique. La chaleur opère immédiatement cette réduction, qui, avec le temps, se fait aussi à froid. Pendant cette réduction l'acide se change en acide carbonique et en eau. Cette réduction se fait encore, comme aussi celle de l'oxyde argentique, lors même que la solution est assez étendue pour empêcher la précipitation du formiate argentique, ainsi que lorsqu'elle contient de l'acide formique libre.

6° Lorsqu'on chauffe à 60°, ou 70°, de l'acide formique avec

du chlorure mercurique, il se forme un précipité de chlorure mercurieux. En chauffant la liqueur à l'ébullition, le métal s'en sépare aussitôt.

7° Quand on chauffe de l'acide formique, ou un formiate, avec de l'acide sulfurique concentré, il se décompose, sans noircir, en eau, qui reste, et en oxyde carbonique, qui se dégage avec effervescence, et qui, allumé, brûle avec une flamme bleue. Cette décomposition a lieu parce que l'acide sulfurique, enlevant à l'acide formique l'eau, ou la base nécessaire à son existence, il occasionne un déplacement de ses atomes, tel que de $C_2H_2O_2$, il résulte $2(CO) + HO$. En chauffant un formiate avec de l'acide sulfurique étendu, il s'en dégage de l'acide formique, facilement reconnaissable à son odeur, tandis qu'en versant sur lui un mélange fait, à poids égaux, d'alcool et d'acide sulfurique concentré, il se dégage, lorsqu'on chauffe, de l'éther formique, reconnaissable à son odeur qui rappelle un peu celle de l'arak.

Conclusion et observations. — Comme les réactions des acides acétique et formique ne sont pas aussi caractéristiques que celles de beaucoup d'autres acides, on ne peut les reconnaître avec précision que lorsque tous les caractères que nous en avons donnés s'accordent parfaitement entre eux. Il est très-facile de reconnaître l'acide acétique à son odeur et à celle de son éther; mais il est beaucoup plus sûr de n'ajouter foi qu'à son action sur l'oxyde plombique. La meilleure manière de déceler l'acide formique, est de le traiter par l'acide sulfurique concentré, ainsi que d'observer son action sur les sels des métaux nobles. On sépare l'acide acétique d'avec l'acide formique en chauffant, avec un excès d'oxyde argentique ou d'oxyde mercurique, la liqueur dans laquelle ils se trouvent mélangés. L'acide formique réduit ces oxydes en se décomposant lui-même, tandis que l'acide acétique reste en dissolution uni avec eux.

DEUXIÈME PARTIE.

MARCHE A SUIVRE

POUR L'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE.

DE LA MARCHE DE L'ANALYSE QUALITATIVE, EN GÉNÉRAL,
ET EN PARTICULIER, DU PLAN SUIVI DANS CETTE DEUXIÈME PARTIE.

Une fois qu'on connaît les réactifs, et la manière dont les corps agissent sur eux, on est en état de reconnaître facilement si un corps simple quelconque est bien celui que, d'après ses propriétés physiques, on croit reconnaître. Il suffit d'un petit nombre de réactions bien simples pour nous apprendre, par exemple, que le spath calcaire est du carbonate calcique; le gypse, du sulfate calcique. Ces mêmes connaissances suffisent encore, en général, pour déterminer si un corps quelconque existe ou n'existe pas dans une substance composée; si, par exemple, une poudre blanche contient du chlorure mercurieux ou n'en contient pas. Mais lorsqu'il s'agit d'établir la nature chimique d'un corps qui nous est totalement inconnu; lorsque nous devons trouver toutes les parties constituantes d'un mélange ou d'une combinaison chimique; lorsqu'on veut donner la preuve qu'outre les corps mis en évidence par l'analyse il n'y en a pas d'autres, il faut en venir à une analyse qualitative complète. Dans ce cas, il est nécessaire de joindre à la connaissance des réactifs et de leur action sur les différents corps, celle d'un procédé systématique d'analyse qui nous enseigne dans quel ordre il faut employer les dissolvants et les réactifs généraux et spéciaux, pour nous convaincre rapidement, tant de l'absence de tous les corps qui ne font pas partie du mélange, que de la présence de ceux qui s'y trouvent.

Lorsqu'on ne possède pas une marche systématique telle que celle que nous venons de tracer, ou que, dans l'espérance d'ar-

river plus rapidement au but, on rejette toute espèce de méthode, l'analyse n'est plus qu'un jeu, et les conclusions auxquelles elle amène ne sont plus le fruit d'un travail scientifique, mais du hasard seul.

En conséquence, il faut pour toute espèce d'analyse suivre une méthode; il n'est point nécessaire de se servir toujours de la même; car, bien loin de là, l'usage, la réflexion, ainsi que les circonstances qui nous entourent dans les divers cas qui s'offrent à nous, nous amènent à en employer de fort différentes. Toutes cependant se ressemblent, en ce qu'elles partagent d'abord, tous les corps existants, ou ceux qu'elles veulent découvrir, en groupes; puis, qu'elles divisent et subdivisent les substances faisant partie de chacun d'eux, pour arriver enfin à chacune de celles qui doivent être mises en évidence, isolément.

Les méthodes diffèrent entre elles, tant pour l'ordre dans lequel on emploie les réactifs, que pour leur choix.

Pour être en état de se créer soi-même des méthodes spéciales d'analyse, il faut auparavant connaître à fond un procédé d'analyse applicable à tous les cas possibles et qui ait été éprouvé par une longue expérience. Ce n'est qu'alors qu'on est capable d'apprécier quelles sont les modifications qui, apportées à cette méthode, amènent plus promptement ou plus facilement au but.

Dans cette seconde partie de l'ouvrage nous exposerons une méthode d'analyse applicable à tous les cas possibles, elle est aussi simple que sûre et garantie par l'expérience.

Les corps simples et composés dont elle traitera sont les mêmes que ceux qui ont été énumérés p. 3.

Comme un système d'analyse doit comprendre tous les cas possibles, il est clair que les corps, dont nous allons nous occuper, pourront être unis à toutes espèces de corps, pourvu qu'ils ne soient pas souillés par des matières organiques étrangères, qui en masquent souvent les propriétés. Néanmoins on peut encore appliquer souvent cette même marche analytique à l'étude des substances minérales, lors même qu'elles contiennent des matières organiques. C'est surtout le cas, lorsqu'en se dissol-

vant dans l'eau, ces substances organiques forment une solution incolore et limpide. L'expérience et la réflexion décident de ce qu'il y a à faire lorsqu'on doit étudier des matières mucilagineuses, ou de couleur foncée. Au reste nous indiquerons (au § 132) les règles et procédés à suivre dans ces cas-là.

Cette seconde partie de l'ouvrage se divise en deux chapitres.

Le premier chapitre traite de *la Partie pratique de l'Analyse*, on y développe un procédé qui amène infailliblement au but qu'on se propose d'atteindre. Il pourra sembler au premier coup d'œil que je m'y suis trop étendu sur beaucoup de points ; mais je crois qu'il m'eût été impossible de faire autrement sans nuire à la clarté de mon sujet. Quoi qu'il en soit, j'espère que le procédé d'analyse que je propose sera reconnu comme amenant au but aussi rapidement que possible ; ce qui vient de ce que j'ai partagé toutes les réactions qui peuvent se manifester en cas bien nettement tranchés, en sorte qu'on n'a à tenir compte que des traits les plus saillants des réactions. Comme de plus, chaque numéro renvoie à d'autres, j'ai épargné de cette manière au lecteur l'étude de tous les cas qui ne sont pas applicables à celui qu'il a sous les yeux.

Cette instruction pratique se subdivise en : 1^o essai préliminaire ; 2^o dissolution ; 3^o recherche spéciale ; et 4^o en recherche corroborante.

La troisième sous-division, qui est celle de la recherche spéciale, se partage à son tour en : *Étude des combinaisons dans lesquelles il n'y a à mettre en évidence qu'un acide et qu'une base*, et en *Étude des combinaisons ou des mélanges dans lesquels on doit chercher tous les corps connus* ; absolument de même que si on devait les y rencontrer tous. Relativement à cette dernière, nous observerons que lorsqu'on n'a pas acquis, par l'épreuve préliminaire, la certitude de l'absence de certains groupes de corps, il faut s'astreindre à lire tous les paragraphes auxquels renvoie la nature des phénomènes qu'on observe, si on ne veut pas s'exposer à perdre un ou plusieurs corps.

Quand on ne tient pas à connaître toutes les parties consti-

tuantes d'une combinaison ou d'un mélange, et qu'on ne veut absolument qu'y signaler la présence de certaines matières, on trouve facilement ceux des numéros qui les concernent.

Le second chapitre renferme une *Explication du procédé pratique*, c'est-à-dire l'exposition des principes sur lesquels se base la séparation des corps et leur caractérisation. On y trouvera aussi plusieurs additions au procédé pratique. Il sera utile au commençant d'étudier d'abord ce chapitre qu'on peut envisager comme la clef du premier.

Ensuite vient l'appendice consacré à la recherche des alcaloïdes. Nous y avons exposé une marche toute spéciale, nécessaire pour la caractérisation de cette classe de corps aussi singuliers qu'importants en médecine.

A la fin de l'ouvrage se trouve indiqué *l'ordre successif dans lequel il est le plus avantageux de donner à l'élève les substances à analyser pour lui faire faire de rapides progrès. Nous donnons ensuite un modèle de l'ordre dans lequel il est utile de formuler les résultats obtenus dans cette recherche. Ensuite vient un tableau contenant les formes et les combinaisons les plus répandues des corps indiqués p. 3, avec l'indication de leur solubilité dans l'eau et dans les acides.*

L'ordre indiqué pour l'étude des substances amènera promptement et sûrement le commençant à la connaissance parfaite de l'analyse qualitative. Le modèle de la manière dont il faut exprimer les résultats obtenus, sert à donner à l'élève une idée générale bien nette des moyens dont il s'est servi pour y arriver, et le tableau de solubilité des corps sera sans doute utile à tous ceux qui ne connaissent pas encore à fond cette partie de la chimie. Ils en sentiront tout le prix lorsqu'il leur faudra déterminer de quelle manière les acides, les bases, etc., qu'ils ont trouvés, étaient combinés entre eux. De cette manière, ils retiendront facilement quels sont les acides qui ne peuvent se trouver en dissolution en présence de telle ou telle base.

CHAPITRE PREMIER.

PROCÉDÉ PRATIQUE.

I. ESSAI PRÉLIMINAIRE.

§ 108.

Avant tout, on observe les propriétés physiques de la substance à étudier, savoir : sa couleur, sa forme, sa dureté, sa pesanteur, son odeur, etc., etc., parce qu'elles peuvent souvent nous fournir quelques données sur sa nature. Avant de passer outre, il faut tenir compte de la quantité de substance à analyser qu'on a à sa disposition, afin de s'arranger de manière à en avoir assez pour l'analyse tout entière. En général, il ne faut jamais employer trop de substance, lors même qu'on en a beaucoup à sa disposition, parce que cela est autant de perdu. Il faut, autant que possible, garder toujours une certaine quantité de la substance à analyser pour les cas imprévus et les recherches corroborantes (1).

A. LE CORPS A ANALYSER EST SOLIDE.

I. CE N'EST NI UN MÉTAL NI UN ALLIAGE.

1^o — Si la substance est en poudre ou en fort petits cristaux, on peut l'analyser telle quelle; si elle est en gros cristaux ou en morceaux durs, il faut, autant que possible, en réduire une certaine quantité en poudre fine.

2^o — On chauffe un peu de cette poudre dans une petite cuiller de fer sur la flamme de la lampe à esprit-de-vin. La manière dont elle se conduit alors peut indiquer avec précision, ou du moins avec vraisemblance, la nature des corps qui s'y trouvent.

a. — *Le corps ne change pas.* Absence de substances organiques, de sels contenant de l'eau, de matières facilement fusibles et de corps volatils.

(1) Dans le cours de cette partie de l'ouvrage on appelle substance, ou solution primitive, la substance ou la solution qu'on avait dans l'origine à étudier.

b. — *Il fond avec facilité et se solidifie après avoir dégagé des vapeurs d'eau.* Sels contenant de l'eau. Si le résidu qu'on obtient fond à une chaleur plus intense, on passe à *c.*

c. — *Il fond sans dégager des vapeurs d'eau.* On met un peu de papier dans la masse en fusion; si elle détone, c'est une preuve qu'elle contient des *nitrate*s, ou, ce qui arrive plus rarement, des *chlorate*s.

d. — *Il se volatilise en totalité ou en partie.* Dans le premier cas, le mélange ne contient pas de bases fixes, et dans le second, il renferme un ou plusieurs corps volatils.

α. — *Il ne se dégage pas d'odeur.* Dans ce cas, on ne peut avoir que des composés d'ammoniaque, de mercure ou d'arsenic.

β. — *Il se dégage une odeur.* Si c'est celle de l'acide sulfureux, elle indique la présence du *soufre*. Si c'est celle de l'*iode* et que les vapeurs soient violettes, on peut être sûr que ce corps existe à l'état libre dans le mélange. C'est avec tout autant de précision qu'on peut déterminer la présence de l'acide benzoïque et de beaucoup d'autres corps, simplement par l'odeur de leurs vapeurs.

e. — *Le corps est une poudre blanche, qui devient jaune lorsqu'on la chauffe.* Ce caractère appartient aux *oxyde*s *zincique*, *plombique* et *bismuthique*. Les deux derniers restent jaunes, après le refroidissement, tandis que l'*oxyde* *zincique* reprend sa blancheur primitive.

f. — *La substance se charbonne.* Présence de matières organiques. Si avant que d'être soumise à la combustion la substance ne faisait pas effervescence avec les acides et qu'elle le fit après, c'est la preuve qu'elle contenait des *acide*s *organique*s unis à des *alcali*s, ou à des *terre*s *alcaline*s. S'il se répand une odeur de *cyanogène*, c'est qu'on a affaire à une combinaison de ce corps.

Nous dirons encore qu'il y a beaucoup de substances qui, lorsqu'on les chauffe, se gonflent beaucoup, par exemple, le borax, le sulfate aluminique; d'autres, telles que les chlorures

potassique et sodique, qui décrépitent, etc. Mais ces caractères ne conduisent pas à des conclusions aussi générales, ni aussi sûres que les précédents.

3° — On dépose un peu de la substance dans un trou fait sur un charbon; puis on dirige sur elle la flamme intérieure du chalumeau.

Comme dans ce cas la plupart des phénomènes énumérés § 108, 2° se renouvellent, nous ne parlerons ici que de ceux qui sont particuliers à ce mode d'opérer.

a. — *Le corps se volatilise partiellement ou en totalité.* Ce qui indique, outre les substances du § 108, 2°, d., aussi de l'oxyde antimonique et quelques autres oxydes (voyez § 108, 3°, d. β.). L'oxyde antimonique fond, avant de se volatiliser en une fumée blanche. Nous ajouterons que la présence des acides arsénieux et arsénique se fait connaître par une odeur d'ail, qu'une addition de soude rend encore plus sensible.

b. — *Le corps fond et disparaît en entrant dans les pores du charbon.* Ceci indique la présence des *alcalis*. On met un peu du corps pulvérisé sur l'anneau d'un fil de platine, humecté avec un peu d'eau, et on l'y chauffe à la pointe de la flamme intérieure du chalumeau. Si la flamme extérieure se colore en *violet*, c'est de la *potasse* seule; si elle se colore en *jaune*, c'est de la *soude* ou un *mélange de potasse* ou de *soude*; car il ne faut que fort peu de cette dernière pour colorer la flamme en jaune, malgré la présence d'une forte proportion de potasse dans le mélange.

c. — *Il se dépose sur le charbon une matière blanche, immédiatement, ou après la fusion dans l'eau de cristallisation*, ce qui indique particulièrement les oxydes barytique, strontique, calcique, magnésique, aluminique, zincique, et l'acide silicique. *La strontiane, la chaux, la magnésie* et le *zinc* se distinguent des autres par la vivacité de la coloration qu'ils communiquent à la flamme du chalumeau. On dépose sur la matière rougie au blanc une gouttelette d'une solution de nitrate cobalteux, et on chauffe fortement. Si la masse se colore en

beau bleu, c'est de l'*alumine*; en rose, de la *magnésie*; en vert, du *zinc*. Le nitrate cobalteux colore aussi l'acide silicique en bleuâtre; il faut se garder de confondre cette coloration avec celle qui caractérise l'*alumine*. Il est d'ailleurs facile de reconnaître l'*acide silicique* à ce qu'il produit au chalumeau, avec le carbonate sodique et à l'aide d'une forte chaleur, un verre limpide qui se forme avec effervescence (§ 402, b.).

d. — Il se forme un résidu infusible d'une autre couleur, ou bien il y a réduction d'un métal avec ou sans enduit simultanément. On mêle un peu de cette poudre avec de la soude, et on la chauffe à la flamme réductrice.

α. — En soufflant fortement on obtient un grain métallique sans que le charbon s'enduisse. Ce peut être de l'*or*, de l'*argent*, de l'*étain* ou du *cuivre*.

Le platine, le fer, le cobalt et le nickel sont aussi réduits; mais ils ne produisent jamais de grain métallique.

β. — En même temps que le grain métallique se forme, ou sans qu'il s'en forme un, le charbon s'enduit. Cet enduit peut provenir du bismuth, du plomb, du cadmium, de l'*antimoine* ou du *zinc*.

aa. — Si l'enduit est blanc, il peut provenir de l'*antimoine* ou du *zinc*. L'enduit de zinc est jaune tant qu'il est chaud. Le grain d'*antimoine* métallique dégage pendant longtemps encore, sans qu'on continue à le chauffer, une fumée blanche, et il s'entoure en se refroidissant de cristaux d'oxyde antimonique. L'*antimoine* métallique se brise en éclats sous le marteau.

bb. — Si l'enduit est plus ou moins jaune ou brun, il est dû au *bismuth*, au *plomb* ou au *cadmium*. L'enduit d'oxyde cadmique tire sur l'orangé; ceux de plomb et de bismuth passent en se refroidissant du jaune brunâtre au jaune clair. Le cadmium se volatilise au moment où il se réduit. Les grains de plomb se laissent facilement aplatir, tandis que ceux de bismuth éclatent sous le marteau.

Comme il arrive souvent que le corps qu'on a à étudier est mélangé avec d'autres substances fort différentes, il est impossible d'arriver par ces essais-là à des conclusions infaillibles; aussi doivent-ils n'être jamais employés que comme *essais généraux*. Lorsqu'ils mettent au jour des caractères n'appartenant qu'à deux ou à plusieurs groupes de corps bien déterminés, il est clair qu'ils amènent à une conclusion bien facile.

II. LE CORPS EST UN MÉTAL OU UN ALLIAGE.

1^o — On en prend un peu, et on verse sur lui de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide acétique.

a. — *Il se dégage de l'hydrogène, ce qui annonce la présence d'un métal léger.* En conséquence les recherches spéciales devront être dirigées sur les alcalis et les terres.

b. — *Il ne se dégage pas d'hydrogène.* Absence des métaux légers. On omet donc, dans l'analyse subséquente, les alcalis ainsi que les terres alcalines

2^o — On chauffe un essai à la flamme intérieure du chalumeau dans une cavité creusée sur un charbon et on observe s'il fond, s'il produit un enduit, s'il dégage une odeur, etc.

a. — *L'essai ne change pas.* Absence de l'antimoine, du zinc, du plomb, du bismuth, du cadmium, de l'étain, du mercure et de l'arsenic. Présence possible de l'or, de l'argent et du cuivre. Présence probable du platine, du fer, du manganèse, du nickel et du cobalt.

b. — *L'essai fond sans produire d'enduit et sans dégager d'odeur.* Absence d'antimoine, de zinc, de plomb, de bismuth, de cadmium et d'arsenic. Présence de l'or, de l'argent, du cuivre ou de l'étain.

c. — *L'essai fond, il se forme un enduit sans qu'il se dégage d'odeur.* Absence de l'arsenic. Présence de l'antimoine, du zinc, du bismuth, du plomb et du cadmium (voyez § 108, A. I. 3^o. d. é.)

d. — *Il se dégage une odeur d'ail.* Arsenic. Suivant les autres ca-

ractères offerts par l'essai, on passe à l'étude de *a*, de *b* ou de *c*.

3° — On chauffe au chalumeau un essai dans un tube de verre fermé par un bout.

a. — *Il ne se sublime rien sur les parties froides du tube.*
Absence de mercure.

b. — *Il s'y sublime quelque chose.* Mercure, cadmium ou arsenic. Le sublimé produit par le premier, consistant en une multitude de sphères de la plus grande ténuité, ne peut être confondu avec ceux du cadmium et de l'arsenic.

B. LE CORPS A ANALYSER EST LIQUIDE.

1° — On en évapore quelque peu dans une petite cuiller de platine ou dans un petit creuset de porcelaine, pour voir si la liqueur tient ou non quelque chose en dissolution. Quand c'est le cas on étudie la nature de ce résidu d'après le § 108 A.

2° — On essaye avec les papiers de tournesol.

a. — *Le papier bleu rougit.* Cette action peut être produite par un acide libre, un sel acide, ou un sel métallique soluble dans l'eau. Pour distinguer le dernier cas d'avec les deux précédents, on verse dans un verre de montre un peu de la liqueur, à laquelle on ajoute une très-petite gouttelette d'une solution étendue de carbonate potassique, qu'on y porte sur la pointe d'une baguette de verre effilée. Si la liqueur reste claire, ou que le précipité formé se redissolve par l'agitation, on a affaire à l'un ou à l'autre des deux premiers cas, et, en général, au troisième seulement, lorsque le trouble persiste. Il est clair que lorsque la solution contient un acide libre ou un sel acide, on ne peut plus l'envisager comme purement aqueuse; aussi dans son analyse ultérieure doit-on y chercher encore, outre les corps solubles dans l'eau, ceux qui le sont dans les acides.

b. — *Le papier rouge passe au bleu.* Ceci caractérise les alcalis libres ou carbonatés, les terres alcalines libres, les sulfures alcalins, et une série de sels qui présentent toujours cette réac-

tion. Quand la liqueur contient des alcalis libres, les corps qui s'y trouvent dissous peuvent appartenir tout aussi bien à la série des corps insolubles dans l'eau qu'à celle de ceux qui s'y dissolvent. Nous dirons (§ 117, I. 2) comment on s'en assure et quels sont les corps à chercher en général dans les solutions alcalines.

3° — On cherche à découvrir par le goût et l'odeur de la liqueur, et si l'on n'y parvient pas de cette manière, en la distillant, si le dissolvant est de l'eau, de l'alcool, ou de l'éther, etc. Dans le cas où ce n'est pas de l'eau, on évapore la solution à sec et on traite le résidu d'après le § 108, A.

4° — Quand la solution aqueuse est acide, on en étend quelque peu de beaucoup d'eau. Si elle devient laiteuse, elle peut contenir de l'antimoine, du bismuth ou de l'étain. Si le précipité disparaît par une addition d'acide tartrique, on peut croire à la présence de l'antimoine. S'il ne disparaît pas et qu'il se dissolve dans un peu d'acide acétique, ce doit être du bismuth. On procède ensuite avec la liqueur primitive, suivant le § 110 ou 117, suivant qu'on suppose qu'elle contient un seul corps, ou le mélange de plusieurs.

II. DISSOLUTION DES CORPS OU LEUR DIVISION A L'AIDE DES DIVERS DISSOLVANTS.

§ 109.

Les dissolvants employés pour établir des divisions parmi les corps simples, combinés ou mélangés sont l'eau, le chlorure hydrique, et dans certains cas, l'acide nitrique. D'après le degré de leur solubilité dans ces liquides, on les divise en trois classes :

Première classe. — *Corps solubles dans l'eau.*

Seconde classe. — *Corps insolubles ou peu solubles dans l'eau ; solubles, en échange, dans les acides chlorure hydrique et nitrique.*

Troisième classe. — *Corps insolubles ou peu solubles dans l'eau, et les acides chlorure hydrique et nitrique.*

Comme il y a de l'avantage à dissoudre les alliages, en em-

ployant un procédé un peu différent, nous indiquerons pour leur analyse une méthode particulière (§ 109, B).

Pour opérer la dissolution ou la séparation, on opère de la manière suivante :

A. LE CORPS N'EST NI UN MÉTAL NI UN ALLIAGE.

1° — On pulvérise la substance à étudier et on en prend deux à trois grammes qu'on fait bouillir sur la lampe à alcool avec dix ou douze fois leur volume d'eau distillée.

a. — *Tout se dissout.* Dans ce cas, et en tenant compte de la réaction indiquée aux essais préliminaires (§ 108, B. 2°) on devra ranger le corps dans la première classe. On traite la solution d'après le § 110 ou 117, suivant qu'on a à en extraire une ou plusieurs bases ou acides.

b. — *Après une ébullition prolongée, il reste une partie insoluble.* On laisse déposer et on filtre en laissant, autant que possible dans le tube, toute la partie insoluble. On évapore quelques gouttes de la solution filtrée et claire sur une feuille de platine bien propre. Si elle ne laisse pas de résidu, c'est que la substance est insoluble dans l'eau ; on opère alors suivant le § 109, 2. S'il y a un résidu, c'est la preuve que la substance est soluble dans l'eau, au moins en partie. On fait bouillir encore une fois avec de l'eau, on filtre et on ajoute cette nouvelle solution la première. D'après les circonstances, on traite cette liqueur suivant le § 110 ou 117. On lave avec de l'eau le résidu insoluble qu'on traite d'après le § 109, 2.

2° — On ajoute au résidu bouilli dans l'eau du chlorure hydrique étendu. S'il ne s'y dissout pas, on fait bouillir ; continue-t-il à y rester insoluble, au moins en partie, on décante et on fait bouillir le résidu avec du chlorure hydrique concentré.

Il peut se passer alors plusieurs phénomènes auxquels il faut apporter la plus grande attention ; savoir : α . Une effervescence décelant l'acide carbonique ou le sulfure hydrique (*voyez* § 111, 2). β . Un dégagement de chlore qui indique la présence des peroxydes, de l'acide chromique, etc. γ . Un dégagement de

cyanide hydrique reconnaissable à son odeur, indiquant la présence des cyanures métalliques insolubles. Comme il est plus facile de décomposer ces derniers en suivant une voie un peu différente, voyez pour eux le § 131.

a. — *Tout se dissout dans le chlorure hydrique.* On procède, suivant les circonstances, d'après le § 113 ou 117. II. Le corps fait partie de la seconde classe. C'est aussi à cette division qu'il faut rapporter les cas où il ne reste d'indissous que du soufre, facile à reconnaître à sa couleur, à sa légèreté et à sa combustibilité.

b. — *Il y a un résidu.* On laisse momentanément de côté le tube dans lequel se trouve l'essai bouilli avec le chlorure hydrique, et on essaye de dissoudre un autre échantillon du corps à analyser, en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique auquel on ajoute ensuite de l'eau.

α. — *Il se dissout en entier, ou il ne reste d'insoluble que du soufre qui s'en sépare.* Le corps appartient aussi à la seconde classe. On conserve cette solution pour la recherche subséquente des bases, et on procède, suivant les circonstances, d'après le § 113 ou 117. III.

β. — *Après l'ébullition, avec l'acide nitrique, on a encore un résidu.* Il se présente alors les deux cas suivants :

aa. — *On a des raisons pour croire que la substance ne contient qu'une base et qu'un acide.* On ajoute au corps de l'eau régale, avec laquelle on le chauffe.

za. — *Il se dissout.* On traite la solution comme au § 113.

ββ. — *Il ne se dissout pas.* On procède suivant le § 116, bb. — *On a des raisons pour la croire formée par la combinaison ou le mélange de plusieurs corps.* Pour la détermination des bases, on se sert de la solution, dans le chlorure hydrique, qu'on a mise de côté, au § 109, A, 2, b. On la chauffe avec le résidu insoluble, qu'il faut traiter suivant le § 109, 3; on les porte ensemble à l'ébullition et on filtre tout bouillant dans un tube con-

tenant un peu d'eau. Ensuite on fait bouillir de nouveau le résidu avec de l'eau, on filtre et on ajoute cette nouvelle liqueur, toute bouillante, à la précédente.

αα. — *La liqueur filtrée devient laiteuse, ce qui décèle l'antimoine ou le bismuth, ou bien elle dépose des cristaux déliés, indiquant la présence du plomb. On la chauffe en y ajoutant, s'il le faut, un peu de chlorure hydrique, jusqu'à ce qu'elle redevenue limpide, et on la traite suivant le § 117. II.*

ββ. — *Elle reste limpide. On en évapore quelques gouttes, pour s'assurer que le chlorure hydrique a dissous quelque chose. Lorsqu'il y a un résidu, on traite la liqueur filtrée suivant le § 117. II.*

3° — Si le chlorure hydrique concentré et bouillant a laissé un résidu, on le lave avec de l'eau, et on le traite suivant le § 130.

B. LE CORPS EST UN MÉTAL OU UN ALLIAGE.

C'est l'acide nitrique qui nous fournit le moyen le plus facile de les grouper.

I.

Métaux inattaquables par l'acide nitrique : or et platine.

II.

Métaux que l'acide nitrique oxyde, mais dont les oxydes ne se dissolvent pas dans cet acide pris en excès : étain et antimoine.

III.

Métaux que l'acide nitrique oxyde, et dont les oxydes se dissolvent, dans cet acide, en formant des nitrates : tous les autres.

On verse, sur un échantillon du corps à essayer, de l'acide nitrique, de 1,25 p. s., et on chauffe.

1° — *Il y a dissolution complète, ou elle se fait à l'aide d'une addition d'eau. Absence du platine, de l'or, de l'antimoine et de l'étain. On en étend un petit essai avec beaucoup d'eau.*

a. — *La liqueur reste limpide.* On y verse un peu de chlorure hydrique. S'il y produit un précipité qui ne se redissolve pas lorsqu'on chauffe la liqueur dans laquelle il se trouve, qui se dissout, en échange, dans l'ammoniaque après qu'on l'a lavé, c'est de l'argent. On traite la solution primitive suivant le § 118.

b. — *Elle devient laiteuse.* Indice de la présence du bismuth. On filtre et on essaye la liqueur filtrée suivant *a*, pour y chercher l'argent. On traite la solution primitive suivant le § 118.

2° — *Il y a un résidu insoluble.*

a. — *Métallique.* On filtre, et après avoir essayé si la liqueur tient quelque chose en dissolution, on continue à opérer suivant le § 109, B. 4. On débarrasse, par le lavage, ce résidu métallique de tous les sels qui pourraient y adhérer encore, on le dissout dans l'eau régale, puis on ajoute, à un essai de la solution, du chlorure potassique, et à l'autre, du sulfate ferreux. Un précipité jaune annonce, dans le premier cas, le platine, et un noir, dans le second, l'or.

b. — *Blanc et pulvérulent.* Présence de l'antimoine ou de l'étain. On filtre, et si la liqueur tient quelque chose en dissolution, on la traite suivant le § 109, B. 4°. On lave soigneusement le résidu, qu'on chauffe avec une solution saturée de bitartrate potassique, ou avec une solution d'acide tartrique.

α. — *Dissolution complète* indiquant la présence de l'oxyde antimonique seul. On s'en assure par la solution de sulfure hydrique.

β. — Si, après l'ébullition, avec une nouvelle portion de crème de tartre, ou d'acide tartrique, il y a encore un résidu blanc, il ne peut être dû qu'à de l'étain. On filtre et on ajoute à la solution du sulfure hydrique; s'il y détermine un précipité orange, il est dû à la présence de l'oxyde antimonique. Dans tous les cas, il faut s'assurer de la présence de l'oxyde stannique, en mêlant le résidu avec du cyanure potassique et de la soude, puis en le réduisant au chalumeau. Comparer § 97, c. 7.

III. RECHERCHE SPÉCIALE.

Combinaisons dans lesquelles il n'y a à déterminer qu'un acide et une base, ou un métal et un métalloïde.

A. CORPS SOLUBLES DANS L'EAU.

Recherche de la base (1).

§ 110.

1° — On verse une petite quantité de chlorure hydrique dans quelque peu de la solution aqueuse.

a. — Il ne se forme pas de précipité. Absence certaine de l'argent, ainsi que de l'oxyde mercurieux, et absence probable de l'oxyde plombique. On passe au § 110, 2.

b. — Il se forme un précipité. On divise en deux parts la liqueur dans laquelle il est suspendu, et on ajoute à l'une d'elles de l'ammoniaque en excès.

α. — Le précipité disparaît, la liqueur devient limpide. Il était donc formé de chlorure argentique, indiquant la présence de l'argent. On s'en assure en essayant la liqueur primitive par le chromate potassique et le sulfide hydrique (voyez § 93, a. 3, et § 99, b. 6).

β. — Le précipité noircit. Ceci prouve l'existence du chlorure mercurieux, que l'ammoniaque change en oxyde mercurieux. On reconnaît ainsi la présence de l'oxyde mercurieux. On s'en convainc en essayant la solution primitive avec le chlorure stanneux et le cuivre métallique (voyez § 93, b).

γ. — Le précipité ne change pas. Il doit alors être formé de chlorure plombique, qui n'est pas plus dissous que décomposé par l'ammoniaque. On découvre ainsi le plomb. On s'assure de sa présence : premièrement, en étendant de

(1) Les acides arsenicaux trouveront leur place dans cette recherche, parce que leur détermination se fait en même temps que celle des métaux.

beaucoup d'eau, et en chauffant la seconde moitié de la liqueur tenant en suspension le précipité formé par le chlorure hydrique : ce précipité doit s'y redissoudre s'il est bien réellement formé de chlorure plombique ; et secondement, en ajoutant à la solution primitive de l'acide sulfurique (voyez § 93, c).

2^o — On verse dans la liqueur acidulée par le chlorure hydrique, du sulfure hydrique en quantité suffisante pour qu'elle en répande l'odeur lorsqu'on la secoue, puis on chauffe.

a. — *La liqueur reste claire.* On passe à 3^o, car elle ne contient pas de plomb, bismuth, cuivre, cadmium, oxyde mercurique, or, platine, étain, antimoine, arsenic et oxyde ferrique.

b. — *Il se forme un précipité.*

α. — *Il est blanc.* Il provient d'un dépôt de soufre indiquant la présence de l'oxyde ferrique, § 94, f. Cependant, comme d'autres corps peuvent aussi donner lieu à ce même dépôt de soufre, il faut, dans tous les cas, s'assurer de la présence de l'oxyde ferrique, par l'ammoniaque et le cyanure ferroso-potassique, qu'on verse dans la liqueur primitive (voyez § 94, f).

β. — *Le précipité est jaune.* Il peut être formé de sulfures cadmique, arsénieux ou stannique, et il indique, en conséquence, le cadmium, l'arsenic ou l'oxyde stannique. Pour distinguer ces trois corps entre eux, on ajoute à une portion de la liqueur, dans laquelle le précipité est suspendu, un excès d'ammoniaque.

aa. — *Il ne disparaît pas.* Cadmium, puisque son sulfure est insoluble dans l'ammoniaque. On s'assure de sa présence avec le chalumeau (§ 94, d).

bb. — *Il disparaît.* Oxyde stannique ou arsenic. On ajoute de l'ammoniaque à une portion de la liqueur primitive.

αα. — *Il s'y forme un précipité blanc.* Oxyde stannique. On s'en assure en réduisant, au chalumeau, ce précipité avec du cyanure potassique et de la soude, suivant le § 97, c.

ββ. — *Il ne se forme pas de précipité. Arsenic.* On se convainc de son existence en l'extrayant, à l'état métallique, de la substance primitive, ou du précipité de sulfide arsénieux, qu'on mélange avec du cyanure potassique et de la soude. On peut s'en assurer aussi d'une autre manière, comme, par exemple, en chauffant la substance primitive avec de la soude à la flamme intérieure du chalumeau (§ 97, d).

γ. — *Le précipité est orange.* C'est du sulfure antimonieux, dû à la présence de l'oxyde antimonieux. On s'en convainc en réduisant le métal au chalumeau (§ 97, a).

δ. — *Le précipité est brun.* C'est dû sulfure stanneux, provenant de l'oxyde stanneux. On s'en assure en essayant une petite portion de la solution primitive avec le chlorure mercurique et une autre avec le chlorure aurique (§ 97, b).

ε. — *Le précipité est noir.* Il peut être formé par les sulfures de plomb, de cuivre, de bismuth, d'or, de platine ou de mercure. Pour distinguer ces divers cas on fait les essais suivants avec la liqueur primitive.

aa. — On ajoute à une portion, de l'acide sulfurique étendu. S'il y produit un précipité blanc, il est dû à du plomb. On s'en assure par le chromate potassique. (§ 93, c).

bb. — A une autre, de l'ammoniaque en excès. Un précipité bleu soluble dans un excès de cette base, qu'il colore en beau bleu d'azur, indique la présence du cuivre. On s'en assure par le -cyanure ferroso - potassique (§ 94, b).

cc. — A une autre on ajoute de la potasse. Un précipité jaune indique l'oxyde mercurique. On s'en assure par le chlorure stanneux et le cuivre métallique (§ 94, a).

On peut s'apercevoir plus tôt, déjà, de la présence de l'oxyde mercurique dans le mélange, en ce que le précipité qu'y détermine le sulfide hydrique ne devient pas immédiatement noir. D'abord blanc, puis jaune, et en-

suite orange, il ne passe au noir que lorsqu'on emploie un grand excès de sulfide hydrique (§ 94, a. 3).

dd. — On évapore une autre portion de la solution primitive dans un petit creuset de porcelaine jusqu'à ce qu'elle soit presque sèche, et on jette ce résidu dans un tube d'essais à moitié plein d'eau. Si la liqueur se trouble, cela vient d'un sel basique de *bismuth*. On s'en assure à l'aide du chalumeau (§ 94, c).

ee. — On ajoute un peu d'une solution de sulfate ferreux à une petite portion de la liqueur primitive, s'il s'y forme un précipité noir très-fin, il est dû à de l'*or* métallique. On s'en assure en essayant au chalumeau ce précipité, ou en traitant la liqueur primitive par le chlorure stanneux (§ 96, a).

ff. — On ajoute du chlorure potassique à une autre portion de la liqueur primitive. S'il y forme un précipité jaune et cristallin, il est dû au *platine*. On s'en assure en chauffant au rouge ce précipité (§ 96, b.).

3^o — A une portion de la solution primitive, on ajoute du chlorure ammonique, puis de l'ammoniaque en excès, et enfin, que l'ammoniaque ait ou non produit un précipité, du sulfure ammonique.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* On passe au § 110, 4^o; car il n'y a pas de fer, cobalt, nickel, manganèse, zinc, chrome et alumine.

b. — *Il se forme un précipité.*

a. — *Il est noir.* Oxydes ferreux, nickeleux ou cobalteux. On ajoute de la potasse caustique à une portion de la liqueur primitive.

aa. — Elle produit un précipité blanc verdâtre sale d'*oxyde ferreux* passant rapidement, à l'air, au rouge brun. On s'en assure avec le cyano-ferrate potassique (§ 94, e).

bb. On obtient un précipité vert clair, ne changeant pas de couleur au contact de l'air, *nickel*. On s'en assure par l'ammoniaque et une addition de potasse (§ 94, c).

cc. — On obtient un précipité bleu de ciel, dont la couleur se salit et se violace lorsqu'on le fait bouillir. *Cobalt*. On s'en assure au chalumeau (§ 91, d).

β. — *Il n'est pas noir.*

aa. — S'il est d'un rose clair bien prononcé, c'est du sulfure manganéux indiquant la présence de *l'oxyde manganéux*. On s'en assure en versant de la potasse dans la solution primitive, ou bien avec le chalumeau (§ 91, b).

bb. — Il est vert bleuâtre. C'est de l'hydrate chromique indiquant la présence de *l'oxyde chromique*. On s'en assure en essayant la solution primitive par la potasse, ou bien avec le chalumeau (§ 90, b).

cc. — Il est blanc. Ce peut être alors de l'hydrate aluminique ou du sulfure zincique indiquant les oxydes correspondants. Pour séparer ces deux corps, on ajoute à une portion de la solution primitive, et goutte à goutte, de la potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité qu'elle y détermine s'y soit redissous, puis on verse dans :

aa. — Une portion de la solution potassique du sulfide hydrique, qui, s'il y forme un précipité blanc, y décèle la présence *du zinc*, dont on s'assure au chalumeau avec la solution de cobalt (§ 91, a).

ββ. — Une autre portion de la solution potassique du chlorure ammonique ; s'il y produit un précipité blanc, il est dû à de *l'alumine*, ce dont on s'assure au chalumeau avec la solution de cobalt (§ 90, a).

NOTE AU § 110, 3. β.

Comme les moindres impuretés peuvent masquer la couleur des précipités provenant des corps indiqués au § 110, 3. b. β., il faudra, lorsqu'on pensera avoir affaire à un cas de cette nature, suivre la voie suivante pour la recherche du manganèse, du chrome, du zinc et de l'alumine.

On ajoute un excès de potasse à une petite portion de la liqueur primitive.

aa. — Il en résulte un précipité blanc, insoluble dans un excès du précipitant, et passant rapidement, à l'air, au brun noir; il est dû au *manganèse*. Preuve au chalumeau, suivant le § 91, *b*.

bb. — Le précipité qui se forme est soluble dans un excès de potasse. Oxydes chromique, aluminique ou zincique.

az. — On ajoute du sulfide hydrique à une portion de la solution potassique. Précipité blanc, *zinc*.

ββ. — Quand la solution primitive ou la solution potassique paraissent vertes, et que le précipité formé par la potasse, et soluble dans un excès du précipitant, est bleuâtre, il est dû à de l'oxyde chromique. On le prouve en faisant bouillir sa solution potassique, ainsi qu'avec le chalumeau (§ 90, *b*).

γγ. — On ajoute du chlorure ammonique à la solution potassique. Un précipité blanc y décèle l'alumine, qu'on reconnaît aux caractères signalés plus haut.

4° — On ajoute à une portion de la liqueur primitive, du chlorure ammonique et du carbonate ammonique additionné d'un peu d'ammoniaque caustique, puis on chauffe.

a. — *Point de précipité.* Absence de baryte, strontiane et chaux. On passe au § 110, 5°.

b. — *Il y a un précipité.* Présence de la baryte, de la strontiane ou de la chaux. On verse une solution de gypse dans une portion de la liqueur primitive, et on chauffe.

α. — *La liqueur ne se trouble pas, même après 5 à 10 minutes.* Chaux. Preuve par l'acide oxalique (§ 89, *c*).

β. — *La liqueur ne se trouble pas d'abord, mais bien après quelques instants.* Strontiane. On s'en assure par la flamme de l'alcool (§ 89, *b*).

γ. — *Le précipité se forme immédiatement.* Baryte. On s'en assure par le fluosilicate hydrique (§ 89, *a*).

5° — On ajoute du phosphate sodique à la portion de 4°, dans

laquelle on n'a pas obtenu de précipité par le carbonate ammoniac après une addition préalable de chlorure ammoniac.

a. — *Pas de précipité, même après qu'on a agité le mélange.* Absence de la magnésie. On passe au § 110, 6°.

b. — *Il se forme un précipité de petits cristaux extrêmement ténus.* Magnésie.

6° — On évapore une goutte de la solution primitive sur une feuille de platine, et on chauffe au rouge.

a. — *Il ne reste pas de matière fixe.* On cherche, en conséquence, à découvrir l'ammoniac, en ajoutant de la potasse à la solution primitive et en observant l'odeur et les réactions du gaz qui se dégage (§ 88, c).

b. — *Il reste une substance fixe.* Potasse ou soude. On verse, dans une portion de la liqueur primitive, de l'acide tartrique, et on secoue fortement.

α. — *Pas de précipité, même après 40 ou 45 minutes; c'est de la soude.* Preuve, au chalumeau et avec la flamme de l'alcool. (§ 88, b.)

β. — *Précipité en grains cristallins.* C'est de la potasse. Preuve par le chlorure platinique, le chalumeau et la flamme de l'alcool (§ 88, a).

Combinaisons dans lesquelles il n'y a à déterminer qu'un acide et une base, etc.

A. CORPS SOLUBLE DANS L'EAU.

Recherche de l'acide.

I. D'UN ACIDE INORGANIQUE.

§ 111.

Avant tout, on cherche quels sont les acides qui forment avec la base trouvée des composés solubles dans l'eau. On acquiert souvent ainsi des données très-utiles pour les recherches qui vont suivre.

1^o — On a déjà reconnu la présence des acides arsénieux et arsénique pendant la recherche des bases. On les distingue l'une de l'autre par leur action sur le nitrate argentique ou sur le mélange de potasse et de sulfate cuivrique (§ 97, *d* et *e*).

2^o — En procédant à la recherche des bases suivant la manière que nous avons indiquée, on doit savoir déjà si le mélange contient de l'acide carbonique, du sulfide hydrique ou de l'acide chromique. Les deux premiers se dégagent avec effervescence sous l'action du chlorure hydrique. On les distingue l'un de l'autre à leur odeur, et on se convainc, au besoin, de la présence de l'acide carbonique à l'aide de l'eau de chaux (§ 102, *a*) et de celle du sulfide hydrique par un sel de plomb (§ 103, *e*). On reconnaît presque toujours l'acide chromique à la couleur jaune ou rouge qu'il communique à la liqueur primitive, ainsi qu'au changement de couleur et au dépôt de soufre qu'y produit le sulfide hydrique. On confirme sa présence par les solutions de plomb et d'argent (§ 99, *b*).

3^o — Si la liqueur est acide, on y verse de l'ammoniaque de manière à la rendre neutre ou faiblement alcaline, puis on verse du chlorure barytique dans une portion de cette solution.

a. La liqueur reste limpide. On passe au § 111, 4. Absence certaine des acides sulfurique, phosphorique et silicique. Absence probable des acides oxalique et borique. Le doute régnant sur la présence de ces deux derniers acides vient de ce que leurs combinaisons barytiques sont tenues en dissolution par les sels ammoniacaux, et de ce que le borate barytique reste en dissolution dans les liqueurs étendues.

b. — Il se forme un précipité. On ajoute du chlorure hydrique en excès.

α. — Il se dissout. Point d'acide sulfurique. On passe à 4^o.

β. — Il ne se dissout pas, même dans beaucoup d'eau. Acide sulfurique.

4^o — On verse une solution de gypse dans un nouvel échantillon de la liqueur après l'avoir rendue neutre, ou faiblement alcaline.

line, si elle était acide. On y ajoute du sel ammoniac lorsqu'elle ne contient pas alors déjà des sels ammoniacaux.

a. — *Pas de précipité.* Absence des acides oxalique et phosphorique. On passe au § 444, 5°.

b. — *Il se forme un précipité.* On ajoute un excès d'acide acétique.

α. — *Il se dissout. Acide phosphorique.* Preuve, par le sulfate magnésique et l'ammoniaque, par la solution d'argent et par le chalumeau (§ 404, a).

β. — *Il reste insoluble, il se dissout, en échange, avec facilité, dans le chlorure hydrique.* C'est donc de l'acide oxalique, ce dont on s'assure par l'acide sulfurique concentré (§ 404, c).

5° — On acidifie un nouvel essai avec de l'acide nitrique, et on y verse du nitrate argentique.

a. — *La liqueur reste limpide.* Absence certaine du chlore et de l'iode, absence probable du cyanogène. Nous disons probable, parce que, parmi les cyanures métalliques solubles, celui de mercure n'est pas décomposé par le nitrate argentique. Or, comme on connaît déjà les bases qui se trouvent dans le mélange, on sait si ce cas peut se présenter ici. Pour déceler le cyanogène dans ces circonstances-là, on procède suivant que nous l'avons indiqué au § 403, d. On passe au § 444, 6.

b. — *Il y a précipité.* On ajoute de l'ammoniaque en excès.

α. — *Il ne se dissout pas. Iode.* On s'en assure avec la fécule (§ 403, c).

β. — *Il se dissout.* S'il se dissout facilement, il est probable que c'est du chlorure argentique, tandis que si la dissolution ne s'effectue que difficilement, et seulement après qu'on a ajouté un très-grand excès d'ammoniaque, ce doit être du cyanure. On se convainc de la présence du chlore en traitant la liqueur primitive par le nitrate mercurieux et en voyant comment se comporte le précipité d'argent lorsqu'on le chauffe (§ 403, a). On s'assure de l'existence du cyanogène

en ajoutant à la solution primitive de la potasse, de la solution ferroso-ferrique et du chlorure hydrique. (§ 103, d.)

6° — Sur une petite portion du corps solide, ou du résidu, de la liqueur évaporée à sec, on verse ensuite de l'acide sulfurique en petite quantité, on ajoute de l'alcool et on l'allume. Si en remuant le mélange la flamme devient verte, c'est de l'*acide borique*.

7° — On a déjà reconnu l'*acide nitrique* lors des essais préliminaires (§ 108, A, I, 2, c.). On confirme sa présence à l'aide du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique, ainsi que par la solution d'indigo. (§ 104, a.)

8° — Pour ce qui concerne la détermination des corps qu'on rencontre rarement, libres ou combinés, tels que les *acides chlorique, fluorique, silicique* et le *brome*, je renvoie à la fin du § 126.

Combinaisons dans lesquelles il y a à déterminer une base et un acide, ou corps semblable.

A. CORPS SOLUBLES DANS L'EAU.

Recherche de l'acide.

II. D'UN ACIDE ORGANIQUE.

§ 112.

1° — A une portion de la solution aqueuse, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle devienne faiblement alcaline, puis du chlorure calcique. Dans le cas où la solution est neutre, il faut y mettre du chlorure ammonique avant que d'y verser le chlorure calcique.

a. — *Il n'y a pas de précipité, même après avoir fortement secoué le mélange et l'avoir laissé reposer ensuite pendant quelques minutes.* Absence des acides oxalique et tartrique.

On passe au § 112, 2.

b. — *Il y a précipité.* On verse dans un nouvel essai de l'eau de chaux en excès, puis, sur le précipité qui se forme, une solution de chlorure ammonique.

α. — *Le précipité disparaît.* Présence de l'acide tartrique. On s'en assure avec l'acétate potassique, et d'une manière plus sûre encore, par la manière dont se comporte le précipité formé par le chlorure calcique, quand on le traite par la potasse caustique. (§ 105, *b.*)

β. — *Le précipité ne disparaît pas.* Acide oxalique. On s'en assure par l'acide sulfurique concentré. (§ 104, *c.*)

2^o — On fait bouillir la liqueur de 1, *a.*; on la tient quelque temps à l'ébullition et on y ajoute de nouveau, lorsqu'elle est encore bouillante, un peu d'ammoniaque.

a. — *Elle reste limpide.* Point d'acide citrique. On passe au § 112, 3.

b. — *Elle se trouble, et il s'y forme un précipité.* C'est de l'acide citrique.

3^o — On ajoute de l'alcool à la liqueur de 2, *a.*

a. — *Elle reste limpide.* Point d'acide malique. On passe au § 112, 4.

b. — *Elle est précipitée.* Acide malique. On s'assure de sa présence avec l'acétate plombique. (§ 105, *e.*)

4^o — On prend un nouvel essai de la solution primitive, qu'on neutralise bien exactement, dans le cas où il n'est pas neutre, avec de l'ammoniaque ou du chlorure hydrique, puis on y ajoute une solution de chlorure ferrique.

a. — *Il se forme un volumineux précipité brun cannelle ou jaune sale.* On le lave, on le chauffe avec de l'ammoniaque, on filtre, on concentre et on divise en deux portions. A l'une d'elles on ajoute un peu de chlorure hydrique; à l'autre, de l'alcool et du chlorure barytique. Si le premier produit un précipité, il indique la présence de l'acide benzoïque. Quand le chlorure barytique produit aussi un précipité, il décèle l'acide succinique. (Voyez § 106, *a.* et *b.*)

b. — *La liqueur se colore en rouge foncé, assez intense; en la*

faisant bouillir pendant longtemps, il s'en sépare un précipité brun rouge clair. Acides acétique ou formique.

On chauffe, avec de l'acide sulfurique et de l'alcool (§ 107, a), une portion du sel solide à essayer ou du résidu de la solution évaporée, après l'avoir neutralisée par la potasse, dans le cas où elle est acide. L'odeur de l'éther acétique fait alors reconnaître l'acide acétique.

On se convainc de la présence de l'acide formique, à laquelle on doit conclure, lorsqu'on n'a pas trouvé d'acide acétique à l'aide du nitrate argentique et du chlorure mercurique. (§ 107, b.)

Combinaisons dans lesquelles il faut déterminer une base et un acide ou corps analogue.

B. CORPS INSOLUBLES OU PEU SOLUBLES DANS L'EAU ; SOLUBLES DANS LES ACIDES CHLORURE HYDRIQUE, NITRIQUE, OU DANS L'EAU RÉGALE.

Recherche de la base (1).

§ 113.

On étend d'eau (2) une partie de la solution dans les acides chlorure hydrique, nitrique, ou dans l'eau régale, et on y cherche les bases, suivant le § 110, en commençant par 1, quand la solution est nitrique, et par 2 dans le cas où elle contient déjà du chlorure hydrique. Dans ce travail il faut faire grande attention à ce qui suit : Ayant un corps soluble dans l'eau, si, dans le cours de l'analyse, après avoir neutralisé par l'ammo-

(1) Dans ce chapitre nous parlerons aussi de quelques sels auxquels la marche de l'analyse amène directement.

(2) Si l'addition d'eau trouble ou précipite la liqueur, c'est une preuve qu'elle contient de l'antimoine, du bismuth ou de l'étain (voir § 108. B. 4.).

niaque l'acide qui s'y trouvait, ou qu'on y avait ajouté, on obtient par le sulfure ammoniac un précipité blanc, il ne peut être formé que de sulfure zincique ou d'alumine, ainsi que nous l'avons vu plus haut, § 110, 3 b. β. cc. Il n'en est plus ainsi lorsque le *corps insoluble est dans l'eau*, et qu'il se dissout, en échange, dans le chlorure hydrique. Le précipité blanc qu'on obtient alors par le sulfure ammoniac, en présence d'un excès de sel ammoniac, peut provenir aussi *des phosphates des terres alcalines, ou des oxalates de chaux, de baryte ou de strontiane*. En conséquence, si en analysant une solution acide dans les circonstances ci-dessus indiquées, et en suivant la marche du § 110, 3. b. β. cc., on obtient un précipité blanc, il faudra le traiter comme suit. Dans un petit échantillon de la solution hydrochlorique primitive, on ajoute un excès de potasse caustique.

1° — *Le précipité qui se forme se dissout dans un excès du précipitant*. Absence des sels terreux. Présence du zinc ou de l'alumine. Pour les distinguer, on traite la solution potassique par le sulfure hydrique et le chlorure ammoniac, comme au § 110, 3, b. β. cc. L'alumine peut avoir existé dans la liqueur à l'état de *phosphate* et s'en être précipitée sous cette forme. On l'apprend en dissolvant le précipité dans un peu de chlorure hydrique, en ajoutant de l'acide tartrique, en sursaturant avec de l'ammoniac et en versant dans ce mélange, du sulfate magnésique. Dans le cas où la liqueur contient de l'acide phosphorique, il s'y formera un précipité de phosphate basique ammonico-magnésique, qui souvent n'apparaît qu'après un certain temps.

2° — *Le précipité formé ne se dissout pas dans un excès de potasse*. Présence des phosphates ou oxalates, des terres alcalines. D'abord on cherche si on a affaire à un oxalate ou à un phosphate en portant au rouge quelque peu du corps qu'on doit analyser. Si, sans noircir beaucoup, le corps se change en carbonate, et qu'il n'en contienne pas trace avant cette opération, ce qu'on reconnaît facilement à ce que ce sel ne fait effervescence avec les acides qu'après avoir été porté au rouge et hu-

mecté avec un peu d'eau, c'est un *oxalate*, et lorsqu'il ne change pas, un *phosphate*.

a. — *L'essai préliminaire a signalé la présence d'un phosphate.*

On ajoute à un petit essai de la solution hydrochlorique primitive, de l'ammoniaque en quantité suffisante pour qu'il devienne faiblement alcalin, puis de l'acide acétique jusqu'à ce que le précipité formé se soit redissous, et enfin une goutte de chlorure ferrique. S'il se forme un précipité blanc jaunâtre, gélatineux, il est dû à du phosphate ferrique indiquant de l'*acide phosphorique*. On ajoute alors à cette liqueur, goutte à goutte, du chlorure ferrique jusqu'à ce qu'elle devienne rouge d'une façon bien prononcée; ce qui est dû à l'acétate ferrique qui se forme; puis on chauffe et on fait bouillir pendant quelques instants. Il se forme un précipité rouge brun, qu'il faut séparer le plus vite possible par filtration de la liqueur limpide, encore, pendant qu'elle est toute bouillante. Par cette opération, on sépare l'acide phosphorique de la base à laquelle il était uni, et on le porte sur l'oxyde ferrique, avec lequel il se précipite en même temps que de l'hydrate d'oxyde ferrique. Dans la solution filtrée, se trouve la base terreuse sous forme de chlorure. On l'y reconnaît à l'aide des procédés ordinaires du § 110, 4.

b. — *L'essai préliminaire a signalé la présence d'un oxalate.*

On peut ici suivre deux voies pour arriver à reconnaître avec certitude l'acide et la base :

La première, consiste à faire rougir un échantillon de la combinaison à analyser, à le dissoudre dans le chlorure hydrique et à se servir de cette solution pour y déterminer la présence de la base suivant le procédé habituel. On s'assure de la présence de l'acide oxalique en traitant un autre essai du corps par l'acide sulfurique concentré, § 104. c.

La seconde consiste à faire bouillir, pendant quelque temps, un échantillon de la combinaison avec une solution concentrée de carbonate potassique, et à séparer le précipité d'avec la solution limpide. Le précipité qu'on obtient par ce

traitement est formé par la base terreuse unie à l'acide carbonique, tandis que dans la liqueur se trouve en dissolution l'acide oxalique uni à la potasse. Après l'avoir acidifiée par l'acide acétique, on y détermine la présence de l'acide oxalique au moyen de la solution de gypse, § 104. c. Après avoir lavé le précipité, on le dissout dans le chlorure hydrique, et on traite cette solution d'après le § 110. 4.

Combinaisons dans lesquelles il y a à déterminer une base et un acide ou corps semblable.

B. CORPS INSOLUBLES OU PEU SOLUBLES DANS L'EAU; SOLUBLES DANS LES ACIDES CHLORURE HYDRIQUE, NITRIQUE, OU DANS L'EAU RÉGALE.

Recherche de l'acide.

I. D'UN ACIDE INORGANIQUE.

§ 114.

1^o — L'acide chlorique ne peut s'y rencontrer, puisque tous les chlorates sont solubles dans l'eau. On peut en général omettre aussi la recherche de l'acide nitrique, parce que la plupart de ses sels sont solubles dans l'eau; il n'y en a que fort peu qui fassent exception à cette règle générale. Celui qu'on rencontre le plus souvent est le nitrate bismuthique basique. On signale facilement la présence de l'acide nitrique dans ces combinaisons en les faisant détoner sur des charbons ardents. On y arrive d'une façon encore plus sûre en leur faisant faire explosion, en les fondant avec du cyanure potassique, § 104, a. Pour les cyanures métalliques insolubles dans l'eau, nous renvoyons au § 131.

2^o — Les acides arsénieux, arsénique, carbonique, sulfure hydrique et chromique ont déjà été découverts, lors de la recherche des bases. La présence du dernier se signale en outre par la

couleur jaune ou rouge qu'il communique au mélange dans lequel il se trouve; par le chlore qu'il dégage, lorsqu'on le fait bouillir avec le chlorure hydrique, et par la présence de l'oxyde chromique dans cette solution. Pour s'assurer de la présence de l'acide chromique, la méthode la plus sûre, qui est aussi applicable à tous les cas, consiste à faire fondre le mélange avec un peu de carbonate sodique et de salpêtre. (§ 99, b.)

3° — On fait bouillir un peu de la substance avec de l'acide nitrique.

a. — S'il se dégage de l'oxyde nitrique, reconnaissable aux vapeurs rutilantes d'acide nitreux qu'il forme au contact de l'air, on acquiert la conviction de la présence d'un *sulfure* métallique; s'il se dégage de l'acide carbonique, c'est un *carbonate* qu'on a entre les mains. On s'assure facilement de la présence des sulfures métalliques, en essayant leur solution nitrique, par le chlorure barytique, qui, dans ce cas-là, y produit un précipité de sulfate barytique insoluble, même dans une très-grande quantité d'eau. On reconnaît aussi avec le même degré de certitude les sulfures métalliques par le chalumeau. (§ 403, e.)

b. — S'il se dégage des vapeurs violettes, elles proviennent d'un *iodure* métallique; ce dont on se convainc avec le papier amidonné. (§ 403, c.)

4° — Lorsqu'il se forme dans la solution nitrique un précipité insoluble, il faut filtrer une portion de la liqueur, qu'on étend d'eau, puis à laquelle on ajoute du nitrate argentique. S'il y produit un précipité blanc, fusible, sans décomposition et soluble dans l'ammoniaque, il est dû à du *chlore*.

5° — On fait bouillir un essai avec du chlorure hydrique, on filtre si cela est nécessaire, on étend d'eau et on y verse du nitrate barytique; s'il y forme un précipité blanc, insoluble, même dans beaucoup d'eau, il est dû à la présence de l'*ac de sulfurique*.

6° — On reconnaît l'acide borique, comme au § 444.

7° — Lorsqu'on n'a trouvé aucun des acides que nous venons d'énumérer, on a des raisons pour croire à la présence *des acides*

phosphorique ou *oxalique*, ou à l'absence de tout corps acide. Dans le cas où l'acide phosphorique aurait été uni à une terre alcaline, et l'acide oxalique à la chaux, la baryte ou la strontiane, on les aurait déjà reconnus en s'occupant de la recherche des bases. (§ 113.) En conséquence, il ne faut les prendre en considération que lorsqu'on a trouvé quelque une des bases que nous venons de nommer. On emploie pour ces essais la liqueur, dont on a séparé les métaux lourds, soit d'une solution acide par le sulfide hydrique, ou d'une solution alcaline par le sulfure ammonique, et on y décèle ces deux acides d'après le § 111, 4. 8° — Pour la recherche de l'*acide silicique du brome et du fluor*, voyez la fin du § 126.

Combinaisons dans lesquelles il y a à déterminer une base et un acide.

**B. CORPS INSOLUBLES OU PEU SOLUBLES DANS L'EAU;
SOLUBLES DANS LES ACIDES.**

Recherche de l'acide.

II. D'UN ACIDE ORGANIQUE.

§ 115.

1° — On dissout un essai dans aussi peu de chlorure hydrique que possible. S'il y a un résidu, il faut le chauffer, afin de voir s'il est dû à de l'*acide benzoïque*. On verse dans la solution un excès de carbonate potassique, on fait bouillir quelque temps et on filtre. De cette manière tout l'acide organique, uni à la potasse, reste dans la solution filtrée. On la sature exactement par le chlorure hydrique, puis on essaie cette liqueur suivant le § 112. Il n'y a pas à s'occuper de l'acide formique, puisque tous ses sels sont solubles dans l'eau.

2° — C'est avec l'acide sulfurique et l'alcool qu'on décèle le plus facilement l'*acide acétique*, d'après le § 107, a.

Combinaisons dans lesquelles il y a à déterminer une base et un acide ou corps semblable.

C. CORPS INSOLUBLES, OU PEU SOLUBLES DANS L'EAU, LES ACIDES CHLORURE HYDRIQUE, NITRIQUE, ET L'EAU RÉGALE.

Recherche de la base et de l'acide.

§ 116.

Sous cette rubrique, nous comprenons les sulfates barytique, strontique et calcique, la silice, le sulfate plombique, ainsi que les chlorures plombique et argentique, parce que de tous les composés dépendants de cet article, ce sont ceux qui se rencontrent le plus fréquemment. Pour les autres composés qui en font aussi partie, mais qui sont plus rares, nous renvoyons au § 130.

Le sulfate calcique et le chlorure plombique ne sont pas insolubles dans l'eau; le sulfate plombique est soluble dans le chlorure hydrique. Cependant comme ces substances sont si peu solubles qu'on parvient rarement à les dissoudre en totalité, nous en parlerons aussi dans cet article, afin que si elles ont échappé, dans les solutions aqueuses, ou acides, on puisse du moins les déceler ici.

1^o — Sur une très-petite quantité de la substance, on verse du sulfure ammonique.

a. -- *Elle noircit.* Présence d'un sel plombique ou du chlorure argentique. On prend un peu plus de la substance qu'on fait digérer pendant quelque temps avec du sulfure ammonique. On décompose ainsi le sel métallique avec la base duquel on produit un sulfure insoluble, tandis que son acide reste en dissolution, uni à l'ammoniaque du sulfure ammonique. On filtre, on lave le sulfure métallique, on le dissout dans l'acide nitrique, puis on cherche à y déceler le plomb par l'acide sulfurique, et l'argent par le chlorure hydrique auquel on fait succéder l'ammoniaque. Après avoir saturé par le chlorure hydrique l'excès de sulfure ammonique dans la liqueur filtrée,

et l'avoir fait bouillir, on en traite une partie par le chlorure barytique pour y trouver l'acide sulfurique. Quant à l'autre, après l'avoir acidulée avec de l'acide nitrique et l'avoir fait bouillir, on y verse du nitrate argentique pour y trouver le chlorure hydrique.

b. — Elle reste blanche. Absence de l'oxyde, d'un métal lourd. On mêle un petit essai de la substance réduite en poudre très-fine, avec quatre fois autant d'un mélange de carbonates sodique et potassique, et on porte le tout dans un petit creuset de platine, où on le fond sur la lampe à alcool de Berzélius.

On fait bouillir la masse fondue avec de l'eau.

α. — Tout se dissout. Acide silicique. On le trouve en saturant sa solution dans le chlorure hydrique, et en évaporant à sec, ce qui rend le silice insoluble. Elle reste donc pour résidu, lorsqu'on traite par l'eau, la masse provenant de l'évaporation. Ce résidu, chauffé très-fortement au chalumeau, avec de la soude, produit un verre limpide et incolore (§ 102, b.).

β. — Il reste un résidu blanc, dû au sulfate d'une des terres alcalines. On filtre. Après avoir acidulé la liqueur filtrée par le chlorure hydrique et l'avoir étendue d'eau, on y cherche l'acide sulfurique, à l'aide du chlorure barytique. On lave soigneusement le résidu blanc, dû au carbonate de la terre alcaline, qu'on dissout dans un peu de chlorure hydrique étendu. C'est dans cette solution qu'on cherche à déceler la baryte, la strontiane et la chaux, d'après le § 110, 4.

Combinaisons dans lesquelles il faut déterminer toutes les bases, acides, métaux et métalloïdes qu'on rencontre le plus fréquemment.

**A. CORPS SOLUBLES OU INSOLUBLES DANS L'EAU, MAIS SOLUBLES
DANS LES ACIDES CHLORIDE HYDRIQUE ET NITRIQUE.**

Recherche des bases (1).

§ 117.

On voit que pour la recherche des bases nous avons réuni en un même chapitre toutes les combinaisons des classes I et II, § 109, parce que la marche à suivre dans ce cas, pour les unes et pour les autres, est à peu près la même. Pour plus de facilité cependant, nous avons enfermé entre parenthèses () les articles qui n'ont trait qu'aux corps insolubles dans l'eau, solubles dans les acides chlorure hydrique et nitrique, afin qu'on puisse les laisser de côté pendant qu'on s'occupe de la recherche des substances solubles dans l'eau.

I. ON A UNE SOLUTION PUREMENT AQUEUSE.

On y verse un peu de chlorure hydrique.

1° — *La solution était auparavant acide ou neutre.*

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence de l'argent et de l'oxyde mercurieux. On passe au § 118.

b. — *Il y a précipité.* On continue à ajouter, goutte à goutte, du chlorure hydrique, tant qu'il forme un précipité, puis on en met encore 6 à 8 gouttes, on secoue fortement et on filtre. Le précipité produit par le chlorure hydrique peut être formé de chlorure argentique, mercurieux, plombique, d'un sel antimonique basique, ou enfin, aussi, d'acide benzoïque. En suivant avec exactitude le procédé d'analyse, on ne peut avoir de ces différents composés sur le filtre que les trois

(1) On tiendra compte dans cette section des acides arsénieux et de quelques sels, parce qu'il est impossible de les en séparer.

premiers (ainsi que l'acide benzoïque, dont nous ne nous occuperons cependant pas *ici*), puisque le sel antimonique basique est soluble dans l'excès de chlorure hydrique dont on s'est servi. On lave deux fois, avec de l'eau, le précipité sur le filtre, puis on traite la liqueur filtrée avec l'eau de lavage, suivant le § 118.

Si l'eau de lavage, en tombant dans la liqueur filtrée acide, la trouble (ce qui indique la présence de combinaisons bis-muthiques, antimoniques ou stanneuses), on ne l'en traite pas moins suivant le § 118.

Quant au précipité qui reste sur le filtre, on le traite comme suit :

α . — Pour la troisième fois, on le lave sur le filtre avec de l'eau bouillante et on cherche dans la liqueur filtrée le plomb à l'aide de l'acide sulfurique. Si on n'obtient pas de précipité, cela indique que le précipité formé par le chlorure hydrique ne contient pas de plomb, mais non pas que le mélange ne contient pas ce métal, puisque les solutions plombiques très-étendues ne sont pas précipitées par le chlorure hydrique.

β . — Sur le précipité qui se trouve encore dans le filtre, après l'avoir lavé trois fois, on verse de l'ammoniaque. S'il devient noir ou gris, il est dû à de l'oxyde mercurieux.

γ . — On verse de l'acide nitrique dans la solution ammoniacale qui s'écoule de β . S'il y produit un précipité blanc caséeux, il est dû à de l'argent. Quand le précipité contient du plomb, la solution ammoniacale est presque toujours troublée par un sel plombique basique qu'elle tient en suspension, ce qui n'a pas d'influence sur la détermination de l'argent, puisqu'il disparaît lorsqu'on y verse l'acide nitrique.

2^o — La solution aqueuse était auparavant alcaline.

a. — Le chlorure hydrique, ajouté en quantité suffisante pour la rendre fortement acide, n'en dégage pas de gaz et n'y déter-

mine pas de précipité; ou bien celui qui s'y forme se redissout dans un excès d'acide. On passe au § 118.

Parmi les corps insolubles dans l'eau, que nous avons indiqués en les enfermant entre parenthèses, on n'a à s'occuper ici que du phosphate aluminique en présence des sels ammoniacaux, ainsi que des oxalates, des terres alcalines, sauf l'oxalate calcique, parce que ces sels peuvent exister en dissolution dans une liqueur alcaline.

b. — Le chlorure hydrique produit un précipité insoluble dans un excès de cet acide, même lorsqu'on l'y fait bouillir.

a. — Il ne se dégage en même temps ni sulfide, ni cyanide hydrique. On filtre et on traite la solution d'après le § 118.

aa. — Le précipité est blanc. Il ne peut être formé que de chlorure ou de sulfate plombique, ou de chlorure argentique. On y recherche les bases et les acides de ces composés, suivant le § 130, en se rappelant, si l'on trouve du chlorure plombique, qu'il peut avoir été formé par la manière dont on a traité la substance à étudier.

bb. — Le précipité est jaune ou orange. Ce ne peut être que du sulfide arsénieux. S'il n'a pas été bouilli assez longtemps et avec du chlorure hydrique assez concentré, il peut contenir aussi du sulfure antimonique ou stannique, qui étaient tenus en dissolution dans cette liqueur alcaline par de l'ammoniaque, du borax, du phosphate sodique ou toute autre substance alcaline, à l'exception des sulfures et des cyanures métalliques. On l'essaie d'après le § 119.

cc. — Le précipité est noir. C'est du sulfure mercurique. Il peut en outre contenir aussi tous les sulfures métalliques indiqués en *bb.* En tenant bien compte de cette remarque, on traite le précipité suivant le § 118, 3.

β. — Il se dégage en même temps du sulfide hydrique, mais pas de cyanide hydrique (1).

aa. — Le précipité qui est d'un blanc pur est dû à un dépôt

(1) Si l'odeur qui se dégage alors laissait dans le doute sur la présence ou

de soufre. Il est dû à la présence d'un polysulfure alcalin. On filtre et on passe au § 121, en faisant attention que de tous les corps qui en font partie nous ne pouvons avoir ici que les oxydes chromique et aluminique.

bb. — Le précipité est coloré. On peut en conclure la présence d'un sulfo-sel métallique, c'est-à-dire de la combinaison d'une sulfo-base alcaline avec un sulfure métallique électro-négatif. Ce précipité peut donc être formé de *sulfure aurique, platinique, stannique, antimonique, arsénieux ou arsénique.* Il peut aussi contenir du *sulfure mercurique.* On filtre, puis on traite la solution comme en *aa*, et on le précipite suivant le § 118, 3.

γ. — En même temps il se dégage du cyanide hydrique avec ou sans sulfide hydrique. On a donc affaire à un cyanure alcalin, ainsi qu'à un sulfure alcalin, lorsqu'il se dégage aussi du sulfide hydrique. Dans ce cas, le précipité peut contenir, outre les combinaisons énoncées en *α* et *β*, beaucoup d'autres encore, telles que les sulfures cuivreux, nickeux, les cyanures argentiques et bien d'autres encore. On ajoute encore plus de chlorure hydrique, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de cyanide hydrique. Ensuite on traite cette solution ou la liqueur qu'on a séparée par filtration du résidu jaunâtre qui peut s'être formé, suivant le § 118, tandis qu'on examine ce résidu d'après le § 130.

ε. — Le chlorure hydrique ne produit pas de précipité stable, mais bien un dégagement de gaz.

α. — Le gaz qui se dégage a l'odeur du sulfide hydrique, ce qui décele un sulfure alcalin simple. On procède comme dans les cas précédents, en *β aa*.

β. — Le gaz qui se dégage est inodore. C'est de l'acide carbonique provenant d'un carbonate alcalin. On passe au § 118, en observant que le mercure, le bismuth, les sels

l'absence du cyanide hydrique, on n'aurait qu'à ajouter du chromate potassique à un autre petit essai avant que d'y verser le chlorure hydrique.

insolubles de magnésie, et quand la liqueur est fortement alcaline, aussi la baryte, la strontiane et la chaux, ne peuvent pas se rencontrer ici.

γ. — *Le gaz qui se dégage a l'odeur du cyanide hydrique.* Qu'il se dégage ou non en même temps du sulfide hydrique ou de l'acide carbonique, il indique toujours la présence d'un cyanure alcalin. On fait bouillir jusqu'à ce que tout le cyanide hydrique se soit dégagé, et on passe au § 118.

II. ON A UNE SOLUTION CHLORHYDRIQUE.

On la traite suivant le § 118.

III. ON A UNE SOLUTION NITRIQUE.

On étend un petit essai de beaucoup d'eau.

1^o — *Elle reste limpide.* On y verse du chlorure hydrique.

a. — *Il ne produit pas de précipité.* Absence d'argent. On traite la solution principale suivant le § 118.

b. — *Il se forme un précipité.* S'il ne se redissout pas quand on chauffe la liqueur, et qu'après avoir été lavé il se dissout dans l'ammoniaque, c'est de l'argent. On traite la solution principale d'après le § 118.

2^o — *Elle devient laiteuse.* Bismuth ou antimoine. On filtre et on cherche l'argent dans la liqueur filtrée, suivant le § 117, III, 4. On traite la solution principale d'après le § 118.

§ 118.

Dans une petite quantité de la solution acide et limpide, on ajoute du sulfide hydrique jusqu'à ce qu'elle en répande l'odeur quand on la secoue, et qu'on la chauffe.

a. — *Il ne se forme pas de précipité, même après quelque temps.*

On passe au § 124 ; car la liqueur ne contient pas de plomb, bismuth, cadmium, cuivre, mercure, or, platine, antimoine, étain et arsenic (1); de plus, on acquiert par là

(1) Pour être bien sûr de l'absence des acides arsénicaux, il faut laisser longtemps l'essai en repos, ou y ajouter de l'acide sulfureux avant d'y verser le sulfide hydrique (voir § 97, e). L'essai préliminaire a appris s'ils existent dans le mélange.

aussi la preuve de l'absence de l'oxyde ferrique et de l'acide chromique.

b. — *Il se forme un précipité.*

aa. — *Il est blanc pur*, léger, en poudre très-fine, et ne disparaît pas lorsqu'on y verse du chlorure hydrique. C'est un dépôt de soufre, qui indique la présence de l'oxyde ferrique dans la liqueur (1). Tous les autres métaux du § 118, a, ne peuvent s'y rencontrer. On traite la solution principale suivant le § 121.

bb. — *Il est coloré.*

On ajoute à la plus grande portion de la solution acide ou acidulée du sulfure hydrique en excès, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle en répande fortement l'odeur, et qu'il ne s'y forme plus de précipité lorsqu'on y en ajoute une nouvelle quantité. On chauffe presque jusqu'à l'ébullition, et on secoue très-fortement pendant quelque temps. Il vaut mieux dans beaucoup de cas, surtout dans ceux où on suppose dans le mélange la présence de l'arsenic, faire passer dans la solution étendue d'eau un courant de sulfure hydrique gazeux.

1^o — *Le précipité est jaune pur.* Il ne peut être dû qu'aux acides arsénieux et arsénique, ou aux oxydes stannique ou cadmique. On sépare le précipité (2) d'avec la liqueur, qu'il faut étudier suivant le § 121; on le lave et on en fait digérer quelque peu avec de l'ammoniaque.

a. — *L'essai se dissout en entier.* Absence de cadmium. On

(1) Lorsqu'elle contient des acides sulfureux, iodique et bromique, que nous n'avons pas compris dans le cercle de nos recherches, de même aussi que des acides chromique et chlorique, ou du chlore libre, il se forme aussi un précipité de soufre.

(2) La manière la plus facile de séparer un précipité d'avec une liqueur, qu'il est presque toujours nécessaire d'étudier, en analyse qualitative, consiste à laisser le précipité se déposer, ce que l'on facilite presque toujours beaucoup en chauffant et en remuant fortement. Alors on décante la liqueur qui le surnage, de manière à ce que toute la solution passe sur le filtre et que le précipité reste dans le tube à essais, où on le lave par décantation.

traite ce qui reste du précipité suivant le § 119, 1, afin d'y découvrir l'étain et l'arsenic.

b. — *Il reste une matière jaune, même après l'addition d'une nouvelle quantité d'ammoniaque et après qu'on a légèrement chauffé le mélange. Cadmium.* On traite tout le précipité comme l'essai, on filtre et on ajoute à la solution filtrée un excès de chlorure hydrique. S'il n'y produit pas de précipité, cela prouve que le précipité précédent n'était formé que de sulfure cadmique; s'il en forme un, il peut être dû à de l'oxyde stannique ou à de l'arsenic. On l'essaie d'après le § 119, 1.

2° — *Le précipité est rouge orangé ou jaune orangé;* ce qui indique l'antimoine, ainsi que l'étain, dans le cas où il aurait existé dans le mélange à l'état d'oxyde, puis aussi l'arsenic et le cadmium. On sépare ce précipité d'avec la solution, qu'il faut étudier suivant le § 121; on le lave et on en fait digérer une partie avec du sulfure ammoniac contenant un excès de soufre.

a. — *Il se dissout en entier.* Absence du cadmium. On traite le reste du précipité suivant le § 119, 2.

b. — *Il reste un résidu jaune après une digestion prolongée et une nouvelle addition de sulfure ammoniac.* Cadmium. On traite tout le précipité comme l'essai. On sépare la liqueur d'avec le sulfure cadmique, on traite la solution filtrée par le chlorure hydrique en léger excès, et le précipité qu'il y fait naître, suivant le § 119, 2.

3° — *Le précipité est de couleur foncée, brun ou noir.* On sépare le précipité d'avec la liqueur, par décantation, de manière à ne verser sur le filtre que la solution nageant au-dessus de lui. On étudie cette liqueur d'après le § 121. On lave le précipité ainsi obtenu avec de l'eau et on en prend quelque peu. On verse sur lui quelques gouttes de sulfure ammoniac contenant un excès de soufre provenant de ce qu'il est resté exposé à l'air ou de ce qu'on l'y a ajouté, et on le fait digérer avec lui (1) pendant quelque temps.

(1) Quand la solution contient du cuivre, ce qu'on reconnaît dans la plupart des cas déjà à sa coloration et avec certitude, en l'essayant avec une ba-

a.—Le précipité se dissout en entier dans les sulfures ammonique ou potassique. Ceci prouve l'absence du cadmium, du plomb, du bismuth, du cuivre et du mercure; aussi peut-on passer sous silence le § 120. On traite suivant le § 119 le reste du précipité, dont on a fait digérer quelque peu avec du sulfure ammonique.

b.— Il ne se dissout pas, ou d'une manière incomplète. On étend de 4 à 6 parties d'eau, on filtre la liqueur et on ajoute à la solution filtrée du chlorure hydrique en excès.

α.— La liqueur se trouble et devient blanche parce qu'il s'en sépare du soufre. Elle ne contient donc pas d'or, de platine, d'étain, d'antimoine ou d'arsenic. On traite suivant le § 120 le reste du précipité, dont on a fait digérer quelque peu avec du sulfure ammonique.

β.— Il se forme un précipité coloré. On observe sa couleur et on traite tout le précipité formé par le sulfure hydrique comme l'essai. On laisse déposer, on décante sur un filtre la liqueur qui surnage le précipité, On fait digérer ce dernier encore, à plusieurs reprises, dans le tube à essais, avec du sulfure ammonique ou potassique, et on filtre. On lave ce précipité, qu'on conserve pour l'étudier suivant le § 120. Quand le précipité en suspension dans le sulfure s'en sépare facilement, on ne filtre pas et on se contente de le laver par décantation. Lorsqu'on échange, il ne se

gatte de fer bien décapée (§ 94. b. 8.), il faut employer au lieu de sulfure ammonique, dans lequel le sulfure cuivrique n'est pas tout à fait insoluble (§ 94, b. 3), du sulfure potassique, avec lequel on fait bouillir les sulfures précipités. Mais dans le cas où une solution contient, outre le cuivre, de l'oxyde mercurique, qu'on reconnaît presque toujours déjà aux changements de couleur du précipité qu'y produit le sulfure hydrique (§ 94, a. 3.), et avec certitude en essayant la liqueur primitive acidulée par le chlorure hydrique, avec le chlorure stanneux; il faut alors se servir de sulfure ammonique, quoiqu'on ne puisse pas ainsi séparer complètement le sulfure cuivrique des sulfures du groupe de l'antimoine. On est forcé à cela parce que le sulfure mercurique étant soluble dans le sulfure potassique, sa présence augmenterait beaucoup la difficulté de l'étude des sulfures, des métaux, du groupe de l'antimoine.

dépose que difficilement, on le jette sur un filtre, où on le lave; ensuite on perce la pointe du filtre et on fait tomber le précipité dans une capsule de porcelaine, où on le chasse avec la fiole à lavages. On l'y chauffe doucement, ce qui facilite beaucoup sa précipitation, et on décante alors l'eau qui le surnage. Après avoir étendu la solution avec un peu d'eau, on y ajoute un petit excès de chlorure hydrique, on chauffe et on procède comme suit :

§ 119.

Le précipité formé par le chlorure hydrique dans la solution sulfo-ammonique ou sulfo-potassique est :

4^o — *Jaune pur, ne tirant point sur l'orange, Arsenic ou étain.* On filtre, on lave bien, et on chauffe un peu du précipité sur un morceau de verre ou de porcelaine,

a. — *Il ne reste pas de résidu fixe.* Absence de l'étain. On dessèche avec soin le reste du précipité, on en mêle une partie ou la totalité avec environ six fois son poids d'un mélange bien sec, fait avec parties égales de soude et de cyanure potassique, puis on porte le tout dans un petit tube de verre soufflé en boule par un bout, et on l'y chauffe à la lampe de Berzélius. S'il se forme une glace métallique, elle indique, avec toute la certitude possible, la présence de l'arsenic. Quand on n'a que de fort petites quantités de substance, il faut substituer à ce procédé celui de la réduction dans un courant lent d'acide carbonique (voyez § 97, d. 40). C'est à l'aide de la méthode indiquée à la fin du § 97 qu'on apprend si l'arsenic existait dans le mélange, sous forme d'acide arsénieux ou arsénique.

b. — *Il y a un résidu fixe.* Présence probable de l'étain. On dessèche totalement le reste du précipité qui se trouve sur le filtre, on le mêle avec environ 4 parties de soude effleurie et 4 parties de salpêtre, puis on jette ce mélange, par petites portions, dans un petit creuset de porcelaine, où on tient en fusion 2 parties de salpêtre.

Quand le précipité est tellement petit qu'on ne peut pas faire facilement cette opération, il faut, après avoir desséché le filtre, le couper en petits morceaux, qu'on broie avec un peu de soude et de salpêtre, et jeter le tout ensemble dans du salpêtre en fusion. Lorsque ce cas se présente, il vaut cependant mieux se procurer une plus grande quantité du précipité, sans quoi il n'y a pas grande probabilité qu'on puisse reconnaître avec précision la présence de l'étain.

On verse sur une plaque de porcelaine la masse en fusion qui se trouve dans le creuset, on la broie et on la fait digérer avec de l'eau froide. Ensuite on filtre et on lave, *avec le plus grand soin*, le précipité blanc, qui doit être resté, s'il y a de l'étain, dans le mélange. On y décèle la présence de ce métal en réduisant ce précipité au chalumeau après l'avoir mélangé avec de la soude et du cyanure potassique et en broyant l'essai dans un mortier avec un peu d'eau (*voyez § 97, c. 7^e*). Pour savoir si l'étain se trouvait à l'état de protoxyde, on verse dans quelque peu de la solution primitive aqueuse, ou chlorhydrique, une goutte d'acide nitrique et un peu de chlorure aurique (§ 97, b. 6).

On divise la solution qui s'écoule du filtre en 2 parties. On ajoute à l'une, avec précaution, de l'acide nitrique très-étendu, jusqu'à ce qu'elle devienne faiblement acide, et on chauffe. Lorsqu'on acidifie cette solution avec de l'acide nitrique, il s'en sépare un léger précipité d'hydrate d'oxyde stannique lorsqu'on a employé un peu trop de soude. On le sépare par filtration et on y décèle l'étain, comme dans le résidu insoluble. Dans le cas cependant où on a déjà découvert l'étain, on ne s'en occupe pas, et, sans le séparer de la liqueur dans laquelle il se trouve, on y verse du nitrate argentique, on filtre et on décèle ensuite l'acide arsénique dans ce mélange, à l'aide de l'ammoniaque, ainsi que nous allons le dire.

On verse dans cette solution acidulée du nitrate argentique; on filtre dans le cas où il se sépare du chlorure argentique; ce qui arrive facilement lorsque les réactifs ne

sont pas absolument purs et que le précipité a été mal lavé; puis on verse sur la liqueur filtrée, en la faisant couler doucement le long des parois du tube qu'on tient incliné, une légère couche d'ammoniaque étendue, faite avec 20 parties d'eau, pour 1 d'ammoniaque ordinaire, et on laisse le tout sans y toucher pendant quelque temps. La formation d'un précipité rouge brun au point de contact de ces deux liquides, où il apparaît sous forme de nuages, bien plus sensibles lorsqu'on les voit par réflexion, que par transmission, indique la présence de l'arsenic. Pour acquérir une preuve plus palpable de son identité, on précipite par l'acétate plombique l'autre moitié de la solution de la masse fondue, on jette le précipité sur un filtre qu'on dessèche un peu, entre des doubles de papier, et on en prend une portion, qu'on chauffe sur un charbon à la flamme du chalumeau. Dans le cas où le précipité contient de l'arsenic, on obtient alors un globule de plomb arsénical, dégageant l'odeur alliée caractéristique de l'arsenic, très-longtemps, et chaque fois qu'on le chauffe à la flamme intérieure du chalumeau.

Pour faire des recherches plus étendues sur la présence de l'arsenic, il faut, d'une manière ou d'une autre, l'obtenir à l'état métallique (*Voyez § 97. d et e.*). Pour savoir si l'arsenic existait dans la solution sous forme d'acide arsénieux ou arsénique, on met en usage le procédé indiqué à la fin du § 97.

2^o — *Rouge orangé ou jaune tirant sur l'orangé. Antimoine.* Avec lui peuvent se trouver aussi de l'étain et de l'arsenic. On lave bien le précipité, on le dessèche et on le fait détoner, suivant le § 119, 4, b, avec de la soude et du salpêtre. Ensuite on procède à la recherche de l'arsenic et on cherche si l'étain existait dans la liqueur sous forme de protoxyde, en se servant de la méthode indiquée à l'endroit cité plus haut. Lorsque après avoir fait digérer avec de l'eau froide la masse qu'on a fait détoner, on l'acidifie par l'acide nitrique pour y chercher l'acide arsénique, s'il s'en sépare alors un précipité qui peut être de l'hydrate antimoinique ou stannique, il faut la filtrer et réunir ce qui reste sur le

filtre à la masse qui ne s'est pas dissoute dans l'eau froide, afin de la soumettre à une étude spéciale. D'ordinaire cependant cette précaution est inutile, le résidu insoluble dans l'eau contenant presque toujours assez d'antimoine et d'étain pour qu'on puisse négliger ce qui se sépare de la liqueur lorsqu'on l'acidule. Dans ce cas, on y verse du nitrate argentique sans la filtrer, et on l'essaie avec l'ammoniaque suivant le § 119. *a*, *b*, pour y déceler l'arsenic.

Il y a trois manières différentes d'essayer le résidu insoluble dans l'eau froide, ainsi que celui qui s'est séparé de la solution acidulée,

a. — Après l'avoir lavé avec le plus grand soin, on le mélange avec du cyanure potassique et de la soude, on le dépose dans une petite cavité sur un charbon et on l'expose à la flamme intérieure du chalumeau.

a. — Il se forme de petits globules métalliques qui finissent par se volatiliser entièrement en dégageant des vapeurs blanches et en déposant un enduit blanc. Présence de l'antimoine, absence de l'étain.

β. — Après avoir chauffé longtemps, il reste un petit grain d'un métal malléable. *Étain*. Pour en être bien sûr, on l'enlève et on le broie dans un petit mortier avec les parties charbonneuses qui peuvent encore y adhérer. On enlève ensuite ces dernières à l'aide d'un peu d'eau, § 97. *c*.

b. — On le lave à l'eau avec le plus grand soin, on le sèche et on le fond à une forte chaleur avec quatre ou cinq fois son volume de cyanure potassique dans un petit creuset de porcelaine. On le laisse pendant quelque temps en fusion. Lorsque la masse est froide on la jette dans l'eau avec laquelle on la fait bouillir. On sépare ainsi les grains métalliques des scories qui les accompagnent. On traite le métal obtenu par l'acide nitrique, suivant le § 109. *B*. 2^o. *b*, pour y découvrir l'antimoine et l'étain.

c. — Après avoir bien lavé le résidu, on le dissout dans le chlorure hydrique, on étend d'eau la solution et on y met une

petite baguette de zinc. Quand ce métal n'exerce plus d'action sur la liqueur et que la réduction est complète, on enlève facilement les métaux réduits qui se sont déposés à sa surface. Ensuite on les fait bouillir avec de l'acide nitrique et on traite cette solution d'après le § 109. B. 2^o. b.

Ces deux dernières méthodes amenant à trouver ensemble l'étain et l'antimoine, elles sont de beaucoup moins sûres que la première, surtout entre les mains des commençants.

3^o — *Précipité brun noir. Or ou platine.* Avec eux peuvent se trouver encore de l'antimoine, de l'arsenic et de l'étain. On verse dans la solution primitive de la substance :

a. — *Du chlorure stanneux.* S'il y forme un précipité brun rougeâtre ou pourpre, il est dû à de l'or. On s'assure de sa présence en versant dans la solution primitive du sulfate ferreux, qui en précipite l'or sous forme de poudre noire.

b. — *Du chlorure ammoniac.* S'il se forme un précipité jaune, il est dû au platine ; si la solution était très-étendue, il faudrait l'évaporer avant que d'y verser ce réactif.

Pour démontrer la présence de l'arsenic dans le précipité, il faut en traiter une portion suivant le § 119. 1. a. On fait bouillir le reste avec du chlorure hydrique concentré, on filtre et on cherche à déceler la présence de l'antimoine dans la liqueur filtrée. Pour cela il faut, après avoir, autant que possible, chassé par évaporation tout l'excès d'acide contenu dans la liqueur, en laisser tomber une goutte dans l'eau. Si elle y produit un trouble laiteux, il est dû à la présence de l'antimoine, qu'on reconnaît encore en ajoutant à une autre portion de la liqueur du sulfure hydrique, qui doit la précipiter en orange. On évapore à sec le reste de la solution chlorhydrique, on le mêle avec de la soude et du cyanure potassique et on y cherche l'oxyde stannique d'après le § 119. 2^o.

On est plus sûr de découvrir l'antimoine et l'étain en précipitant la solution chlorhydrique filtrée par le zinc, et en procédant tout à fait suivant le § 119. 2^o. c.

§ 120.

Après avoir lavé le précipité qui ne s'est pas dissous dans le sulfure ammonique, on le fait bouillir avec de l'acide nitrique dans une petite capsule de porcelaine. Pendant cette opération, on remue continuellement la liqueur avec une petite baguette de verre.

1^o — Il se dissout en entier; dans la liqueur nage le soufre, qui s'en est séparé sous forme de flocons jaunes et légers. Absence de mercure. Il peut contenir du cadmium, du cuivre, du plomb ou du bismuth. Si le précipité est jaune pur, il n'est dû qu'au cadmium seul; mais s'il est brun ou noir, il faut filtrer la liqueur pour en séparer le soufre et procéder avec elle aux essais suivants :

a. — A un tiers de la liqueur on ajoute un excès d'ammoniaque.

α. — Il n'y a pas de précipité. Absence du plomb et du bismuth, présence du cuivre et peut-être aussi du cadmium. Dans la plupart des cas, on reconnaît déjà la présence du cuivre à la couleur bleue qu'il communique toujours à la solution ammoniacale. Lorsque ce n'est pas le cas, on l'acidifie par l'acide acétique et on y verse du cyano-ferrite potassique, qui rend sensible les traces de cuivre les plus faibles en colorant ou en précipitant la liqueur en rouge brun clair.

Pour découvrir le cadmium, on verse dans le reste de la solution nitrique un excès de carbonate ammonique, on chauffe et on abandonne le mélange à lui-même pendant quelque temps. S'il se forme un précipité blanc, il indique la présence du cadmium. On s'en assure en dissolvant ce précipité dans le chlorure hydrique et en le précipitant de nouveau par le sulfide hydrique qui le colore en beau jaune.

β. — Il y a précipité. Présence du plomb ou du bismuth qui peuvent aussi être accompagnés de cuivre et cadmium. On filtre et on prend une moitié de la liqueur filtrée, dans la-

quelle on cherche le cuivre, lorsque sa coloration bleue ne l'y a pas déjà fait reconnaître. On acidifie faiblement l'autre moitié de la solution avec du chlorure hydrique, puis on y verse un excès de carbonate ammoniac pour y découvrir le *cadmium*, suivant la méthode indiquée en *a*.

Pour la recherche du plomb et du bismuth, on se sert du reste de la solution chlorhydrique.

aa. — On la divise en deux parts et on ajoute à l'une d'elles une assez grande quantité d'acide sulfurique étendu. S'il y détermine sur-le-champ, ou même seulement après quelque temps, ce qui arrive souvent, un précipité blanc, il est dû à du *plomb*. Cette réaction est beaucoup plus nette, lorsque avant d'ajouter l'acide sulfurique on prend la précaution d'évaporer la liqueur pour en chasser tout l'acide nitrique libre.

bb. — On évapore à sec l'autre moitié, on y verse quelques gouttes d'eau, et, suivant le volume du résidu, une ou deux gouttes de chlorure hydrique, on chauffe et on verse aussitôt le tout dans un tube plein d'eau. Si l'eau se trouble et devient laiteuse, cela vient du *bismuth* (1).

2° — *Le précipité des sulfures métalliques ne se dissout pas en entier dans l'acide nitrique bouillant, mais il reste un précipité outre le soufre qui nage dans la liqueur.* Indication probable, presque certaine, quand le précipité est lourd et noir, de la présence de l'*oxyde mercurique*. On laisse déposer et on filtre la liqueur, dans laquelle il faut chercher encore du *cadmium*, du *cuivre*, du *plomb* et du *bismuth*. On en prend une petite portion à laquelle on ajoute beaucoup de sulfure hydrique. Si on obtient par là un précipité, on traite le reste de la liqueur filtrée d'après le § 120. 4°.

Quant au précipité obtenu, on le lave, on le dissout à l'aide de quelques gouttes d'eau régale, puis on verse dans la solution

(1) Il existe une autre marche pour distinguer et séparer le *cadmium*, le *cuivre*, le *bismuth* et le *plomb*. Voyez au second chapitre de la seconde division. Notes et additions, au § 120.

de l'ammoniaque en quantité assez forte pour qu'elle ne soit plus que faiblement acide. On en dépose alors une goutte sur une lame de cuivre bien décapée. Si la solution contient du *mercure*, il ne tarde pas à se former à la surface du cuivre une tache blanche qui acquiert par le frottement un éclat métallique, et qui disparaît lorsqu'on la chauffe.

On peut aussi évaporer presque à sec la solution dans l'eau régale après y avoir versé du chlorure hydrique. On l'étend d'eau et on y ajoute du chlorure stanneux. S'il y détermine un précipité qui, blanc d'abord, passe au gris lorsqu'on emploie un excès de chlorure stanneux, on peut être sûr de la présence du *mercure*.

§ 121.

A une petite portion de la liqueur dans laquelle le sulfide hydrique n'a pas produit de précipité (§ 118, a.), ou de celle qu'on en a séparée par filtration, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle devienne alcaline; puis du sulfure ammonique, sans s'inquiéter si l'ammoniaque a produit ou non un précipité.

Dans le cas où la solution ne contient pas beaucoup de chlorure hydrique et où, par conséquent, il ne peut s'y former que peu de chlorure ammonique, il faut y mettre de ce sel en assez grande quantité, avant que d'y verser l'ammoniaque et le sulfure ammonique.

a. — *Il ne se forme pas de précipité.* On passe au § 122, car la liqueur ne peut pas contenir de fer, nickel, cobalt, zinc, manganèse, oxyde chromique, alumine, non plus que « des phosphates des terres alcalines, ou de l'oxalate calcique barytique ou strontique. »

b. — *Il se forme un précipité.* On traite la totalité de la solution comme cet essai.

1° — *Le précipité est blanc.* Absence de fer, cobalt et nickel. Il faut prendre en considération ici tous les autres métaux et toutes les combinaisons énumérés au § 121, a, parce que la coloration peu intense du sulfure manganoux et de l'oxyde chromique dis-

paraît au milieu d'une grande masse d'un précipité blanc. On filtre, on conserve la liqueur filtrée pour l'étudier, suivant le § 122, on lave le précipité, on le dissout dans le chlorure hydrique (1), on fait bouillir jusqu'à ce que l'odeur du sulfure hydrique ait totalement disparu, on filtre, et on ajoute goutte à goutte un excès de potasse caustique.

a. — *Le précipité formé se dissout en totalité dans un excès de potasse.* Absence des « phosphates et oxalates, des terres alcalines » et du manganèse. Présence de l'alumine ou de l'oxyde zincique, peut-être aussi de l'oxyde chromique. Pour peu que la quantité de ce dernier soit considérable, il colore en vert la solution potassique. On divise la solution en deux parts, on acidifie l'une d'elles par le chlorure hydrique, on y verse un excès d'ammoniaque et on chauffe quelques instants.

α. — *Il ne se forme pas de précipité stable.* Absence de l'alumine et de l'oxyde chromique. On ajoute alors du sulfure hydrique à l'autre moitié de la solution potassique. Un précipité blanc y décèle le zinc.

β. — *Il s'y forme un précipité stable.* On filtre. Si la couleur verte de la solution potassique, ou la teinte verte, jaune ou rouge de la liqueur primitive, font supposer la présence de l'oxyde chromique, on cherche à le déceler, au moyen du sel de phosphore (§ 90, b, 6.) (2), dans le précipité resté sur le filtre. On verse du sulfure hydrique dans la liqueur filtrée. S'il y produit un précipité blanc, il est dû à du zinc.

On découvre l'alumine de la manière suivante :

aa. — On n'a pas trouvé d'oxyde chromique. En conséquence, on peut être bien sûr de la présence de l'alumine.

(1) Quand le précipité est très-petit, on le réunit au fond du filtre, en l'y chassant avec la fiole à jet, et on l'y dissout en y ajoutant, goutte à goutte, du chlorure hydrique, une fois que toute l'eau s'est écoulée.

(2) Dans le cas où la liqueur contient de l'acide chromique, on obtient aussi un précipité d'oxyde chromique, parce que cet acide se réduit sous l'influence du sulfure hydrique. On reconnaît ce cas à ce qu'après l'addition du sulfure ammoniacal il se dépose du soufre, en même temps que la liqueur passe du jaune ou du rouge au vert.

On s'en assure en essayant, au chalumeau, le précipité produit par l'ammoniaque (§ 90, a, 5.).

bb. — On a trouvé de l'oxyde chromique. Alors on fait bouillir la seconde moitié de la solution potassique jusqu'à ce que l'oxyde chromique s'en soit séparé. On étend d'eau la liqueur, on la filtre, on l'acidule faiblement par le chlorure hydrique, et on y verse de l'ammoniaque en excès. S'il s'y forme un précipité, c'est de l'*alumine*, dont on constate l'identité comme en *aa*. Si on ne réussissait pas à séparer, par l'ébullition, l'oxyde chromique de sa solution dans la potasse, ainsi que cela arrive quelquefois dans certaines occasions, il faudrait, pour l'en extraire, fondre, avec du salpêtre et un peu de soude (§ 90, b, 5), le précipité formé par l'ammoniaque. « L'alumine peut avoir existé dans le mélange et en avoir été précipitée à l'état de phosphate. Nous avons dit, au § 113, 4, comment on le reconnaît. »

b. — *Il est resté un résidu insoluble dans la potasse.* On filtre, et on traite la liqueur filtrée suivant le § 121, 4, a. Ce résidu peut être formé de manganèse, de « phosphates et oxalates terreux. » S'il brunit au contact de l'air, cela indique la présence du *manganèse*, dont on se convainc en le chauffant au chalumeau avec de la soude (§ 91, b, 6). Dans le cas où ce résidu contient du manganèse, on le dissout dans le chlorure hydrique; on y ajoute de l'acide tartrique et on y verse un excès d'ammoniaque. S'il ne se forme pas de précipité, c'est qu'il n'y a ni phosphate ni oxalate des terres alcalines; dans le cas où il s'y en forme un, il indique leur présence.

On lave ce précipité, ou même directement celui que n'a pas dissous la potasse lorsqu'il ne contient pas de manganèse, et on cherche à découvrir s'il est formé de phosphate ou d'oxalate des terres alcalines, ou d'un mélange de tous les deux. Dans ce but, on dessèche le précipité et on le chauffe au rouge dans une capsule. On laisse refroidir, on jette dans l'eau et on ajoute un excès de chlorure hydrique.

α. — *Le résidu se dissout sans effervescence.* Absence des oxalates ; présence des phosphates des terres alcalines. Pour déceler avec plus de précision la présence de l'acide phosphorique, ainsi que pour trouver les bases qui étaient unies à lui, on traite toute la solution suivant le § 113, 2, *α.*

β. — *Le résidu se dissout avec effervescence.* Présence de l'oxalate d'une terre alcaline. On fait bouillir la liqueur pour chasser l'acide carbonique, et on y verse de l'ammoniaque en excès.

aa. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence d'un phosphate ; ce ne peut être que l'oxalate d'une terre alcaline. Dans ce cas, on traite la solution sursaturée d'ammoniaque suivant le § 122, pour apprendre avec laquelle des terres alcalines était uni l'acide oxalique.

bb. — *Il y a un précipité.* Présence des phosphates et aussi des oxalates terres alcalines. On filtre et on essaie la liqueur filtrée suivant *aa*, pour y trouver les bases auxquelles l'acide oxalique était uni. On lave le précipité et on y décèle l'acide phosphorique et les bases avec lesquelles il était uni, suivant le § 113, 2, *α.*

2^o — *Le précipité formé par le sulfure ammonique n'est pas blanc.* Ceci indique le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt ou le nickel. S'il est noir, ou d'une teinte analogue, il contient certainement, au moins, l'un des trois derniers de ces métaux. Dans tous les cas, on doit tenir compte de tous les métaux « et combinaisons » appartenant au § 121, *α.* On filtre, on conserve la liqueur filtrée pour l'étudier d'après le § 122, on lave avec soin le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfure ammonique, et on verse sur lui, dans le filtre, du chlorure hydrique étendu, fait avec une partie d'acide pour cinq d'eau. S'il ne s'y dissout pas complètement et qu'il reste un résidu noir, cela prouve la présence du cobalt ou du nickel. En échange, s'il se dissout en totalité, on peut en conclure l'absence de ces deux métaux, mais non pas avec une certitude parfaite. Dans le premier cas, on essaie une portion du précipité insoluble dans le chlorure hy-

drique, avec le borax, pour y déceler le cobalt, § 94, d, 8; puis on enfonce le filtre et on fait tomber le précipité dans la solution.

Que le précipité se soit ou non dissous en totalité dans le chlorure hydrique, on ajoute à la liqueur un peu d'acide nitrique, et on fait bouillir, pour dissoudre les sulfures nickелеux et cobalteux, et pour faire passer l'oxyde ferreux à l'état d'oxyde ferrique. Ceci est nécessaire parce que lors même que le fer existe dans la solution primitive à l'état de peroxyde, comme il est réduit par le sulfure hydrique ou par le sulfure ammoniacal, le sulfure qui se trouve dans le mélange correspond au protoxyde (§ 94, f, 3 et 4).

« Si la substance primitive ne s'est pas dissoute dans l'eau, ou qu'elle ne s'y soit dissoute qu'incomplètement, et qu'on ait affaire à une solution acide, il faut avant tout faire les essais suivants, pour savoir si elle contient des phosphates ou des oxalates des terres alcalines.

« On prend quelque peu de la solution acide, on sature la plus grande partie de son acide libre par l'ammoniacal, de manière cependant à ce qu'elle reste sensiblement acide; puis on y verse une goutte de chlorure ferrique, une goutte de chlorure calcique, et on y ajoute enfin un excès d'acétate potassique. S'il ne se forme pas de précipité, la solution ne contient pas plus d'oxalate que de phosphate des terres alcalines. S'il s'en forme un, il faut les prendre en considération tous les deux. » Avant de passer outre, il faut se rappeler si la solution primitive était colorée ou incolore. Dans le second cas, on peut être sûr de l'absence du chrome, tandis que si elle était verte, jaune ou rouge, ou qu'elle possédât une teinte quelconque en un mot, on devra pas omettre la recherche de ce métal.

a. — *Il n'y a pas de phosphate ni d'oxalate des terres alcalines.* On verse dans la liqueur un excès de potasse caustique, on fait bouillir un instant et on filtre. On divise en deux parties la liqueur filtrée, on ajoute à l'une du sulfure hydrique, on acidifie l'autre avec du chlorure hydrique, et on y verse

de l'ammoniaque. S'il se forme dans le premier cas un précipité blanc, il décele le *zinc*. Si l'ammoniaque produit dans la solution acidulée un précipité blanc floconneux, il est dû à de l'*alumine*. « Pour savoir si elle était ou non unie à l'acide phosphorique, on applique le procédé du § 113, 1. »

On lave le précipité formé par la potasse et on le traite comme nous allons le dire. Nous remarquerons auparavant que, lorsqu'on a dans ce précipité une très-grande quantité de fer, ce qui rend incertains les essais qu'on va faire, il faut substituer à ce procédé d'analyse, qui est le plus simple, celui du § 121, 2, b, β.

α.— *La couleur de la solution primitive ne donne pas lieu de croire à la présence du chrome.*

aa.— On essaie quelque peu du précipité avec la soude à la flamme extérieure du chalumeau, pour y découvrir le *manganèse* (§ 91, b, β).

bb.— Dans le cas où on n'a pas encore découvert le cobalt (voyez § 121, 2), on essaie une seconde portion de la liqueur avec le borax, à la flamme intérieure, pour y découvrir le *cobalt* (§ 91, d, 8),

cc.— On dissout le reste du précipité dans le chlorure hydrique, et après avoir ajouté à un peu de la solution de l'acétate potassique, on y cherche le *fer* au moyen du cyano-ferrite potassique. Pour savoir s'il existait dans la solution à l'état de protoxyde ou de peroxyde, on essaie la solution primitive, qui peut être aqueuse ou chlorhydrique, mais non pas nitrique, avec le cyano-ferrite et le cyano-ferrate potassique (§ 61, e, 7, et § 91, f, 6)

dd.— À ce qui reste de la solution chlorhydrique conservée après l'essai fait en cc, on ajoute quelques gouttes de chlorure hydrique dans le cas où elle n'est pas déjà très-acide. On y verse ensuite un excès de cyanure potassique, on fait bouillir un instant, on filtre, si cela est nécessaire, et on y verse de l'acide sulfurique étendu.

S'il se forme aussitôt ou après quelque temps un précipité vert clair, il indique la présence du *nickel* (voyez notes et additions au § 94).

β. — *On a des raisons pour croire à la présence du chrome.* Dans ce cas, on broie le résidu avec 4 partie de soude et 3 de salpêtre, on fond le mélange dans un creuset de porcelaine; puis, afin de conserver le creuset, on verse la masse en fusion sur une plaque de porcelaine. On la fait bouillir avec de l'eau, dans le creuset où on l'a fondue, et on filtre. Quant au *résidu insoluble*, on le lave avec de l'eau, et on cherche à y déceler le *manganèse*, le *cobalt*, le *fer* et le *nickel*, d'après le § 121, 2, a, α.

On acidule avec de l'acide acétique la solution, qui, dans le cas où le mélange contenait du chrome, doit être jaune. On y verse de l'acétate plombique; s'il y produit un précipité jaune de chromate plombique, il donne la certitude de la présence du *chrome*.

b. — *Il y a des phosphates ou des oxalates des terres.*

α. — On met quelques gouttes de la solution dans un tube à essais, on y ajoute un peu de peroxyde de manganèse en poudre fine, puis quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. (Le peroxyde de manganèse employé pour cet essai doit avoir été auparavant soigneusement débarrassé des carbonates terreux qu'il peut contenir; ce qu'on fait en le lavant avec de l'acide nitrique étendu d'eau.) Si, au moyen de ce traitement, il se produit une effervescence et qu'il se dégage de l'acide carbonique, il indique la présence de l'*acide oxalique*. La meilleure manière de s'assurer de sa présence consiste à chauffer un peu le mélange pendant qu'on ferme le tube en appuyant légèrement le ponce sur son ouverture. Lorsqu'il y a quelques instants que le dégagement de gaz dure, on incline le tube et on verse l'acide carbonique qui s'y trouve, et non pas le liquide, dans un autre tube contenant de l'eau de chaux, avec laquelle on le secoue. S'il y détermine un précipité blanc

de carbonate calcique, on peut être bien sûr que le mélange contient de l'*acide oxalique*.

αα. — *On n'a pas trouvé d'acide oxalique.* On doit donc avoir de l'*acide phosphorique*. Pour s'en assurer, on ajoute à un second essai de la solution chlorhydrique, de l'ammoniaque en quantité suffisante pour neutraliser la plus grande partie de l'acide, puis une goutte de chlorure ferrique et de l'acétate potassique en excès. La formation d'un précipité indique la présence de l'*acide phosphorique*. Dans ce cas, on ajoute davantage de chlorure ferrique jusqu'à ce que la liqueur paraisse rouge, on fait bouillir un instant, on filtre, on sursature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, on y verse du sulfure ammonique en léger excès, on filtre et on essaie la liqueur filtrée, suivant les §§ 122 et 123, pour y trouver les terres alcalines avec lesquelles était combiné l'acide phosphorique.

ββ. — *On a trouvé de l'acide oxalique.* Dans ce cas, on procède à la recherche de l'acide phosphorique et des terres alcalines combinées avec lui, comme on l'a fait avec l'acide oxalique en *αα*, à ceci près, qu'avant tout on chauffe l'essai avec du peroxyde de manganèse en poudre, avec lequel on le fait bouillir quelques instants afin de détruire tout l'acide oxalique. On filtre et on emploie la liqueur filtrée pour les essais.

β. — Dans le reste de la liqueur on verse un excès de potasse, on fait bouillir quelques instants, on laisse refroidir, on étend d'eau, on filtre et on essaie la liqueur filtrée comme au § 121, 2, *a*, pour y déceler le *zinc* et l'*alumine*.

On dissout le résidu dans le chlorure hydrique, soit après l'avoir fait fondre avec du salpêtre et de la soude pour y déceler et en séparer le *chrome*, soit directement (voyez § 121, 2, *a*, *α* et *β*). On évapore cette solution presque à sec, mais pas tout à fait; on reprend le résidu avec de l'eau, on y ajoute un excès de carbonate calcique pur (§ 35),

avec lequel on le secoue pendant quelque temps sans chauffer, on filtre la solution débarrassée par ce traitement des phosphates et des oxalates terreux, ainsi que du fer, puis on y verse du sulfure ammonique.

αα. — *Il ne se forme pas de précipité.* Absence du nickel, du cobalt et du manganèse. On recherche le *fer* en dissolvant dans le chlorure hydrique le précipité qui se trouve sur le filtre, étendant cette solution de beaucoup d'eau et y versant du cyano-ferrite potassique. Voyez le § 121, 2, *a*, *α*, *cc.* pour savoir comment on trouve à quel degré d'oxydation le fer existait dans la liqueur.

ββ. — *Il se forme un précipité rose clair.* Absence du nickel et du cobalt. Présence du *manganèse*; on s'en assure au chalumeau (§ 91, *b*, 6).

γγ. *Il se forme un précipité noir.* On le lave; on en essaie une partie avec de la soude, à la flamme extérieure, pour y découvrir le *manganèse*; et une autre, avec le borax, à la flamme intérieure, pour y découvrir le *cobalt*. Dans le cas où on a trouvé du manganèse, il est bon de laver le précipité avec de l'acide acétique pour en enlever le sulfure manganeux, avant que de le traiter, pour y chercher le cobalt, afin de pouvoir être bien sûr de sa présence. On dissout le reste du précipité dans l'eau régale et on y cherche le nickel suivant le § 121, 2, *a*, *α*, *dd.* Ceci n'est cependant nécessaire que lorsqu'on a trouvé du cobalt. Dans le cas contraire, la présence du nickel est suffisamment prouvée par la couleur noire du précipité.

§ 122.

On ajoute à quelque peu de la liqueur dans laquelle le sulfure ammonique n'a pas formé de précipité, ou à celle qu'on a séparée par filtration d'avec le précipité formé, du phosphate sodique et de l'ammoniaque, lorsqu'il n'y en a point encore de libre dans la solution, et on la secoue avec force.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence de toutes les terres alcalines. On évapore à sec un autre essai de la liqueur et on le porte au rouge. S'il n'y a pas de résidu, il n'y a pas de potasse ni de soude, et on passe au § 125. S'il y en a un, on évapore à sec toute la liqueur, puis on fait rougir le résidu, qu'on traite suivant le § 124.

b. — *Il se forme un précipité.* On prend tout le reste de la solution, on y met du chlorure ammonique lorsqu'elle n'en contient pas encore, puis on y verse un mélange d'ammoniaque carbonatée et d'un peu d'ammoniaque caustique, puis on chauffe pendant quelque temps doucement, et sans faire bouillir.

1^o — *Il ne se forme pas de précipité.* On passe au § 123, car on n'a pas de baryte, non plus que de strontiane ni de chaux.

2^o — *Il se forme un précipité.* Présence de chaux, de baryte ou de strontiane. On filtre, on conserve la solution pour des recherches ultérieures, § 123, puis on dissout le précipité dans aussi peu que possible de chlorure hydrique très étendu.

a. — Dans un petit échantillon de la liqueur, on verse une solution de gypse.

α. — *Il n'y a pas de précipité, même après quelque temps.* On passe au § 122. 2^o. *b.*, car il n'y a pas plus de baryte que de strontiane.

β. — *La solution de gypse produit un précipité.*

αα. — *Il se forme immédiatement.* Ce qui indique la *baryte*, avec laquelle il peut se trouver aussi de la *strontiane*. On évapore à sec une partie de la solution chlorhydrique, du précipité formé par le carbonate ammonique, on fait digérer le résidu ainsi obtenu avec de l'alcool absolu, ou du moins très-fort, et on filtre. On évapore quelques gouttes de la liqueur filtrée sur une lame de platine.

αα. — Elle ne laisse pas de résidu. On passe au § 123, car il n'y a pas plus de strontiane que de chaux.

ββ. — Il reste un résidu. On divise en deux parts la solution alcoolique. On chauffe l'une d'elles dans un

petit creuset, et on l'allume. Si la flamme se colore en carmin, elle indique la présence de la *strontiane*. Si la flamme ne paraît pas rouge, ou qu'on soit en doute sur la nature de sa coloration, on évapore à sec la seconde moitié de la solution alcoolique, on dissout le résidu dans un peu d'eau et on l'essaie avec la solution de gypse. S'il se forme un précipité après quelque temps, il est dû à la *strontiane*.

On peut s'assurer encore de la présence de la baryte en versant du fluo-silicate hydrique dans un autre essai de la solution chlorhydrique et chauffant. Si la solution contient de la baryte, il s'y produira après quelque temps un précipité cristallin, § 89, a, 6.

bb. — *Il ne se forme qu'après quelque temps.* Absence de la baryte. Présence de la *strontiane*.

b. — Après avoir rendu alcalin par l'ammoniaque un autre échantillon de la solution chlorhydrique du précipité formé par le carbonate ammonique, on y verse de l'acide oxalique. Dans le cas, § 122. 2, a. β, où on a trouvé dans le mélange de la baryte ou de la *strontiane*, on les précipite d'abord par le sulfate potassique ou l'acide sulfurique étendu, et on ajoute à la liqueur filtrée, après l'avoir préalablement alcalisée avec l'ammoniaque, de l'acide oxalique. Si l'acide oxalique produit un précipité, il indique la présence de la *chaux*.

§ 123.

On prend deux petites portions de la liqueur dans laquelle le carbonate ammonique n'a pas produit de précipité, § 122, A, ou de celle qu'on a séparée d'avec le précipité produit par lui; puis on verse dans l'une du sulfate potassique ou de l'acide sulfurique étendu, et dans l'autre de l'oxalate ammonique.

1° — *Ces deux réactifs ne produisent pas de précipité.* On peut alors être bien sûr qu'on a précipité par le carbonate ammonique toute la baryte, la *strontiane* ou la *chaux*, existant dans la liqueur. On peut alors procéder en toute sécurité à la

recherche de la magnésie en versant, dans un troisième essai de la liqueur en question, *du phosphate sodique*, et en la remuant avec une baguette de verre. S'il s'y forme un précipité cristallin (§ 89, d, 7^o) il indique *la magnésie*.

On évapore à sec le reste de la liqueur (dont on a essayé quelque peu pour y découvrir la magnésie), qu'on y ait trouvé de la magnésie ou non, et on la chauffe jusqu'à ce que tous les sels ammoniacaux aient disparu. Si on n'obtient pas de résidu, on passe au § 125, et s'il y en a un, au § 124.

2^o — *Tous les deux réactifs, ou l'un des deux seulement, produisent un précipité.* Ceci prouve qu'on n'a point précipité par le carbonate ammonique toute la baryte, la strontiane et la chaux, ce qui force à traiter de nouveau la liqueur par le mélange de carbonate ammonique et d'ammoniaque caustique, après en avoir ajouté une nouvelle portion, dans le cas où on n'en aurait pas ajouté assez, et à la chauffer pendant quelque temps. On sépare la liqueur du précipité qui se forme et on la traite suivant le § 123.

§ 124.

Il ne reste plus à déterminer que les alcalis fixes et l'ammoniaque. Les composés formés par les premiers sont, à fort peu d'exceptions près, solubles dans l'eau, ce qui fait qu'il est bien rare qu'on ait à s'en occuper lors de la recherche des combinaisons insolubles dans ce fluide.

Lorsqu'on a à traiter un corps insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorure hydrique ou nitrique, il faut réserver une portion de la liqueur dans laquelle le phosphate sodique n'a pas produit de précipité (§ 122 a), ou de celle que n'a pas précipitée le carbonate ammonique (§ 122, 1), ou enfin de celle qu'on a séparée par filtration du précipité produit (§ 122, 2) afin d'y découvrir les acides phosphorique ou oxalique qui peuvent s'y rencontrer (*voyez* § 128, 8).

La marche à suivre pour découvrir la potasse et la soude se modifie, suivant que la liqueur contient ou non de la magnésie; il y a donc ici à distinguer deux cas :

1° — *Il n'y a pas de magnésie.* Le précipité après avoir été porté au rouge, § 122, a, ou § 123, 1, est dissous dans un peu d'eau, on y ajoute de l'alcool, on chauffe le mélange à l'ébullition et on l'allume.

a. — *La flamme est violette.* Absence de la soude. Présence probable de la potasse.

b. — *La flamme est jaune.* Présence de la soude.

On évapore à sec et on s'assure de la présence de la soude à l'aide du chalumeau et de l'antimoniote potassique (§ 88, b); puis de celle de la potasse, en dissolvant le résidu dans l'eau, ou mieux, quand cela est possible, dans l'alcool, et en ajoutant à une moitié de la solution, de l'acide tartrique, et à l'autre, du chlorure platinique. Après plus ou moins de temps, si la liqueur contient de la potasse, il s'y forme, sous l'influence du premier réactif, un précipité cristallin, granuleux, incolore, et sous celle du second, un précipité jaune (§ 88, a).

2° — *Il y a de la magnésie.* On dissout dans l'eau le résidu du § 123, 1. Après l'avoir porté au rouge, on y verse de l'eau de baryte ou du sulfure barytique, contenant de la baryte caustique; tant qu'elle y produit un précipité, on fait bouillir, on filtre et on ajoute à la solution un excès d'un mélange de carbonate ammoniac et d'ammoniac caustique, on chauffe doucement pendant quelque temps, on filtre, on évapore à sec la liqueur filtrée, pour en éloigner les sels ammoniacaux et on traite le résidu d'après le § 124, 1.

§ 125.

Il ne reste plus à trouver que l'ammoniac. On verse sur une portion du corps ou de la liqueur à analyser une solution concentrée de potasse caustique et on chauffe. Si le gaz qui se dégage a l'odeur de l'ammoniac, s'il bleuit le papier rouge de tournesol humecté d'eau, et forme un nuage blanc autour d'une baguette de verre, qu'on a plongée dans le chlorure hydrique, c'est de l'ammoniac.

On est plus sûr de son fait en mêlant le corps à essayer avec un excès d'hydrate calcique et un peu d'eau, et en les broyant ensemble, parce que la lessive de potasse caustique dégage souvent par elle-même de l'ammoniaque, lorsqu'on la chauffe à l'ébullition.

Combinaisons dans lesquelles il faut déterminer toutes les bases, acides, métaux et métalloïdes les plus répandus.

A. 1. CORPS SOLUBLES DANS L'EAU. DÉTERMINATION DES ACIDES, OU DES CORPS QUI EN FONT FONCTION.

I. EN L'ABSENCE DES ACIDES ORGANIQUES.

§ 126.

1^o — Pour ce qui concerne la découverte des *acides arsenicaux, de l'acide carbonique, du sulfide hydrique et de l'acide chromique*, il faut se reporter au § 111, 1 et 2.

2^o — On verse dans un échantillon de la liqueur du nitrate barytique, puis, si elle est acide, de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle devienne neutre.

a. — Pas de précipité. Absence des acides sulfurique, phosphorique, borique, chromique, silicique, oxalique, ainsi que des acides arsénieux et arsénique (1). On passe à 3^o.

b. — Il y a précipité. On étend d'eau la liqueur à laquelle on ajoute du chlorure hydrique. Si le précipité ne se dissout pas, ou pas en totalité, il indique la présence de *l'acide sulfurique*.

3^o — On prend une portion de la liqueur, et après l'avoir neutralisée *bien exactement* par l'acide nitrique, si elle était alcaline,

(1) Si la liqueur contient un sel ammoniac, on ne peut pas être bien sûr de l'absence des acides oxalique, arsénieux et arsénique, et surtout pas de celle de l'acide borique, parce que les sels barytiques de ces acides ne sont pas insolubles dans l'eau, en présence des sels ammoniacaux.

line, ou par l'ammoniaque, si elle était acide (1), on y verse du nitrate argentique.

a. — Pas de précipité. On passe à 4°, car il n'y a pas de chlore, d'iode, de cyanogène, non plus que d'acides phosphorique, silicique, oxalique, chromique, et aussi, quand la solution n'est pas trop étendue, d'acide borique.

b. — Il y a précipité. On observe sa couleur et on verse sur lui de l'acide nitrique.

a. — Le précipité tout entier se redissout. On passe au § 126, 4, car il n'y a pas de chlore, d'iode, non plus que de cyanogène.

β. — Il y a un résidu insoluble. Chlore, iode ou cyanogène. Après l'avoir bien lavé, on le fait digérer avec de l'ammoniaque.

aa. — Il reste un résidu jaunâtre. Il provient de l'iode (voyez le § 103, c, pour la manière dont on s'assure de sa présence, à l'aide de l'empois d'amidon). On filtre et on ajoute à la liqueur filtrée un excès d'acide nitrique; s'il y produit un précipité, il indique la présence du chlore ou du cyanogène. On le traite comme nous allons le dire en *bb*.

bb. — Il n'y a pas de résidu. Absence de l'iode, présence du chlore ou du cyanogène. Pour s'en assurer, on précipite cette solution par l'acide nitrique. Avant d'entreprendre la séparation des chlorure et cyanure argentiques, on cherche si la liqueur primitive contient du cyanogène, afin de s'assurer qu'on le trouvera dans le sel d'argent. En conséquence on ajoute à quelque peu de la liqueur primitive, une solution à base d'oxydes ferreux et ferrique, puis du chlorure hydrique. S'il s'y forme un précipité bleu, il est dû au cyanogène (2). Si on n'obtient pas

(1) Cette neutralisation s'opère avec facilité, si on a soin d'étendre fortement l'acide nitrique et l'ammoniaque dont on se sert.

(2) Dans le cas où il se trouve dans la liqueur à l'état de cyanure hydrique libre, ce qu'on reconnaît facilement à son odeur, il faut le saturer par la po-

de précipité, ni même de coloration bleue, il n'y a pas de cyanogène, et le précipité soluble dans l'ammoniaque n'est formé que de chlorure argentique. Lorsqu'on a décelé la présence du cyanogène dans la liqueur primitive, on lave le précipité qu'on veut analyser, on l'enlève tout humide du filtre, et on le porte dans un petit creuset de porcelaine, où, après l'avoir desséché, on le fait rougir. Le chlorure argentique ne fait que fondre, tandis que le cyanure se réduit en produisant quelque peu de paracyanure argentique. Si on met sur la masse résultant de cette opération un petit morceau de zinc, qu'on verse sur le tout de l'eau, puis un peu d'acide sulfurique, et qu'on filtre lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, il est facile de déceler dans la liqueur filtrée, après l'avoir fortement étendue d'eau, la présence du *chlore* à l'aide du nitrate argentique.

4^o — On cherche l'*acide nitrique* dans la solution aqueuse, en y versant une solution d'indigo jusqu'à ce qu'elle soit colorée en bleu clair, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, et on chauffe; ou bien aussi on dépose un cristal de sulfate ferreux dans la solution, après y avoir versé le tiers de son poids d'acide sulfurique concentré. La présence de l'acide nitrique détruit, dans le premier cas, la couleur bleue de l'indigo, et détermine dans le second, autour du cristal de sulfate, la formation d'une zone brun foncé, § 104, a.

Il reste à déceler encore les acides phosphorique, borique, silicique, oxalique et chromique. Il ne reste plus qu'à les isoler dans le cas où le chlorure barytique et le nitrate argentique ont tous les deux précipité la solution neutre (*voyez plus haut la note au § 126, 2, a*).

5^o — Si le précipité formé par le nitrate argentique est jaunâtre il doit faire supposer la présence de l'acide phosphorique. Pour

tasse, avant que d'y verser la solution ferroso-ferrique. Nous avons déjà averti, au § 103, d, que le cyanogène ne peut pas être décelé par le nitrate argentique dans quelques-unes de ses combinaisons, telles que le cyanure mercurique.

s'en assurer, on verse dans un échantillon de la liqueur un excès d'ammoniaque, on filtre s'il se forme alors un précipité, et on ajoute à la liqueur filtrée du chlorure ammonique, puis du sulfate magnésique. S'il se forme un précipité cristallin, il est dû à de l'*acide phosphorique*. La réaction indiquée, au § 101, a, 8, avec le chlorure ferrique et l'acétate potassique est encore plus sensible.

6° — On mêle quelque peu de la substance à analyser, avec de l'alcool, on ajoute de l'acide sulfurique, on chauffe à l'ébullition dans un petit creuset et on allume. Une flamme verte fait reconnaître l'*acide borique*. Si la liqueur contient du cuivre, il faut auparavant l'en séparer par le sulfide hydrique, ou en la faisant bouillir avec un excès de potasse.

Dans le cas où la substance primitive à examiner était une liqueur et non pas un solide, il faut d'abord l'évaporer à sec, avant que d'y verser l'acide sulfurique et l'alcool; car, sion les ajoutait directement à la solution, la présence de l'acide borique échapperait presque toujours.

7° — Si la solution était rouge ou jaune passant au rouge par une addition de chlorure hydrique, et que le précipité produit par le nitrate argentique dans la solution neutre soit pourpre, on peut être bien sûr de la présence de l'*acide chromique*.

8° — On découvre l'*acide silicique* suivant le § 102, b, 2.

9° — On découvre l'*acide oxalique* en versant une solution de gypse dans une petite quantité de la liqueur, après l'avoir auparavant neutralisée par l'ammoniaque, dans le cas où elle était acide. Si elle y produit un précipité blanc, insoluble dans un excès d'acide acétique, il est dû à de l'acide oxalique.

Il est assez rare de rencontrer des chlorates, ainsi que les combinaisons du brome et du fluor, quoiqu'on les trouve cependant de temps à autre. On doit déjà avoir été averti de la présence des premiers par l'explosion violente qu'ils produisent

lorsqu'on les fond avec du charbon, § 108, A, I, 2, c. On les reconnaît encore en fondant un peu de la matière solide dans un tube à essais, au-devant de l'orifice duquel on tient une allumette présentant quelques points en incandescence; si elle contient de l'acide chlorique, l'allumette se rallumera et brûlera avec flamme. Le résidu de cette opération dissous dans l'eau produit dans le nitrate argentique un abondant précipité de chlorure. On peut encore jeter quelques particules de la substance à examiner dans l'acide sulfurique concentré (§ 104, b, 8°), ou en fondre un peu avec du cyanure potassique (§ 104, b, 4°).

Il est facile de reconnaître les bromures, lorsqu'ils ne sont pas mêlés avec des iodures. Nous avons dit plus haut, au § 103, comment il faut s'y prendre pour déceler avec certitude la présence du brome dans ces deux cas.

La manière la plus sûre de reconnaître les fluorures dans tous les cas possibles a été indiquée au § 101, d, 4 et 6.

Combinaisons dans lesquelles il faut déceler toutes les bases, acides, etc., qu'on rencontre le plus fréquemment.

A. 4. CORPS SOLUBLES DANS L'EAU, DÉTERMINATION DES ACIDES OU DES CORPS EN FAISANT FONCTION.

II. EN PRÉSENCE DES ACIDES ORGANIQUES.

§ 127.

1° — On a déjà découvert, lors de la recherche des bases, l'acide chromique et les acides arsenicaux. Pour distinguer ces derniers, voyez les notes et additions au § 97.

2° — On verse du chlorure hydrique dans une petite portion de la liqueur; s'il y produit un précipité qui, chauffé sur une lame de platine, se volatilise partiellement ou en totalité, en répan-

dant l'odeur de l'acide *benzoïque*, il est dû à cet acide. Si l'addition d'acide produit une effervescence dans la liqueur, elle ne peut être due qu'à de l'acide carbonique ou à du sulfide hydrique. (Voyez § 111, 2.)

3° — A un autre essai, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il devienne faiblement alcalin, on filtre si cela est nécessaire, on fait bouillir et on ajoute du chlorure barytique. Dans le cas où le chlorure hydrique a produit un précipité, il faut se servir pour cet essai de la liqueur qu'on en a séparée par filtration.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence des acides sulfurique, phosphorique, chromique, silicique, citrique, borique, arsénique, arsénieux, oxalique et tartrique, dont on n'a donc pas à s'occuper dans les essais qui suivent. L'observation faite, au § 126, 2, *a.* est applicable aux six derniers de ces acides.

b. — *Il y a précipité.* On verse sur lui du chlorure hydrique étendu d'eau.

α. — *Il se dissout.* Absence de l'acide sulfurique.

β. — *Il y a un résidu.* Acide sulfurique.

4° — On ajoute à un essai du nitrate argentique, après l'avoir *parfaitement neutralisé* avec de l'acide nitrique, s'il était alcalin, ou avec de l'ammoniaque, s'il était acide. (Voyez la note 1 à la page 256).

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence des acides phosphorique, borique, chromique, silicique, oxalique, tartrique et citrique dont on n'a donc pas à s'occuper.

b. — *Il y a un précipité.*

α. — *Il est blanchâtre ou jaune.* On fait bouillir un peu de la liqueur avec le précipité, qu'elle tient en suspension. Sa réduction complète et rapide indique la présence de l'acide formique. On se convainc de sa présence au moyen du nitrate mercurieux, (§ 107, *b*), en tenant compte de l'observation faite plus bas à la fin de ce n° 4.

On verse de l'acide nitrique sur le reste du précipité suspendu dans la liqueur. S'il se dissout, c'est qu'il ne contient pas de chlore, d'iode ou de cyanogène; s'il ne se

dissout pas en totalité, on cherche dans le résidu ces corps halogènes, d'après le § 126, 3, *b*, β .

β .—Le précipité formé par le nitrate argentique est pourpre. *Acide chromique.* Dans le cas où la liqueur contient aussi de l'acide arsénique, il faut s'assurer de la présence de l'acide chromique en ajoutant, à une autre portion de la liqueur, de l'acétate plombique, qu'il précipite en jaune. On recherche le chlore, l'iode et le cyanogène qui peuvent se trouver aussi dans le précipité rouge formé par l'acide chromique, comme nous l'avons dit au § 126, 3, *b*.

Quand la liqueur renferme de l'acide chromique, il est impossible de reconnaître, avec certitude, la présence de l'acide formique, par la réduction de l'argent, ou du mercure; dans ce cas il n'y a pas d'autre moyen de le déceler, que de distiller le mélange, après y avoir versé quelque peu d'acide sulfurique. On sature avec de la soude la liqueur distillée, et on la traite par le chlorure ferrique, qu'elle doit colorer en rouge de sang, ou par le nitrate argentique. (§ 107, *b*.)

5° — Si le chlorure barytique et le nitrate argentique ont donné des précipités, on décèle l'acide phosphorique suivant le § 126, 5, et l'acide silicique, suivant le § 102, *b*, 2.

6° — On évapore à sec une portion de la liqueur, après l'avoir auparavant saturée par la potasse, si elle était acide. On prend ce résidu ou un peu de la substance primitive, si elle est solide, on la met dans un tube d'essais, avec un peu d'alcool. Ensuite on verse sur le tout le tiers du volume de l'alcool, d'acide sulfurique concentré, et on fait bouillir; s'il se développe alors une odeur d'éther acétique, qui est souvent plus sensible lorsque le mélange est froid, et qu'on le secoue, on en conclut la présence de l'*acide acétique*. On verse ce qui reste dans le tube, dans une petite capsule, où on le chauffe et on l'allume; si la flamme se colore en vert, elle indique la présence de l'*acide borique*.

7° — On alcalise faiblement par l'ammoniaque un peu de la liqueur; on filtre si cela est nécessaire, on ajoute du chlorure cal-

cique, on secoue fortement, et on laisse reposer pendant dix à vingt minutes. Dans le cas où la solution était neutre, on y verse un peu de chlorure ammonique avant d'y ajouter le chlorure calcique.

a. — *Il ne se forme pas de précipité immédiatement, ni après quelque temps.* Absence des acides oxalique et tartrique. On passe au 8°.

b. — *Il se forme un précipité immédiatement, ou après quelque temps.* On filtre, on conserve la liqueur pour l'étudier suivant le 8°, et on lave le précipité.

On fait digérer ce précipité sans chauffer et on le secoue avec une solution étendue de potasse caustique. On filtre ensuite et on fait bouillir la liqueur filtrée quelques instants; s'il s'en sépare alors un précipité, il indique la présence de l'acide tartrique.

On verse de la solution de gypse dans quelque peu de la liqueur primitive, après l'avoir neutralisée par l'ammoniaque, si cela était nécessaire. S'il se forme un précipité insoluble dans l'acide acétique, soluble dans le chlorure hydrique, il décèle l'acide oxalique.

8° — On mêle avec de l'alcool la liqueur dans laquelle le chlorure calcique n'a pas formé de précipité, ou bien, celle qu'on a séparée d'avec le précipité formé. Dans ce dernier cas il faut y verser encore quelque peu de chlorure calcique, pour être bien sûr qu'il y en ait assez.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence des acides citrique et malique. On passe à 9°.

b. — *Il se forme un précipité.* On filtre, et on traite la liqueur filtrée d'après 9°; quant au précipité, après l'avoir lavé avec un peu d'alcool, on le traite comme suit : on le dissout sur le filtre, dans le moins possible de chlorure hydrique étendu d'eau, on verse dans la liqueur filtrée de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle soit faiblement alcaline, et on la fait bouillir quelques instants.

α. — *Elle reste limpide.* Absence de l'acide citrique. Pré-

sence de *l'acide malique*. On verse de nouveau de l'alcool dans la solution, on constate la présence de l'acide malique en portant au rouge ce précipité, qui doit se transformer alors en un mélange de charbon et de carbonate calcique. Pour plus de sûreté, on essaie une autre portion de la liqueur avec l'acétate plombique (105, e, 5).

β. — *Il se forme un précipité blanc et lourd*. Présence de *l'acide citrique*. On filtre la liqueur bouillante, et on traite celle qui sort du filtre, suivant α, pour γ déceler l'acide malique.

9° — On chauffe la liqueur filtrée de 8°, b, ou celle que n'a pas précipitée l'alcool (§ 127, 8, a), pour en chasser tout l'alcool. On la neutralise ensuite exactement par le chlorure hydrique, et on y verse du chlorure ferrique. S'il n'y produit pas un précipité brun clair floconneux, la solution ne contient pas d'acides benzoïque ou succinique; s'il s'y en forme un, et qu'on n'ait pas trouvé, comme on l'a dit plus haut, de l'acide benzoïque, il ne peut être dû qu'à *l'acide succinique*. Dans le cas où on a trouvé déjà de l'acide benzoïque, il faut filtrer, laver le précipité, et le faire digérer avec un excès d'ammoniaque. On filtre et on évapore à sec la liqueur filtrée. On essaie alors ce résidu pour y découvrir l'acide succinique, à l'aide du chlorure barytique et de l'alcool. (*Voyez additions et observations au § 106.*)

10° — On décele l'acide nitrique, suivant la méthode du § 126, 4.

Combinaisons dans lesquelles on doit supposer toutes les bases, acides, etc., les plus répandus.

A. 2. CORPS INSOLUBLES DANS L'EAU, SOLUBLES DANS LES ACIDES CHLORIDE HYDRIQUE OU NITRIQUE ; DÉTERMINATION DES ACIDES OU DES CORPS QUI EN JOUENT LE RÔLE.

I. EN L'ABSENCE DES ACIDES ORGANIQUES.

§ 128.

Au nombre de ces combinaisons, viennent se ranger tous les acides indiqués au § 126 ; sauf l'acide chlorique. Ce procédé d'analyse ne peut être appliqué à l'étude des combinaisons du cyanogène. (*Voyez § 131.*)

1^o — Ce qu'on a dit au § 114, 2, s'applique ici aux acides arsenicaux, à l'acide carbonique, au sulfide hydrique et à l'acide chromique.

2^o — On fait bouillir quelque peu de la substance, avec de l'acide nitrique, et on la filtre s'il se forme un précipité.

a. — S'il y a effervescence, elle peut être due à l'acide carbonique, ou à l'oxyde nitrique. On reconnaît le premier suivant le § 102, *a*. Le second indique ordinairement la présence d'une combinaison sulfurée.

b. — Il se dégage des vapeurs violettes bleuisant l'amidon, c'est de l'iode.

3^o — Dans une portion de la solution nitrique, on verse du nitrate argentique.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* On passe à 4^o; car il n'y a pas de chlore.

b. — *Il y a précipité.* On filtre et on lave le précipité, qu'on traite par l'ammoniaque ; s'il s'y dissout, en partie ou en totalité, c'est qu'il contient du chlore.

4^o — On fait bouillir quelque peu de la substance primitive avec du chlorure hydrique, on filtre, si cela est nécessaire,

on étend d'eau et on ajoute, à une portion de la solution, du chlorure barytique. S'il y produit un précipité, il est dû, à de l'*acide sulfurique*.

5° — On emploie une autre partie de la solution chlorhydrique à la recherche de l'*acide nitrique*, au moyen de la solution d'indigo et du sulfate ferreux. (126, 4.)

Dans la plupart des cas, on l'a déjà reconnu à ce qu'il détone lorsqu'on le chauffe au chalumeau, sur le charbon.

6° — Si on n'a pas découvert l'iode par le procédé du § 128, 2, b, on chauffe, pour être bien sûr de son absence, quelque peu de la substance avec de l'*acide sulfurique* concentré. S'il s'y trouve une combinaison quelconque d'iode, il s'en dégage alors des vapeurs violettes, qui bleussent l'amidon. (§ 103, c, 8.)

7° — On décèle l'*acide borique* en traitant un essai par l'*acide sulfurique* et l'alcool; comme au § 104, b, 6.

8° — On procède alors à la recherche des *acides phosphorique* et *oxalique* dont on a déjà reconnu la présence, lors de la recherche des bases, s'ils étaient unis à la baryte, à la strontiane, ou à la chaux; et pour l'*acide phosphorique*, aussi à la magnésie. Pour cela on se sert de la liqueur qu'on a mise de côté, après en avoir séparé les métaux, § 124, et on y décèle ces deux acides, d'après la méthode indiquée au § 126, 5 et 9.

9° — On recherche l'*acide silicique* d'après le § 102, b, 3.

Quant à ce qui concerne les combinaisons plus rares du brome et du fluor, voyez la fin du § 126.

Combinaisons dans lesquelles on suppose la présence de toutes les bases et acides, etc., les plus répandus.

A. 2. CORPS INSOLUBLES DANS L'EAU, SOLUBLES DANS LES ACIDES CHLORURE HYDRIQUE ET NITRIQUE, DÉTERMINATION, ETC.

II. EN PRÉSENCE DES ACIDES ORGANIQUES.

§ 129.

1^o — On décèle les acides carbonique, arsénique, arsénieux, sulfurique, nitrique, borique, chromique et silicique; le chlore, l'iode et le soufre comme au § 128, et l'acide acétique comme au § 127, 6. La remarque faite pour le cyanogène au commencement du § 128 est applicable ici.

2^o — On dissout une partie du corps à analyser dans le chlorure hydrique, on filtre pour séparer la solution d'avec le précipité qui peut se former, et dans lequel on décèle l'acide benzoïque, suivant le § 127, 2; on verse dans la liqueur un excès de carbonate potassique, avec lequel on la fait bouillir quelque temps. On filtre pour séparer d'avec le précipité formé, on sature la liqueur filtrée avec du chlorure hydrique faible, et on traite cette solution pour y découvrir les acides phosphorique et oxalique, suivant le § 126, 5 et 9, et les acides tartrique, citrique, malique, succinique et benzoïque, suivant le § 127, 7, 8 et 9.

Combinaisons dans lesquelles on suppose la présence de toutes les bases et acides, etc., les plus répandus.

B. CORPS INSOLUBLES OU PEU SOLUBLES DANS L'EAU ET LE CHLORURE HYDRIQUE; DÉTERMINATION DES BASES, DES ACIDES ET DES MÉTALLOÏDES.

§ 130.

Sous cette rubrique, nous comprenons les corps et les combinaisons suivantes: *Sulfates barytique, strontique et calcique;*

chlorures argentique et plombique ; sulfate plombique ; sulfures mercureux et mercurique ; chlorure mercureux ; quelques ferrocyanures métalliques ; quelques sulfures métalliques ; l'acide silicique ; le soufre et le carbone ou charbon,

On peut encore y joindre quelques arséniate acides, quoiqu'ils se rencontrent dans les substances usitées en pharmacie et en technologie, tout aussi rarement que les modifications insolubles des oxydes chromique et stannique, et que le fluorure calcique. Afin d'être plus clair, nous ne comprendrons, dans le tableau du procédé analytique, que les premiers de ces corps, et nous traiterons séparément les caractères et la manière de reconnaître les autres, qu'on rencontre plus rarement.

Relativement aux cyanures métalliques insolubles, voyez le § 131.

A. — *Le résidu est blanc.* Il ne peut donc contenir des corps que nous avons énumérés que *les sulfates barytique, strontique, calcique et plombique ; les chlorures argentique, plombique ou mercureux ; l'acide silicique ou le soufre.*

On n'a à s'occuper du sulfate calcique que lorsqu'on l'a déjà rencontré dans la solution aqueuse ; et des composés plombiques que lorsqu'on a déjà découvert le plomb dans le mélange. 1^o — On en chauffe quelque peu dans la cuiller de fer, en laissant la flamme arriver sur lui. S'il répand l'odeur d'acide sulfureux, c'est la preuve qu'il contient du *soufre* ; il ne contient pas autre chose, si après l'avoir chauffé il ne laisse pas de résidu. Lorsqu'on chauffe très-fortement, il peut se volatiliser aussi du chlorure mercureux. L'aspect extérieur du résidu apprend si on a affaire à un cas de cette nature.

2^o — Dans un petit essai on verse du sulfure ammonique.

a. — *Il reste blanc.* On passe au § 130, 3 ; car il ne contient pas de combinaisons métalliques.

b. — *Il devient noir.* Présence certaine d'une combinaison métallique, et par conséquent des chlorures mercureux, argentique ou plombique, ou du sulfate plombique. Avec eux peuvent se trouver encore tous les corps indiqués en A. Leur

séparation s'effectue de différentes manières, suivant que le mélange contient ou non du plomb. Pour savoir quelle voie on adoptera, on fait l'épreuve préliminaire qui suit :

On mêle une petite portion de la substance avec de la soude, et on la chauffe à la flamme intérieure du chalumeau. Si on obtient de cette manière un grain métallique qui, oxydé à la flamme extérieure, s'entoure sur le charbon d'un enduit jaune, on a du *plomb*.

α. — *Cet essai préliminaire a décelé du plomb dans le résidu blanc.*

aa. — Si le résidu était humide, on le dessèche et on en fond la plus grande partie dans un petit creuset de porcelaine, sur la lampe à alcool, avec 3 parties de soude sèche et 3 de cyanure potassique. Ce mélange fond avec facilité; on le tient quelque temps en fusion. Lorsqu'il est froid, on le fait bouillir avec de l'eau, on filtre et on lave le résidu avec le plus grand soin. On sursature de chlorure hydrique la plus grande partie de la liqueur filtrée, et on en essaie quelque peu avec le chlorure barytique; s'il y produit un précipité, il est dû à *de l'acide sulfurique*, indiquant un sulfate. Dans le cas où en sursaturant la solution de chlorure hydrique il s'y est formé un précipité (acide silicique), il faut l'étendre d'eau, filtrer, si cela est nécessaire, et essayer seulement alors d'y déceler l'acide sulfurique. On évapore à sec le reste de la solution traitée par le chlorure hydrique, et on reprend le résidu par l'eau. S'il y a quelque chose d'insoluble, c'est de *l'acide silicique* qui, chauffé très-fortement au chalumeau, donne avec la soude un verre limpide.

On acidifie avec l'acide nitrique le reste de la solution filtrée, à laquelle on n'a pas ajouté de chlorure hydrique; on fait bouillir jusqu'à disparition complète de toute odeur de cyanure hydrique, et on y verse du nitrate argentique; s'il y produit un précipité de chlorure argentique, on acquiert ainsi la preuve que ce résidu, inso-

luble dans l'eau et dans le chlorure hydrique, contient un *chlorure métallique*; ce qui, bien entendu, n'est parfaitement prouvé que lorsque les réactifs ne contiennent pas de chlore et que le résidu a été bien lavé.

On lave avec soin le résidu obtenu par le traitement de la masse fondue, et on verse ensuite sur lui de l'acide acétique; s'il s'y dissout, en partie, avec effervescence, le mélange contenait *des sulfates des terres alcalines*.

S'il n'y a pas d'effervescence, on acquiert la certitude de l'absence des sulfates des terres alcalines. On traite alors ce résidu par l'acide nitrique, et la solution comme nous allons le dire.

S'il y a eu effervescence, on traite une petite portion de la liqueur acétique par le sulfure hydrique; s'il y produit un précipité noir de sulfure plombique, on traite de même toute la solution acétique, afin d'en éloigner tout le plomb. Après avoir évaporé, s'il le faut, la liqueur filtrée, on la traite d'après le § 122, en commençant à 2, a. Si l'essai, qu'on a pris de la solution acétique, n'a pas été altéré par le sulfure hydrique, on traite le résidu tout entier suivant le § 122, 2, a. On verse de l'acide nitrique sur le résidu insoluble dans l'acide acétique, puis on ajoute à un petit échantillon de la liqueur, après en avoir chassé, par évaporation, tout excès d'acide, de l'acide sulfurique, pour y déceler le *plomb*. Après avoir étendu de beaucoup d'eau le reste de cette liqueur, on y verse du chlorure hydrique pour y manifester l'*argent*.

S'il y a un résidu insoluble dans l'acide nitrique, il vient de ce qu'on n'a pas enlevé tout l'acide silicique, ou de ce qu'on n'a pas complètement décomposé les sulfates des terres alcalines.

bb. — On fait bouillir avec du carbonate potassique la moitié de ce qui reste du résidu. Si sa couleur blanche passe au gris ou au noir, il contient du *chlorure mercurieux*. Pour s'en assurer, on chauffe l'autre moitié

du résidu avec de la soude sèche dans un tube d'essais (§ 93, b, 8).

β. — *L'épreuve préliminaire n'a pas indiqué de plomb dans le résidu blanc.* On verse sur lui un excès de sulfure ammonique, avec lequel on le fait digérer quelque temps. On lave et on fait bouillir le précipité avec de l'acide nitrique.

aa. — *Tout se dissout, sauf le soufre qui s'est séparé.* Il n'y a absolument que du *chlorure argentique*. Pour s'en assurer, on constate, par le chlorure hydrique, la présence de l'argent, dans la solution nitrique. Pour mettre le *chlore* en évidence, on sursature d'acide nitrique la liqueur sulfoammonique qu'on a séparée, par filtration, d'avec le sulfure argentique formé; on la fait bouillir pour en chasser tout le sulfide hydrique; on lui enlève, par le filtre, tout le soufre qui s'en est séparé, et on l'essaie par le nitrate argentique.

bb. — *Outre le soufre, il y a un autre résidu insoluble.*

αα. — *Il est noir. Mercure.* On filtre et on décèle dans la solution, l'argent, par le chlorure hydrique; puis on chauffe le précipité avec de l'eau régale. Si alors tout se dissout sauf le soufre qui s'est précipité, l'analyse est terminée, puisqu'on acquiert par là la certitude de l'absence des sulfates des terres alcalines et de l'acide silicique.

S'il reste un résidu blanc, on le lave et on le traite d'après le § 130, A, 3.

Pour s'assurer de la présence du mercure, on essaie la solution dans l'eau régale, par le cuivre décapé et par le chlorure stanneux (§ 120, 2).

Quant au chlore qui peut se trouver dans la liqueur sulfoammoniacale filtrée, on l'y reconnaît en la traitant d'après la méthode expliquée en aa.

ββ. — *Il n'est pas noir.* Absence du mercure, en conséquence on le traite d'après 3.

3° — On fait fondre ce résidu ou le résidu primitif dans le cas

indiqué au § 130, A, 2, a, quand on n'a pas de creuset de platine, dans un creuset de porcelaine, avec six parties d'un mélange fait, avec parties égales, de soude desséchée et de cyanure potassique. Il vaut cependant mieux le faire fondre avec quatre parties de carbonate sodico-potassique, dans un creuset de platine, sur la lampe à alcool à double courant. On verse de l'eau sur la masse fondue lorsqu'elle est froide, on fait bouillir, on filtre et on lave le résidu qui peut être resté, jusqu'à ce que le chlorure barytique ne détermine plus de précipité dans l'eau de lavage qui s'en écoule. Il ne faut pas réunir ces eaux de lavage avec la première liqueur filtrée. On sursature la liqueur filtrée de chlorure hydrique, et on en essaie quelque peu par le chlorure barytique; s'il y produit un précipité, c'est une preuve de la présence *des sulfates des terres alcalines*. On évapore le reste à sec; s'il y a un résidu insoluble dans l'eau, il est produit par *l'acide silicique*.

4° — Si après avoir lavé la masse fondue avec le carbonate sodico-potassique ou avec la soude et le cyanure potassique, il reste un résidu, il fait connaître la présence *des sulfates des terres alcalines*. Après l'avoir parfaitement bien lavé, on verse sur lui du chlorure hydrique. S'il s'y dissout avec effervescence totalement ou en partie, on peut être bien sûr de la présence des sulfates terreux. On traite la solution chlorhydrique suivant le § 122, à partir de 2, a. Quand le chlorure hydrique ne dissout pas le résidu tout entier, cela vient de ce qu'on n'a pas séparé tout l'acide silicique, ou de ce qu'on n'a pas décomposé complètement les sulfates des terres alcalines.

B. *Le résidu n'est pas blanc*. Sa couleur permet de tirer à l'avance plusieurs conclusions, comme c'est le cas, par exemple, pour le cinabre, le sulfide arsénieux, etc.

1° — On essaie si c'est du *soufre* d'après le § 130, A, 1.

2° — On verse sur la plus grande partie du résidu de l'eau égale avec laquelle on le fait bouillir; on filtre tout chaud, on fait bouillir de nouveau, et s'il reste sur le filtre, outre le soufre, encore un précipité, on ajoute de l'eau, on fait encore bouillir

et on filtre dans la première liqueur. On évapore presque à sec la liqueur filtrée, on dissout le résidu avec un peu d'eau, et on en essaie une portion, par l'acide sulfurique, pour y découvrir le *plomb*, et une autre, par le *cuivre décapé*, pour y découvrir le *mercure*. (Si, d'après le § 109, on s'est servi d'une liqueur chlorhydrique pour la recherche des bases, il faut utiliser la solution dans l'eau régale pour la recherche des métaux, en suivant la marche accoutumée, parce qu'il peut se trouver dans le corps primitif encore d'autres sulfures métalliques insolubles ou peu solubles dans le chlorure hydrique.)

3^o — Si outre le soufre qui s'est séparé, et qui n'a pas été complètement dissous, l'eau régale a laissé un résidu, il faut le laver avec soin, et jusqu'à ce que, dans le cas où la liqueur contenait un sel de plomb, l'eau de lavage ne précipite plus en noir par le sulfure hydrique:

a. — *Il est blanc.* On en essaie quelque peu par le sulfure ammonique.

α. — *Il noircit.* On fait digérer tout le résidu avec le sulfure ammonique, et on procède ensuite comme nous l'avons dit au § 130, A, 2, *b*, *β*.

β. — *Il reste blanc.* On traite le résidu comme nous l'avons dit plus haut au § 130, A, 3.

b. — *Le résidu insoluble dans l'eau régale est noir.* Présence du *charbon*, sous l'une ou l'autre de ses modifications, *charbon de bois*, de terre, d'os, *graphyte*, etc. S'il se brûle complètement lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine ou au chalumeau, il est seul et il n'y a pas d'autres substances avec lui, tandis que si la combustion est incomplète (*graphyte*), il peut y avoir encore avec lui du *chlorure argenteux*, des *sulfates des terres alcalines* et de l'*acide silicique*, ce qui oblige à traiter ce résidu suivant le § 130, B, 3, *a*, *α*.

Outre les acides et les corps électro-négatifs dont nous avons déjà parlé, nous ne pouvons plus rencontrer, dans le cas qui nous occupe, que du *chlore* et de l'*acide sulfurique*. Pour les mettre en évidence on fait digérer, avec un excès de

sulfure ammonique, le reste du résidu insoluble dans le chlorure hydrique, puis on fait bouillir une moitié de la liqueur filtrée avec un excès de chlorure hydrique, et l'autre avec un excès d'acide nitrique; ensuite on filtre ces liqueurs, et on essaie la solution chlorhydrique par le chlorure barytique, pour découvrir l'*acide sulfurique*, et la solution nitrique par le nitrate argentique, pour découvrir le *chlore*.

C'est au chalumeau qu'on reconnaît la modification insoluble des *oxydes stannique et chromique*. Le premier, mêlé avec de la soude et du cyanure potassique, produit, lorsqu'on le chauffe sur le charbon à la flamme réductrice, un grain métallique mou, sans produire d'enduit en même temps. Le second, qui d'ailleurs est reconnaissable à sa couleur verte, doit être chauffé avec du sel de phosphore (§ 90, b, 6), ou bien être fondu avec de la soude et du salpêtre (§ 90, b, 5).

On reconnaît l'*acide des arséniates insolubles* en les chauffant au chalumeau, ou en les réduisant dans un tube à essais (§ 97, d). Pour en trouver les bases, il faut les décomposer en les faisant bouillir avec de l'acide sulfurique concentré.

On découvre le *fluorure calcique* en le décomposant par l'acide sulfurique concentré, dans un creuset de platine. On reconnaît le *fluor* à ce qu'il attaque le verre, tandis que la chaux reste dans le résidu, unie à l'acide sulfurique, sous forme de gypse.

Il existe encore d'autres composés qui, après avoir été chauffés au rouge, deviennent insolubles dans les acides; mais leur étude dépasserait les limites d'un ouvrage aussi élémentaire que celui-ci.

§ 131.

Procédé spécial d'analyse pour les combinaisons insolubles dans l'eau, du cyanogène, ferrocyanogène, etc., (1).

Comme, en traitant ces composés par le procédé habituel d'analyse, on peut obtenir des réactions si opposées à celles qui devraient se manifester, qu'on pourrait très-facilement être induit en erreur; comme, de plus, leur dissolution dans les acides est souvent incomplète, nous croyons utile de proposer pour leur analyse un procédé tout spécial et bien sûr :

Après que le précipité aura été parfaitement débarrassé, par des lavages à l'eau, de toutes les substances solubles qui y étaient mélangées, on le fait bouillir avec une forte lessive de potasse caustique. Après l'avoir tenu en ébullition pendant quelques minutes, on y verse un peu de carbonate potassique, avec lequel on continue à le faire bouillir.

a. — *Tout se dissout.* Dans ce cas, on est sûr de l'absence des terres alcalines, du nickel, du cadmium, du bismuth et de l'argent. On verse un excès de sulfide hydrique dans la solution alcaline.

α. — *Il ne se produit pas de précipité persistant.* Absence du zinc, du plomb et du cuivre (2). On verse dans la solution alcaline de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle devienne acide, puis du sulfide hydrique, si elle n'en a pas très-fortement l'odeur.

αα. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence du mercure, de l'étain, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'or et du platine. Dans ce cas, on ne peut plus avoir dans la solution que l'alumine et les métaux capables de former, avec le cyanogène, des radicaux composés. En conséquence,

(1) Avant d'appliquer ce procédé d'analyse, il faudra lire les observations annexées au § 131, à la fin du second chapitre.

(2) Si je compte l'oxyde cuivrique parmi les oxydes solubles dans la potasse caustique, c'est parce que son hydrate reste suspendu; même après l'ébullition, dans une lessive concentrée à un état de division tel, qu'il est souvent difficile de distinguer cette liqueur blême d'avec une solution.

après avoir essayé une partie de la solution par un sel ferroso-ferrique, pour y déceler le cyanogène, on évapore à sec, et on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il entre en fusion. On le verse sur une plaque de porcelaine, on le fait bouillir avec de l'eau, et on cherche dans le résidu *le fer, le manganèse, le cobalt et l'alumine*. Ensuite on passe à l'étude de la solution dans laquelle on verse de l'acétate potassique, puis de l'acétate plombique, pour y déceler *l'acide chromique*, car c'est sous cette forme qu'on obtient tout le chrome existant dans le mélange. On recherche, d'après le § 126, les autres acides qui peuvent s'y rencontrer encore.

bb. — *Il y a précipité.* On filtre et on le traite suivant le § 118, 3, pour y découvrir le mercure et les métaux du sixième groupe. On suit la marche indiquée au § 131, *a, z, aa*, pour découvrir dans la liqueur filtrée le cyanogène, l'alumine, le fer, le manganèse, le cobalt, le chrome et les acides en général.

β. — *Il y a précipité.* On filtre. Ensuite on reprend le précipité, qu'on dissout dans l'acide nitrique, et on procède à son étude ultérieure d'après le § 117, III, en notant qu'il ne peut contenir que du zinc, du plomb, du cuivre, ainsi que du (mercure). On traite la liqueur filtrée suivant le § 131, *a, z.*

b. — *Il reste un résidu insoluble dans la potasse.* On le fait bouillir plusieurs fois de suite avec de l'eau, et on filtre. On dissout et on essaie le résidu suivant le § 109, A, 2. On traite la solution alcaline d'après le § 131, *a.*

§ 132.

Règles générales à observer pour découvrir les substances inorganiques en présence des substances organiques, qui peuvent en masquer les réactions d'une manière ou d'une autre.

Ainsi que nous l'avons déjà fait observer dans l'introduction, les cas qui peuvent se présenter ici sont tellement variés, qu'il est absolument impossible d'indiquer, pour chacun d'eux, un

procédé spécial. C'est pourquoi nous n'indiquerons ici que les méthodes applicables à la plupart des cas qui peuvent embarrasser l'opérateur.

1^o — *Le corps se dissout dans l'eau ; mais sa solution est de couleur foncée, ou elle est mucilagineuse.*

a. — On fait bouillir une portion de la liqueur avec du chlorure hydrique, et on y jette de temps en temps un peu de chlorate potassique, jusqu'à ce que la solution devienne limpide et incolore. Alors on la chauffe jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait totalement disparu ; on l'étend d'eau et on la filtre. On traite la liqueur filtrée comme d'habitude, en commençant au § 418.

b. — On en fait bouillir, pendant quelque temps, une autre portion avec de l'acide nitrique, et on cherche dans la liqueur filtrée l'argent, la potasse et le chlorure hydrique. Lorsqu'on peut détruire, par l'acide nitrique, la matière colorante, gommeuse, etc., il faudra le préférer au chlorate dans la plupart des cas.

c. — Par ce procédé on pourrait ne pas découvrir les oxydes aluminique et chromique. Quand on a des raisons pour croire à leur existence, il faut faire détoner avec du salpêtre et un peu de carbonate sodique, un troisième essai de la substance primitive et faire bouillir avec de l'eau la masse fondue. On trouvera l'alumine dans le résidu insoluble dans l'eau, et le chrome dans la solution, sous forme d'acide chromique.

2^o — *Le corps ne se dissout pas, ou seulement en partie dans l'eau bouillante.* On filtre et on traite la solution suivant le § 417, ou, s'il faut la décolorer, suivant le § 432, 1.

Lorsqu'on ne peut pas filtrer la solution, on la traite d'après le § 432, 2, c.

Le résidu peut affecter plusieurs formes :

a. — *Il est gras.* On enlève la graisse par l'éther, et on traite le résidu, s'il y en a un, d'après le § 409.

b. — *Il est résineux.* Au lieu d'éther, on se sert d'alcool ou d'un mélange des deux.

c. — *Il est d'une autre nature.* C'est, par exemple, de la fibre musculaire. On le dessèche, on en broie la plus grande partie avec trois ou quatre fois autant de salpêtre pur, et on fait détoner le mélange en le projetant, par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge. On traite la matière ainsi obtenue d'après le § 109, A. On fait bouillir une autre portion du résidu insoluble dans l'eau, avec de l'eau régale, on filtre et on cherche le mercure dans la solution ainsi obtenue. Dans ce qui reste de la substance, on cherche l'ammoniaque en suivant le § 125.

§ 133.

IV. RECHERCHES CORROBORANTES.

Quand, en suivant la marche indiquée, on a trouvé les bases, les acides et les corps électro-négatifs qui composaient un mélange, il devient nécessaire dans beaucoup de cas, ou du moins convenable, dans la plupart d'entre eux, de contrôler d'une manière quelconque les résultats obtenus. On y parvient facilement avec les corps qui offrent des caractères assez prononcés pour déceler nettement leur présence; même lorsqu'ils sont mélangés avec d'autres corps. Il ne faut cependant se servir de ces réactions toutes spéciales, que lorsqu'on veut étudier plus à fond le corps *trouvé*, afin de s'assurer de la manière la plus complète de son identité.

Ces réactions tranchées nous manquent pour beaucoup d'autres corps; dans ces cas-là, au lieu d'être amenés à conclure leur présence par des réactions décisives, nous ne pouvons y parvenir qu'en prouvant que les réactions observées, et qui nous indiquent la présence d'un certain corps, ne peuvent pas provenir d'un autre corps que de celui que nous voulons déceler. Ainsi, par exemple, on trouve souvent de l'ammoniaque dans une liqueur qui n'en contenait point, et cela seulement parce que l'air du laboratoire en est chargé; de même encore on croit y découvrir de l'alumine, qui ne provient effectivement que de l'impureté de la solution de potasse, ainsi qu'on s'en assure en

voyant qu'elle se trouble lorsqu'on y verse du chlorure ammonique, etc.

Comme nous avons déjà donné plus haut, en détail, toutes les réactions qu'on peut employer pour le contrôle d'une analyse, ainsi que les précautions à prendre dans l'application des réactifs, et les moyens de s'assurer de leur pureté, nous n'en dirons rien de plus ici, afin de ne pas nous répéter. Il devient donc nécessaire d'abandonner à l'intelligence de l'élève tout ce qui a trait aux recherches corroborantes.

CHAPITRE II.

EXPLICATION DU PROCÉDÉ PRATIQUE, SUIVI DE NOTES ET ADDITIONS.

I. OBSERVATIONS SUR L'ESSAI PRÉLIMINAIRE, AU § 108.

Ainsi que nous l'avons remarqué ailleurs, on peut souvent tirer à l'avance une conclusion certaine sur la nature d'un corps, par la seule inspection de ses propriétés physiques, surtout lorsqu'il n'est pas mélangé avec d'autres. Ainsi, par exemple, lorsqu'on a un corps blanc, on en conclut que ce ne peut pas être du cinabre; s'il est très-léger, que ce n'est pas une combinaison du plomb, etc.

Comme les données de cette espèce amènent souvent plus rapidement au but, elles sont convenables et admissibles, tant qu'on se borne à ne les regarder que comme des *probabilités*. Si on ne le fait pas, on s'habitue bien vite à vouloir *deviner* à l'avance la présence des corps et à croire tellement obstinément aux données acquises de cette manière, qu'on ne voit plus les réactions indiquant leur absence, et qu'on est souvent amené ainsi à des résultats erronés.

Pour étudier les changements que subit une substance lorsqu'on l'expose à une température élevée, on peut, dans beau-

coup de cas, se servir, au lieu d'une cuiller en fer, de petits tubes de verre fermés par un bout et longs de six à huit centimètres. Ils offrent l'avantage de laisser échapper moins facilement la présence des corps volatils, des substances organiques, etc., et permettent de juger mieux de leur nature. Cependant, comme il faut employer pour chaque essai un nouveau tube, il vaut mieux, tant qu'on s'exerce à l'analyse, ne se servir que de la petite cuiller.

Relativement à l'essai préliminaire au chalumeau, nous remarquerons que tant que l'élève n'a pas encore acquis l'expérience tout à fait indispensable à cette sorte d'essais, et qu'il n'a pas encore acquis ce coup d'œil que donne l'habitude, il ne doit pas tirer trop facilement des conclusions de ses essais pyrochimiques. Il arrive très-souvent que lorsqu'on se contente de la présence d'un léger enduit pour être sûr de la présence d'un métal, ou de la non coloration par le nitrate cobaltique, pour être sûr de l'absence d'un autre, on est directement amené à se tromper sur la nature des parties constituantes du mélange, ou à omettre quelques-unes d'entre elles, tant parce que les réactions ne sont pas toujours faciles à produire, que parce qu'elles peuvent être modifiées par des circonstances accidentelles.

Enfin, l'expérience m'ayant appris que beaucoup de commençants, jugeant que les recherches spéciales suffisaient à l'examen d'une substance, et que dans le but de gagner du temps, ou de s'éviter de la peine, ils laissaient de côté toute épreuve préliminaire, il me suffira, pour prouver tout ce que cette manière de faire a d'inconsidéré, d'observer ici qu'en agissant ainsi, on peut passer des heures entières à la recherche de tous les acides organiques sans les trouver, et cela parce que le mélange n'en contenait point, ce qu'on aurait su si on n'avait pas rejeté l'épreuve préliminaire.

II. OBSERVATIONS SUR LA DISSOLUTION DES CORPS, AU § 109.

En considérant les caractères des groupes que nous avons établis au § 109, pour tous les corps, à l'exception des métaux,

en nous basant sur leur manière d'agir vis-à-vis de certains dissolvants, on pourrait en croire les limites plus nettement tranchées qu'elles ne le sont en effet. Le défaut de netteté que présente cette division vient des corps dits peu solubles; aussi est-ce à eux que sont dues beaucoup des erreurs faites par les commençants. Nous devons donc ajouter quelques mots sur cette division en général.

Le plus difficile est d'établir quels sont les corps solubles ou insolubles dans l'eau, parce que le nombre des corps insolubles dans ce liquide est très-grand, et qu'il y a entre eux et ceux qui s'y dissolvent un passage tout à fait insensible. On pourrait peut-être adopter comme limite le sulfate calcique, qui se dissout dans 464 parties d'eau, parce que la sensibilité des réactifs que nous possédons pour découvrir l'acide sulfurique et la chaux ne laissent rien à désirer, puisqu'on peut en déterminer avec précision les traces les plus faibles.

Lorsqu'on essaie si une liqueur aqueuse tient quelque chose en dissolution, en évaporant une goutte sur une feuille de platine, on obtient souvent une trace si faible, qu'on est dans le doute sur la conclusion à en tirer. Dans ce cas, on emploie 1^o le papier de tournesol, afin de déterminer quelle est la réaction offerte par la liqueur; 2^o le chlorure barytique, dont on met une goutte dans quelque peu de la liqueur; 3^o enfin le carbonate potassique, qu'on verse dans un autre essai. Si ces réactifs n'amènent aucun changement dans la solution, et que, de plus, elle soit neutre, il est inutile d'y chercher des bases ou des acides. On peut être persuadé que le corps qui donne naissance au léger résidu mis en évidence par l'évaporation, appartient aux corps insolubles dans l'eau, parmi lesquels il faut le ranger, puisque les acides et les bases qui ont le plus de tendance à produire des composés insolubles n'ont pas été décelés, dans cette liqueur, par les réactifs dont on s'est servi, malgré toute leur sensibilité pour ces corps-là.

Quand l'eau tient quelque chose en dissolution, l'élève fait toujours bien d'y chercher les acides et les bases séparément,

parce qu'il apprend plus facilement, de cette manière, à connaître la nature des combinaisons qui peuvent exister dans le mélange, et qu'il apprend ainsi à en tirer des conclusions beaucoup plus sûres. Ce sont deux avantages qui compensent bien largement ce qu'il y a souvent d'ennuyeux à chercher le même corps dans une solution aqueuse et dans une solution acide.

Les corps insolubles dans l'eau et solubles dans les acides chlorure hydrique et nitrique, sont, à peu d'exceptions près, les phosphates, arsénates, arsénites, borates, carbonates et oxalates terreux, et métalliques, ainsi que plusieurs tartrates, citrates, malates, benzoates et succinates, les oxydes et les sulfures des métaux lourds, l'alumine, la magnésie, ainsi que beaucoup d'iodures et de cyanures métalliques, etc. Presque toutes ces combinaisons sont décomposées, quand ce n'est pas par le chlorure hydrique étendu, du moins par celui qui est concentré; voyez, pour les exceptions, le § 430. On obtient alors des composés insolubles, si le mélange contient de l'oxyde argentique, ou peu solubles s'il contient de l'oxyde mercurieux ou de l'oxyde plombique. Cet inconvénient ne se présente pas lorsqu'on se sert d'acide nitrique, qui souvent opère la dissolution complète d'une substance qui ne se dissout que partiellement dans le chlorure hydrique. En échange, l'acide nitrique ne dissout pas les oxydes antimonique et stannique, et le suroxyde plombique, outre toutes les substances insolubles dans les acides simples, et il n'en dissout beaucoup d'autres que plus ou moins complètement. En conséquence, si le corps ne se dissout pas en entier dans l'acide nitrique (abstraction faite du soufre qui peut l'accompagner), la marche de l'analyse ramène à l'emploi de la solution dans le chlorure hydrique, afin, qu'au moins sous ce rapport-là, la troisième division des corps insolubles dans l'eau et les acides soit aussi nettement limitée que possible.

Il arrive souvent qu'en dissolvant, dans l'acide nitrique, des métaux ou leurs alliages, il s'en sépare, lorsqu'on les fait bouillir ensemble, un précipité blanc, quoiqu'ils ne contiennent pas d'étain, non plus que d'antimoine. Les commençants confondent

souvent ces précipités-là avec ceux que forment les oxydes que nous venons de nommer, bien que leur aspect soit tout différent. Ils sont dus à des nitrates qui, peu solubles dans l'acide nitrique, en présence duquel ils se trouvent, se dissolvent avec facilité dans l'eau. Avant donc de conclure, d'un précipité blanc insoluble, la présence de l'étain ou de l'antimoine, il faudra essayer s'il est insoluble dans l'eau.

III. OBSERVATIONS AUX RECHERCHES SPÉCIALES, DU § 110 AU § 132.

A. Coup d'œil général sur la marche de l'analyse et son explication.

a. Recherche des bases.

Dans le troisième chapitre de la première division, traitant de la manière d'agir des corps sur les réactifs, nous avons partagé les bases en six groupes, et nous avons indiqué, pour chacun d'eux, la manière dont on isole ou reconnaît les bases qui en font partie, lorsqu'on les trouve mélangées ensemble. Ces groupes sont, à peu de chose près, les mêmes que ceux que la marche de l'analyse nous amène à établir parmi les bases. C'est sur cette division en groupes, et sur la recherche des métaux faisant partie de chacun d'eux, qu'est basé le procédé analytique indiqué du § 117 au § 125, pour les mélanges dans lesquels on suppose la présence simultanée de toutes les bases. Nous n'avons donné, dans cet endroit, que le procédé tout pratique, et nous y sommes entrés dans des détails inutiles pour la conception du procédé purement théorique, dont nous allons donner ici la clef en expliquant sur quelles bases est fondée cette division en groupes. Quant à la reconnaissance spéciale des bases, nous renvoyons à ce qui en a été dit aux notes et observations relatives aux § 88 à 97.

Les principaux réactifs dont nous nous servons, en analyse, pour établir ces groupes généraux parmi les bases, sont : le *chlorure hydrique*, le *sulfure hydrique*, le *sulfure ammoniacal* et le *carbonate ammoniacal*. L'ordre dans lequel on les emploie

est le même que celui sous lequel nous les indiquons. Le rôle que joue le sulfure ammonique est double.

Admettons que nous ayons ensemble, dans une même liqueur, toutes les bases, de l'acide arsénieux, et enfin, du phosphate calcique (qui peut nous servir de type des sels terreux alcalins solubles dans les acides, et précipités sans altération de cette solution-là par les alcalis), par conséquent tous les corps dont nous nous sommes occupés pendant la recherche des bases.

Le chlore ne forme de composés insolubles qu'avec les oxydes argentique et mercureux ; le chlorure plombique est peu soluble dans l'eau. Le chlorure de mercure insoluble correspond au protoxyde de ce métal. Donc, si nous versons dans la liqueur du

1^o Chloride hydrique,

nous en précipiterons les oxydes des métaux de la première division du cinquième groupe; savoir : *les oxydes argentique et mercureux*. Quand la solution est concentrée, il peut s'en précipiter aussi, une partie du plomb, à l'état de chlorure. Mais ce dernier cas peut être négligé, parce que la liqueur retient toujours assez de *plomb* pour qu'on puisse l'y reconnaître avec facilité.

Le sulfide hydrique précipite, d'une solution contenant un acide minéral libre, la totalité des oxydes des cinquième et sixième groupes, parce que l'affinité de leurs radicaux métalliques, pour le soufre, jointe à celle de leur oxygène, pour l'hydrogène, est si puissante, qu'elle l'emporte sur l'affinité réunie, des mêmes métaux pour l'oxygène, et sur celle de leurs oxydes pour l'*acide fort*, en présence duquel ils se trouvent, même lorsqu'il y a un excès de ce dernier. Dans ces circonstances-là, aucune des autres bases n'est précipitée; en particulier, pas celles des premier, second et troisième groupes, parce qu'elles ne forment pas des sulfides insolubles dans l'eau, non plus que celles du quatrième groupe, parce que l'affinité de leurs radicaux métalliques, pour le soufre, jointe à celle de leur oxygène, pour l'hydrogène, n'est pas assez forte pour vaincre celle du métal,

pour l'oxygène, et celle de son oxyde, pour l'*acide fort en excès*, en présence duquel il se trouve.

Si donc, après avoir éloigné de la solution, par une addition de chlorure hydrique, les oxydes argentique et mercurieux, nous versons dans cette liqueur acide du

2^o *Sulfure hydrique,*

nous en précipiterons le reste des oxydes du cinquième groupe, ainsi que tous ceux du sixième, savoir : les *oxydes plombique, mercurique, cuivrique, bismuthique et cadmique*; ainsi que les *oxydes aurique, platinique, stanneux, stannique, antimonique*, et les *acides arsénieux et arsénique*. Tous les autres oxydes restent en dissolution, non altérés, ou bien à un degré inférieur d'oxydation, comme, par exemple, l'oxyde ferrique, l'acide chromique, etc.

Les sulfures correspondant aux oxydes du sixième groupe ont la propriété de s'unir aux sulfures métalliques électro-positifs (sulfures des alcalis), et de former avec eux des sulfosels solubles dans l'eau, propriétés que ne possèdent pas les sulfures correspondant aux oxydes du cinquième groupe. En conséquence, si on traite ensuite tous les métaux précipités par le sulfure hydrique, par

3^o *Les sulfures ammoniacal ou potassique,*

on n'attaque pas les sulfures mercurique, plombique, cuivrique, bismuthique et cadmique, tandis que ceux d'*or, de platine, d'antimoine, d'étain et d'arsenic*, s'unissent aux sulfures ammoniacal ou potassique, et restent en dissolution dans la liqueur, où il suffit de verser un acide pour les en précipiter non altérés, ou bien seulement, et c'est ce qui arrive au sulfure stanneux, à un degré supérieur de sulfuration, ce qui vient de ce qu'ils enlèvent du soufre au sulfure ammoniacal. Cet effet a lieu parce que l'acide détruit le sulfosel qui s'était formé. Alors la sulfobase, c'est-à-dire les sulfures ammoniacal ou potassique, se partage pour former, aux dépens des éléments de l'eau, qu'elle décompose, une base oxydée, qui est l'ammo-

niaque ou la potasse, d'une part, et de l'autre, du sulfide hydrique. La première s'unit à l'acide ajouté, et le second se dégage, tandis que le sulfure métallique électro-négatif, mis en liberté, se précipite. (Dans le cas où l'acide employé est un hydracide, cette action se passe autrement, son radical s'unit à l'ammonium et son hydrogène au soufre). En même temps il se sépare du soufre, dont le sulfure ammonique contient toujours un excès; c'est lui qui donne au sulfure métallique précipité une teinte toujours plus claire qu'elle ne l'est en réalité; aussi devra-t-on tenir compte de cette observation dans le cas qui nous occupe.

De tous les oxydes qui se trouvaient dans la solution, il n'y reste plus que les alcalis, les terres alcalines, l'alumine et l'oxyde chromique, parce que leurs sulfures sont solubles dans l'eau, ou que leurs sels ne sont pas altérés par le sulfide hydrique. Avec eux se trouvent encore les oxydes du quatrième groupe qui, par contre, auraient été précipités par le sulfide hydrique, si la présence d'un acide libre dans la liqueur ne s'y était opposée; car les sulfures qui leur correspondent sont insolubles dans l'eau. En conséquence, si nous faisons disparaître la cause qui les empêche d'être précipités, c'est-à-dire cet acide libre en rendant la solution alcaline, et que nous y fassions passer ensuite du sulfide hydrique, ou bien si nous y versons tout simplement du

4^o Sulfure ammonique,

qui réunit en lui les deux conditions de précipitation que nous venons d'exposer, nous précipiterons les sulfures correspondant aux oxydes du quatrième groupe; savoir : *les sulfures ferreux, manganoux, cobalteux, nickeleux et zincique*. Avec eux se précipitent encore *les oxydes aluminique et chromique*, ainsi que *le phosphate calcique*, parce que l'affinité de l'ammoniaque pour l'acide des sels aluminiques et chromiques, ainsi que pour celui qui tient en dissolution le phosphate calcique, amène une décomposition de l'eau, en suite de laquelle elle forme, avec le

sulfure ammonique de l'oxyde ammonique, qui s'unit à l'acide en présence duquel il se trouve, et du sulfide hydrique qui se dégage parce qu'il ne peut se combiner, ni aux oxydes précipités, ni au phosphate calcique. Voilà la cause pour laquelle ces deux oxydes et ce sel se précipitent dans ces conditions-là,

La solution ne contient donc plus maintenant que les terres alcalines et les alcalis. Comme les carbonates neutres des premières sont insolubles dans l'eau, et que ceux des seconds y sont, au contraire, très-solubles, si nous versons dans la liqueur du

5^o *Carbonate ammonique,*

et que nous faisons bouillir, afin de décomposer les carbonates acides qui peuvent s'être formés, nous devons précipiter toutes les terres alcalines. Ceci n'est vrai que pour *la baryte, la strontiane et la chaux*; mais non pas pour la magnésie, qui, ayant une grande tendance à former des combinaisons doubles avec les sels ammoniacaux, ne peut être précipitée que partiellement, et ne l'est pas du tout, si la liqueur renferme une quantité suffisante d'un sel ammoniacal quelconque. C'est pour faire disparaître cette incertitude, qu'avant de verser le carbonate ammonique dans la liqueur, on y ajoute du chlorure ammonique, afin d'empêcher totalement la précipitation de la magnésie.

Il ne reste donc plus dans la solution que la magnésie et les alcalis. Nous nous assurons de la présence de la première au moyen du phosphate sodique et d'un excès d'ammoniaque; mais pour la séparer nous nous y prenons d'une autre manière, afin de ne pas entraver l'analyse qui nous reste à faire, en y faisant entrer de l'acide phosphorique. Ce procédé de séparation est fondé sur l'insolubilité de la magnésie pure. On porte au rouge le mélange, afin d'en chasser les sels ammoniacaux, et on précipite la magnésie par la baryte; dans la liqueur se trouvent alors le sel barytique formé avec l'excès de baryte caustique ajouté et tous les alcalis. On précipite l'excès de baryte caustique et le sel barytique qui s'était formé, en versant dans la liqueur

du carbonate ammonique. Il ne reste plus alors en dissolution que les alcalis fixes et l'excès du sel ammonique dont on s'est servi. En portant au rouge le mélange, les alcalis fixes restent seuls. Il vaut mieux séparer la baryte de cette manière que par l'acide sulfurique, parce qu'alors les alcalis restent à l'état de chlorures, qui est la forme la plus appropriée à leur séparation, ainsi qu'à leur détermination.

On comprend que pour déceler l'ammoniaque il faut avoir recours à un nouvel essai.

b. Recherche des acides.

Avant que de commencer la recherche des acides et des corps électro-négatifs, il faut, afin de s'éviter des recherches inutiles, s'attacher à découvrir à l'avance ceux des acides qui peuvent exister dans le mélange, d'après les bases trouvées et la classe à laquelle appartient, par sa solubilité, le corps qu'on étudie. La table qui fait suite à l'appendice sera assez utile à l'élève pour cette étude.

Les réactifs généraux que nous employons à la recherche des acides sont, ainsi que nous l'avons dit ailleurs, pour les acides inorganiques, le *chlorure barytique* et le *nitrate argentique*, et pour les acides organiques, les *chlorures calcique* et *ferrique*. Avant tout, il faut s'assurer si le mélange ne contient que des acides organiques ou que des acides inorganiques, ou enfin, s'il est un mélange de tous les deux.

Pour la recherche des bases, les réactifs généraux nous servent à établir entre elles de véritables groupes, tandis que pour celle des acides, ils ne nous servent qu'à nous assurer de la présence ou de l'absence de chacun des différents acides qui font partie de chaque groupe.

Admettons, ainsi que nous venons de le faire pour les bases, que nous ayons dans la même solution tous les acides dont nous nous sommes occupés plus haut, et qu'ils soient unis à la soude.

La baryte forme avec les acides sulfurique, phosphorique, arsénieux, arsénique, carbonique, silicique, borique, chromique, oxalique, tartrique et citrique, des combinaisons inso-

lubles dans l'eau; mais qui, toutes, à l'exception du sulfate barytique, se dissolvent dans le chlorure hydrique. Si donc nous versons, dans quelque peu de la liqueur neutre, ou après l'avoir neutralisée, du

1^o *Chlorure barytique,*

et qu'il la précipite, nous apprenons aussitôt qu'elle contient au moins un des acides que nous venons d'énumérer. En versant sur le précipité formé du chlorure hydrique, nous y reconnaissons l'*acide sulfurique*, s'il ne s'y dissout pas, puisque le sulfate barytique présente seul ce caractère.

Lorsque cet acide fait partie du mélange, il n'y a plus qu'une partie des autres acides qu'on puisse y déceler avec précision par le chlorure barytique. Ceci vient de ce qu'en filtrant la solution chlorhydrique des autres précipités barytiques et en la saturant ensuite par l'ammoniaque, on ne peut plus alors en séparer, par exemple, les borate, citrate, tartrate, etc., barytiques, parce qu'ils sont solubles dans le sel ammoniacal, en présence duquel ils se trouvent. C'est pour cela que nous ne pouvons pas employer le chlorure barytique pour séparer tous les acides dont nous avons parlé; aussi n'est-il usité que pour isoler l'acide sulfurique. D'un autre côté cependant, il nous est fort utile; car lorsqu'il ne détermine pas de précipité dans une liqueur neutre ou alcaline, il y indique l'absence de tous les acides précités.

L'argent forme avec le chlore, le brome, l'iode et le cyanogène, l'oxyde argentique avec les acides phosphorique, arsénieux, arsénique, borique, chromique, silicique, oxalique, tartrique et citrique, des combinaisons insolubles dans l'eau. Elles sont toutes, sauf l'iodure argentique, solubles dans l'ammoniaque, et toutes, à l'exception des chlorure, bromure, iodure et cyanure argentiques, solubles dans l'acide nitrique. Si donc nous versons dans la liqueur qui, pour la raison énoncée plus haut, doit être tout à fait neutre, du

2^o *Nitrate argentique,*

nous apprendrons aussitôt s'il s'y trouve un de ces acides, et

cela, d'une manière tout à fait générale, au moins pour la plupart d'entre eux. On peut déjà reconnaître, avec assez de sûreté, les acides chromique, arsénique et autres, dont les sels argentiques sont colorés, à la couleur du précipité. En versant sur le précipité de l'acide nitrique, nous reconnaissons la présence des corps halogènes à ce que leurs sels argentiques ne s'y dissolvent pas, tandis que tous ceux dont l'acide est oxygéné s'y dissolvent.

On ne peut employer le nitrate argentique à isoler complètement tous les acides qui forment avec l'oxyde argentique des sels insolubles dans l'eau, pour la même raison que le chlorure barytique. Le sel ammoniacal qui se forme alors, et qui, plus haut, empêchait la précipitation de plusieurs des sels barytiques entrave encore ici la séparation par l'ammoniaque de plusieurs sels argentiques d'avec la liqueur acide qui les tient en dissolution. Voilà pourquoi le nitrate argentique, abstraction faite de l'utilité dont il nous est dans la séparation du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène, et pour déceler l'acide chromique et quelques autres, ne nous est réellement précieux, comme le chlorure barytique, que dans le cas où, ne précipitant pas les solutions neutres, il y décèle l'absence de tous les corps que nous venons d'examiner.

L'action de ces deux réactifs sur la solution à analyser indique, dès l'abord, si on doit faire tous les essais dont nous avons parlé, ou bien quels sont ceux qu'on peut omettre. Si, par exemple, on a obtenu un précipité par le chlorure barytique et point par le nitrate argentique, on en conclura, dans le cas où la liqueur ne contient pas des sels ammoniacaux, qu'il serait superflu d'y chercher les acides phosphorique, chromique, borique, silicique, arsénieux, arsénique, oxalique, tartrique et citrique. Il y aura de même aussi beaucoup de corps qu'on se dispensera de chercher dans le cas où on n'obtiendra de précipité que par le nitrate argentique, et point par le chlorure barytique. On voit par là combien de recherches spéciales ces simples considérations peuvent éviter.

Revenons maintenant au cas supposé de la présence de tous les acides dans la même liqueur, où nous avons déjà déterminé *le chlore, le brome, l'iode et le cyanogène* (corps dont nous avons indiqué les procédés de séparation dans les notes et observations au § 103), ainsi que *l'acide sulfurique*. Cette liqueur ayant été précipitée par les deux réactifs employés, elle peut donc contenir tous les acides indiqués comme capables d'être précipités par ces deux réactifs. La manière de les reconnaître étant basée sur des expériences spéciales pour chacun d'eux, nous ne la développerons pas de nouveau ici. C'est ce que nous ferons aussi pour les autres acides inorganiques, qui sont les acides chlorique et nitrique.

Parmi les acides organiques, les acides oxalique, tartrique et racémique sont précipités à froid de leur solution neutre par le chlorure calcique, même en présence du chlorure ammonique. Cette précipitation n'a lieu qu'après quelque temps, lorsque l'acide tartrique se trouve sous forme de tartrate ammonique; de même encore, en présence du sel ammoniac, le citrate calcique ne se précipite pas; cela n'arrive que lorsqu'on fait bouillir la solution, ou qu'on la mêle avec de l'alcool. Nous nous servons aussi de ce dernier moyen pour séparer le malate calcique de sa solution aqueuse. En versant donc dans la solution du

3^o Chlorure calcique

avec du chlorure ammonique, nous précipiterons *les acides oxalique, tartrique et racémique*, ainsi que *les sels calcaires de quelques acides inorganiques* qu'on n'a pas séparés; ainsi, par exemple, *du phosphate calcique*. On devra donc, pour isoler chacun des acides organiques précipités, employer des réactifs tels qu'on ne puisse les confondre avec les acides inorganiques qui peuvent se précipiter en même temps qu'eux.

C'est pourquoi nous avons choisi pour l'acide oxalique la solution de gypse avec addition d'acide acétique du § 101, c, 5. Pour déterminer les acides tartrique et racémique nous traiterons le précipité produit par le chlorure calcique par la lessive de potasse caustique, parce que dans ces conditions les sels

calcaires de ces deux acides sont les seuls qui s'y dissolvent à froid; tous les autres y sont insolubles.

Il ne se trouve plus dans la liqueur, parmi les acides organiques, que les acides citrique, malique, succinique, benzoïque, acétique et formique. On sépare *les acides citrique et malique* en prenant la liqueur séparée par le filtre d'avec les oxalate, tartrate, etc., calciques, qui contient encore un excès de chlorure calcique, et en y ajoutant de l'alcool. Avec les malate et citrate calciques il se précipite toujours du sulfate et du borate calcique, quand ces deux acides font partie du mélange. Il faudra donc bien se garder de les confondre avec les précipités dus aux acides citrique et malique. On évapore pour chasser l'alcool, et on ajoute :

4° *Du chlorure ferrique.*

On précipite alors les *acides succinique et benzoïque* unis à l'oxyde ferrique, tandis que les *acides acétique et formique* restent en dissolution. Comme nous avons rapporté plus haut les méthodes usitées pour subdiviser les groupes et les réactions à l'aide desquelles on reconnaît chacun des acides, nous n'y reviendrons pas ici.

B. *Remarques et additions à la marche de l'analyse.*

AU § 117.

On a dit, au commencement du § 117, qu'il fallait verser du chlorure hydrique dans les solutions aqueuses, neutres ou acides. On l'y verse goutte à goutte. Quand il n'y produit pas de précipité il suffit de quelques gouttes, puisqu'on ne veut par là qu'acidifier la liqueur afin d'empêcher que les métaux du groupe du fer ne soient précipités par le sulfure hydrique. S'il y en produit un, on pourrait, ainsi que cela a été proposé par d'autres, prendre un autre essai, et l'acidifier avec de l'acide nitrique. Abstraction faite de ce que l'acide nitrique peut aussi produire des précipités, comme, par exemple, dans une solu-

tion d'émétique, nous lui préférons encore le chlorure hydrique, et, par conséquent, la précipitation de tous les corps qu'il peut précipiter, pour trois raisons, 1^o parce que le sulfure hydrique précipite plus facilement les métaux d'une solution acidulée par le chlorure hydrique que par l'acide nitrique; 2^o parce que, dans le cas où la liqueur contenait des oxydes argentique, mercurieux ou plombique, l'analyse est de beaucoup facilitée lorsqu'on a précipité auparavant ces oxydes totalement, ou même seulement en partie sous forme de chlorures; et 3^o enfin, parce qu'il est impossible d'obtenir ces métaux sous une forme plus appropriée que celle de chlorure à les faire reconnaître dans un mélange où ils existent simultanément. De plus, en se servant du chlorure hydrique, on s'épargne la peine de chercher si l'oxyde de mercure qu'on a trouvé parmi les métaux du cinquième groupe est sous forme d'oxyde mercurieux ou mercurique. On ne peut faire un reproche à cette méthode de ce que le plomb se trouve alors, tant avec les chlorures métalliques que dans la solution acide précipitée par le sulfure hydrique, puisqu'on est libre de laisser de côté la recherche ultérieure du plomb lorsqu'on l'a trouvé dans le précipité produit par le chlorure hydrique.

Nous avons dit qu'avec les deux chlorures insolubles et avec le chlorure plombique qui est peu soluble, il peut se trouver encore un sel antimonique basique provenant, par exemple, de l'émétique ou d'une autre combinaison analogue. Comme les précipités de cette nature se dissolvent facilement dans un excès de chlorure hydrique, ils ne peuvent influencer en rien le reste de l'analyse. Il ne faut pas chauffer la liqueur dans laquelle on a versé un excès de chlorure hydrique, parce qu'on peut alors transformer en chlorure mercurique un peu du chlorure mercurieux qui s'est précipité.

Quand on lave avec de l'eau le précipité produit par le chlorure hydrique, il arrive, lorsqu'il contient du bismuth ou du chlorure antimonique, que l'eau qui en tombe dans la liqueur acide qui s'est d'abord écoulée la trouble, dans le cas où le chlorure hydrique qui s'y trouve n'est pas en quantité suffisante

pour empêcher la formation des sels basiques qui sont la cause de ce trouble. Dans tous les cas, qu'il y ait un trouble ou non, le procédé ultérieur d'analyse n'est changé en rien, puisque ces précipités, parvenus à un état de division aussi grand, sont aussi facilement transformés en sulfures par le sulfide hydrique que s'ils étaient en dissolution.

Lorsqu'on verse du chlorure hydrique dans une solution alcaline, il faut le faire, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'elle devienne fortement acide. Combinant ainsi à l'acide ajouté le corps auquel est due la réaction alcaline, on met en liberté les corps qui étaient combinés avec lui. Dans le cas où l'alcali est caustique il peut se précipiter alors, par exemple des oxydes zincique, aluminique ou tout autre, doué de propriétés semblables. Ces oxydes-là se redissolvent dans l'excès de chlorure hydrique ajouté. Quant au chlorure argentique, il ne se dissout pas, et le chlorure plombique ne se dissout qu'avec difficulté. Si la réaction alcaline venait d'un sulfosel métallique, on mettra en liberté, par le chlorure hydrique, le sulfure métallique électro-négatif, par exemple, du sulfure antimonique; tandis que le sulfure électro-positif, qui sera, par exemple, le sulfure sodique, se décomposant en présence du chlorure hydrique, produira avec lui du chlorure sodique et du sulfide hydrique. Si elle provient d'un carbonate, d'un cyanure ou d'un sulfure alcalin, il s'en dégagera de l'acide carbonique, du cyanide hydrique ou du sulfide hydrique. On doit donc bien observer ces diverses réactions, puisqu'elles ne donnent pas seulement à connaître la présence ou l'absence d'une seule substance, mais bien de groupes entiers de corps.

AU § 118.

Lorsqu'on traite une liqueur par un réactif, il se manifeste, en général, presque toujours deux cas généraux qui peuvent être accompagnés de plusieurs cas particuliers. Ainsi, par exemple, l'addition du sulfide hydrique peut produire : 1^o point de précipité; ou 2^o un précipité. Ce précipité peut être α , blanc,

b, jaune, *c*, orange, *d*, brun ou noir. Chacun de ces cas est une réponse différente à la question adressée par le réactif; et chacune d'elles a une autre valeur. En conséquence, un coup d'œil juste, une appréciation intelligente de chacun de ces caractères sont des conditions indispensables à leur interprétation. Chaque faute que l'on fait à cet égard induit en erreur.

Dans la marche de l'analyse, nous nous servons de la couleur des précipités comme d'un caractère de la plus haute importance. La même raison qui nous fait penser qu'un précipité de couleur foncée peut en masquer un autre de couleur plus claire, comme par exemple, que du sulfure mercurieux noir dérobe à nos regards du sulfide arsénieux jaune, doit nous rendre bien certains, en échange, qu'un précipité de couleur claire n'en peut pas cacher un autre de couleur foncée. On ne peut cependant pas appliquer toujours cette conclusion, en toute sécurité; vu que les couleurs ne sont pas toutes aussi tranchées que noir et blanc, mais qu'elles passent insensiblement de l'une à l'autre; comme du jaune à l'orange, par exemple. Lors donc que la couleur du précipité laisse dans le doute sur le numéro sous lequel on doit le ranger, ce qu'il y a de mieux à faire est de le regarder comme faisant partie du numéro auquel appartient la couleur la plus foncée de ce précipité, parce qu'alors on ne peut laisser échapper aucune de ses parties constituantes, ce qui n'arriverait pas si on l'avait rangé sous le numéro de la couleur la plus claire. En général, il faut toujours préférer la voie la plus sûre, lors même qu'elle est la plus longue.

Pour faire les analyses le plus rapidement possible, il faut s'habituer à en faire plusieurs à la fois; et ne pas, par exemple, rester sans rien faire, après avoir précipité une substance par le sulfide hydrique, jusqu'à ce que le précipité qu'il y a produit soit parfaitement lavé. Les premières gouttes qui s'en écoulent suffisent déjà pour essayer si elles contiennent un corps précipitable par le sulfure ammoniacal, ou, dans le cas négatif, par le phosphate sodique. Suivant les résultats obtenus, on pourra, pendant qu'on lave le précipité formé par le sulfide hydrique,

traiter aussitôt la liqueur qui s'en sépare par le sulfure ou par le carbonate ammonique. Ainsi, pendant qu'on fait digérer le premier de ces précipités avec le sulfure ammonique, on lave le second, et ainsi de suite. Une fois qu'on a pris l'habitude de distribuer son temps de cette manière, on peut, quoiqu'en travaillant aussi consciencieusement que possible, faire cependant, en une heure, deux fois autant d'ouvrage qu'un autre en deux.

Lorsqu'on n'a dans le mélange que des oxydes du sixième groupe tels, par exemple, que l'oxyde antimonique, avec des oxydes du quatrième, tels que ceux du fer, par exemple, on peut pour les isoler s'épargner le traitement de la solution acidulée par le sulfide hydrique, et verser directement un excès de sulfure ammonique dans la solution, après l'avoir auparavant neutralisée. On obtient alors le sulfure ferreux pur dans le précipité, tandis que le sulfure antimonique et autres restent en dissolution, d'où une addition d'acide les précipite à l'état de sulfure. En opérant ainsi on a l'avantage d'étendre moins la liqueur que lorsqu'on la précipite par la solution de sulfide hydrique; et d'achever plus promptement et plus commodément l'analyse que lorsqu'on y fait passer un courant de sulfide hydrique.

Enfin, nous rappellerons encore ici combien il arrive souvent que les élèves rendent leur travail fort difficile en se servant d'une solution de sulfide hydrique trop faible, gâtée, ou dont ils n'emploient pas une quantité suffisante. Supposons, par exemple, que nous ayons une solution très-acide, contenant du bismuth et du fer. Si on y verse seulement quelques gouttes de la solution de sulfide hydrique, on n'aura pas de précipité, la présence de ce grand excès d'acide rendant sa formation impossible. On en conclut que la solution ne contient pas de métal précipitable par le sulfide hydrique; et, passant au traitement par le sulfure ammonique, on obtient le sulfure bismuthique, avec le sulfure ferreux. Lorsqu'on traite ensuite ce précipité par le chlorure hydrique, il reste un précipité noir qui fait croire à la présence du cobalt et du nickel.

On comprend par là qu'aussitôt que l'élève s'est éloigné, de

cette manière, de la bonne voie, il lui est, pour ainsi dire, impossible d'y rentrer.

Dans toute la marche de l'analyse il n'y a peut-être pas de point plus important à observer que celui de l'état d'acidité de la solution. Avant tout, il faut donc se rappeler que le sulfide hydrique gazeux ou en solution ne précipite pas les liqueurs très-acides, si on n'a pas auparavant la précaution de les étendre d'eau.

AU § 119.

Lorsqu'on fait digérer avec le sulfure ammonique le précipité formé par le sulfide hydrique, il est de la plus haute importance de n'employer que la quantité justement nécessaire de sulfure ammonique. En général, il n'en faut que peu; on doit en prendre un peu plus lorsque le mélange contient du sulfure stanneux. D'habitude, les commençants en prennent une si grande quantité qu'ils obtiennent, par l'addition de l'acide, un précipité de soufre tellement considérable qu'il masque presque entièrement la couleur des sulfures métalliques électro-négatifs précipités en même temps que lui. Il n'est pas facile de reconnaître et d'isoler l'antimoine, l'étain et l'arsenic, quand ils ont été précipités, tous ensemble, à l'état de sulfures. Les praticiens exercés reconnaissent bien vite au chalumeau ces trois corps dans un mélange; mais cela ne réussit pas toujours aux commençants. De toutes les méthodes proposées pour la séparation de ces métaux, l'expérience nous a appris que celle que nous avons indiquée au § 119 est, de beaucoup, la plus sûre.

Quand on mêle le sulfide arsénieux et les sulfures antimonique et stannique avec un excès de salpêtre et de carbonate sodique, puis qu'on les fait détoner ensemble, les métaux et le soufre s'oxydent aux dépens de l'oxygène, de l'acide nitrique, en sorte qu'on a dans la masse fondue de l'arséniate, de l'antimoniote, du sulfate et du stannate alcalins; plus l'excès de salpêtre et de soude. En traitant par l'eau cette masse fondue, on dissout le

sulfate et l'arséniate alcalins; l'antimoniate se décompose en un sel acide qui se précipite, et en une petite quantité d'antimoniate basique qui reste en dissolution. Une partie de l'oxyde stannique se dissout aussi dans le carbonate alcalin. Quand on se sert, pour le lavage, d'eau bouillante, la quantité d'acide antimonique et d'oxyde stannique qui reste en dissolution est sensible; tandis qu'en se servant d'eau froide, elle est presque insignifiante. C'est donc dans l'eau froide qu'il faut dissoudre la masse fondue. Lorsqu'on sature ensuite cette solution alcaline par l'acide nitrique, et qu'on la chauffe, on précipite les acides antimonique et stannique qui s'y étaient dissous. Comme ce précipité contient toujours de l'arsenic, on voit par là combien il est indispensable d'avoir dans la liqueur aussi peu que possible d'acides antimonique et stannique.

Il reste dans la liqueur neutralisée, ou faiblement acidulée par l'acide nitrique, après qu'on l'a filtrée pour la séparer d'avec le précipité formé, de l'arséniate et du sulfate potassiques. Il faut en précipiter, suivant le § 119, une partie par la solution d'argent et l'ammoniaque; une autre par la solution plombique. Comme pour rendre visible l'arséniate argentique la liqueur doit être tout à fait neutre, et que ce point de neutralité n'est pas toujours facile à atteindre, il faut, ainsi que nous l'avons dit plus haut, recouvrir d'une couche d'ammoniaque étendue d'eau la liqueur acide, après qu'on y a versé la solution argentique. De cette manière on réussit à mettre facilement en évidence les plus petites quantités d'arsenic.

Par la précipitation de la liqueur au moyen de l'acétate plombique on obtient un mélange de sulfate et d'arséniate plombiques. La présence du premier rend le précipité plus volumineux, fait qu'il se réunit plus promptement; et qu'on peut, en conséquence, l'essayer plus tôt au chalumeau. Il a de plus l'avantage que, rendant le grain de plomb arsénifère un peu plus volumineux, on peut en dégager, pendant longtemps et à plusieurs reprises, l'odeur de l'arsenic. Toute certaine que devienne la présence de l'arsenic, après la réussite de toutes

ces différentes opérations, il faut cependant toujours en venir, ainsi que nous l'avons déjà dit ailleurs, à le produire et à l'isoler à l'état métallique.

Quand on n'a pas lavé avec le plus grand soin le précipité provenant du traitement par l'eau de la masse qu'on a fait detoner, afin d'enlever tout le salpêtre qu'elle peut contenir avant que d'en déterminer l'étain et l'antimoine, il arrive qu'en la faisant fondre avec le cyanure potassique, on a des explosions (§ 104, a, 4), qui non-seulement exposent à perdre l'essai, mais peuvent aussi blesser l'opérateur.

AT § 120.

Quand on fait bouillir avec l'acide nitrique les sulfures des métaux de la seconde section du cinquième groupe, le plomb, le bismuth, le cuivre et le cadmium s'oxydent aux dépens de l'acide nitrique, qui se décompose en oxyde nitrique et en oxygène; du soufre se sépare et les oxydes se combinent à une partie de l'acide nitrique pour former des nitrates solubles. Le sulfure mercurieux n'est jamais décomposé par l'acide nitrique que lorsque, par suite d'un lavage incomplet, un composé du chlore lui est resté uni. L'ammoniaque décompose tous les nitrates dissous. Quand on l'emploie en excès elle n'attaque pas les oxydes plombique et bismuthique, mais elle dissout les oxydes cuivrique et cadmique. Ce réactif, outre donc qu'il sert à déceler en général la présence des oxydes plombique et bismuthique, peut aussi être employé à les isoler. En même temps il fait aussi connaître l'existence de l'oxyde cuivrique, parce qu'en produisant le nitrate cupric-ammonique il colore la solution en bleu. On a suffisamment développé, à la page 120, les bases sur lesquelles reposent la différenciation et l'isolement des quatre métaux qui nous occupent. Nous remarquerons encore que la détermination du bismuth est toujours fautive pour peu que l'excès d'acide existant dans la liqueur ne soit pas aussi petit que possible. Pour atteindre facilement ce point-là, il faut faire usage de la méthode

du § 120. Dans le cas où on n'évapore pas complètement à sec, il reste souvent tant d'acide qu'il est impossible d'arriver à la formation d'un sel basique.

Outre les procédés indiqués à la page 120 et au § 120 pour la séparation du cadmium, du plomb, du cuivre et du bismuth, nous en donnerons ici encore un autre qui mène, avec certitude, au but.

On verse, dans la solution nitrique, du carbonate potassique tant qu'il y détermine un précipité; alors on ajoute un excès de cyanure potassique et on chauffe. De cette manière on précipite tout le plomb et le bismuth sous forme de carbonate, tandis que le cuivre et le cadmium se dissolvent sous forme de cyanures doubles cuprico et cadmico-potassique. On sépare facilement les premiers l'un de l'autre, à l'aide de l'acide sulfurique et on isole les seconds en versant dans la solution de leurs sels à base de cyanure potassique un excès de sulfure hydrique, en chauffant et en ajoutant encore un peu de cyanure potassique pour redissoudre le sulfure cuivrique qui peut s'être produit. S'il se forme dans la solution un précipité jaune insoluble de sulfure cadmique, on en conclut la présence du cadmium. En versant dans la liqueur filtrée du chlorure hydrique, on en précipite le sulfure cuivrique.

On reconnaît déjà la présence du mercure à ce qu'en chauffant les sulfures métalliques avec l'acide nitrique on obtient un précipité noir qui ne s'y dissout pas. Il ne faut cependant pas attacher trop d'importance à ce caractère, parce que souvent le soufre qui se sépare en même temps que lui peut cacher et envelopper d'autres sulfures métalliques noirs, de manière à en prendre la teinte, et que le sulfure mercurieux pouvant, dans certaines conditions, perdre sa couleur noire, on pourrait le confondre avec le sulfate de plomb provenant souvent de l'oxydation du sulfure plombique ou avec l'oxyde stannique provenant de l'action de l'acide nitrique sur le sulfure stannique qu'on peut n'avoir pas enlevé en totalité par le sulfure ammoniac. Pour toutes ces raisons il est nécessaire de faire l'analyse scrupuleuse.

puleuse de ce résidu lorsqu'il n'est pas uniquement formé de soufre jaune, et nageant presque en totalité à la surface de la liqueur. L'épreuve avec le cuivre décapé est aussi prompte que commode. Nous ferons remarquer cependant que ce procédé offre beaucoup plus de chances d'erreur que l'emploi du chlorure stanneux. Il faut faire grande attention à ce que ce dernier ne soit pas décomposé; c'est pour l'éviter que la solution dans laquelle on le verse ne doit plus contenir trace d'acide nitrique.

Quand, en procédant d'après la méthode que nous avons indiquée, on a séparé d'abord l'oxyde mercurieux par le chlorure hydrique, et qu'on obtient ensuite, par le sulfure hydrique, un précipité de sulfure de mercure, celui-ci est du sulfure mercurique qui correspond à l'oxyde ou au chlorure mercurique qui se trouvait dans la liqueur. Si on n'avait affaire qu'à une solution purement aqueuse ou à une solution chlorhydrique très-étendue, il devait exister sous cette forme dans la substance primitive, tandis que, si la solution est nitrique, il peut s'y être trouvé sous forme de protoxyde.

AU § 121.

Le précipité obtenu par le sulfure ammonique, d'après le § 121, peut être formé, ainsi que nous l'avons dit à la page 285, de sulfures métalliques, de terres alcalines ou de leurs phosphates, de phosphate aluminique et d'oxalates calcique, barytique et strontique. Les borates des terres alcalines et l'oxalate magnésique seraient précipités avec eux si le chlorure ammonique qui se forme dans la solution ou qu'on y ajoute ne s'y opposait. Il est tout à fait indifférent, pour le résultat final de l'opération, que l'ammoniaque seule produise ou non un précipité dans cette liqueur, puisque les hydrates d'oxyde ferrique et autres, lorsqu'ils sont récemment précipités, sont facilement décomposés par le sulfure ammonique. De même aussi il est tout à fait impossible de tirer de ce caractère une conclusion certaine sur la présence ou l'absence de certains métaux ou de certaines combinaisons. En dissolvant ce précipité dans le chlorure hydrique ou l'eau régale, on change les sulfures métalliques

et les hydrates d'oxydes en chlorures solubles, tandis que les phosphates et les oxalates se dissolvent sans se décomposer. Quand on verse dans cette solution acide de l'ammoniaque, on en précipite les derniers, et avec eux l'alumine, ainsi que les oxydes chromique et ferrique, parce qu'ils ne forment pas, comme les oxydes manganoux, nickeleux, cobalteux et zincique, avec les sels ammoniacaux, des sels doubles solubles. On peut se servir de cette précipitation par l'ammoniaque en présence du chlorure ammonique pour découvrir et séparer tous les corps que nous venons de nommer. C'est la base sur laquelle on appuie généralement la découverte spéciale de chacun d'eux; c'est aussi celle que j'avais choisie dans mes précédentes éditions pour y parvenir. Dès lors je l'ai abandonnée, parce qu'elle laisse inaperçus le zinc, le cobalt, le nickel et le manganèse, lorsqu'ils n'existent qu'en fort petite quantité, parce qu'étant d'habitude dans les mélanges en quantité fort peu considérable relativement à leurs autres parties constituantes, il arrive souvent qu'ils se précipitent en entier avec les oxydes ferrique, aluminique et autres.

Au § 121 nous avons distingué deux cas : la conclusion fournie par le premier est tirée de la couleur blanche du précipité formé; il est inutile d'observer qu'elle peut être masquée par le second, dont le caractère distinctif est d'être de couleur foncée. Nous avons partagé le premier cas en deux sous-divisions, *a* et *b*, suivant qu'il contient ou non les phosphates des terres alcalines. La recherche de ces derniers se fait en général suivant le § 121, en versant dans leur solution, encore légèrement acide, du chlorure ferrique, du chlorure calcique et de l'acétate potassique. On voit qu'on a réuni ici les deux épreuves spéciales à faire pour découvrir les acides phosphorique et oxalique qui peuvent s'y trouver ensemble. Nous savons déjà comment on s'y prend pour trouver l'acide phosphorique (§ 101, *a*). On découvre l'acide oxalique en versant dans la solution chlorhydrique de l'oxalate calcique, de l'acétate potassique; il se forme alors du chlorure potassique, et de l'acide acétique est

mis en liberté; mais comme ce dernier est incapable de dissoudre l'oxalate calcique, ce sel se précipite.

Le procédé décrit au cas *a* pour la découverte de chacun des métaux des troisième et quatrième groupes est des plus simples. Il se base d'abord sur la séparation des oxydes solubles dans la lessive bouillante de potasse caustique (oxydes aluminique et zincique) d'avec ceux qui ne s'y dissolvent pas : oxydes de fer, de manganèse, de nickel, de cobalt et de chrome. La détermination de chacun de ces derniers repose sur des épreuves isolées qu'il est facile de s'expliquer d'après ce qui a été dit aux § 90 et 91.

Dans le cas *b* on admet que ces déterminations spéciales sont rendues incertaines par la présence des phosphates et des oxalates des terres alcalines. C'est pourquoi on y prescrit de secouer d'abord la liqueur avec du carbonate calcique qui enlève l'acide libre qui tient en dissolution les phosphates et les oxalates des terres alcalines qu'il précipite. On précipite en même temps l'oxyde ferrique qui peut se trouver dans la solution, parce qu'il est insoluble dans une liqueur tout à fait neutre. Il est facile de voir combien ce procédé est utile pour éloigner l'oxyde ferrique d'une liqueur dans laquelle il se trouve en quantité suffisante pour faire craindre qu'il rende peu certaine la recherche du manganèse, du nickel et du cobalt.

Quant à la manière de déceler l'acide oxalique décrite au § 121, 2, *b*, *a*, et qui n'a pas encore été expliquée, elle se base sur ce que, lorsque l'acide oxalique C_2O_3 se trouve en présence du suroxyde manganique MnO_2 et de l'acide sulfurique libre, il se forme du sulfate manganeux, tandis que l'équivalent d'oxygène qui se dégage alors du suroxyde se porte sur l'acide oxalique en présence duquel il se trouve, et avec lequel il forme deux équivalents d'acide carbonique; car : $MnO_2 + SO_3 + C_2O_3 = MnO, SO_3 + 2(CO_2)$. C'est de la même manière que s'opère la décomposition de l'acide oxalique dont on a parlé au § 121, 2, *b*, α , β , et qu'on emploie lorsqu'on veut procéder à la recherche ultérieure de l'acide phosphorique.

AU § 130.

La troisième classe des corps ne possède pas, non plus, de limites nettement tracées, parce que la solubilité ou l'insolubilité de plusieurs des combinaisons qui en font partie, dépend de l'état de concentration, de l'acide employé, ainsi que de la durée de l'ébullition. Outre les corps peu solubles dont nous parlons, il y en a encore beaucoup d'autres, sulfures et iodures métalliques, qui, solubles seulement dans le chlorure hydrique concentré, ne s'y dissolvent cependant qu'à l'aide d'une chaleur longtemps soutenue. Il ne faut pas non plus conclure qu'une substance ne contient pas de chlorure mercurieux, parce qu'après une longue ébullition dans l'acide nitrique, elle s'y est dissoute tout entière; car nous avons déjà dit ailleurs que, sous l'influence d'un traitement semblable, le chlorure mercurieux se change en nitrate et en chlorure mercuriques.

Les chlorures des métaux de la troisième classe, entre autres ceux d'argent, de mercure et de plomb, peuvent avoir existé dans la liqueur primitive, sous cette forme-là, ou s'y être formés seulement, lors de son traitement par le chlorure hydrique. On a déjà reconnu la présence du chlorure plombique, lors de l'examen de la solution aqueuse; on s'assure, comme nous allons le dire, que les deux autres ont dès le commencement existé sous la forme de chlorures. On épuise la substance insoluble dans l'eau par l'acide nitrique étendu. On dissout, de cette manière, tous les sels mercurieux et argentique, sauf les chlorures en question et l'iodure argentique qui y sont insolubles. On les sépare à l'aide de l'ammoniaque qui permet de reconnaître à l'instant le chlorure mercurieux.

On peut décomposer aussi, par la voie humide, les sulfates des terres alcalines, en les faisant bouillir pendant longtemps, avec une solution de carbonate potassique. Quoi qu'il en soit, la fusion avec le carbonate sodico-potassique donne des résultats beaucoup plus sûrs; de plus, quand on n'opère que sur de

petites quantités, elle est aussi beaucoup plus expéditive. Cette méthode offre encore l'avantage de signaler avec précision la présence de l'acide silicique.

Les carbonates alcalins décomposent les sulfates terreux en sulfates alcalins et carbonates terreux. Quand on ne lave pas avec le plus grand soin le précipité obtenu de cette manière, avant de le dissoudre dans le chlorure hydrique, il se forme de nouveau par l'action du sulfate alcalin qu'on n'a pas enlevé des sulfates terreux, qui en empêchent l'analyse, en tout ou en partie, par exemple, en précipitant de nouveau toute la baryte qui s'était dissoute.

On s'occupe aussi du carbone dans la troisième classe, parce que, s'offrant quelquefois dans les recherches, il présente de grandes difficultés à l'élève qui ne s'attend pas à l'y rencontrer. On reconnaît le graphyte parmi toutes les autres espèces de charbons, à ce qu'il ne brûle pas dans la cuillère de fer, et qu'il ne brûle que très-difficilement au chalumeau. Sa présence est indiquée aussi par le fer avec lequel il est presque toujours mélangé.

AU § 131.

L'analyse des composés du cyanogène n'est pas toujours également facile; et ce qu'il y a souvent de plus difficile, est de trouver que c'est à l'un d'eux qu'on a affaire. Cependant, si on observe ce qui se passe lorsqu'on fait rougir la substance (§ 108, A. I., 2, f.); et si, en la faisant bouillir avec du chlorure hydrique, il se développe une odeur de cyanure hydrique (§ 109, A. 2.), on ne peut généralement pas douter longtemps de la présence d'une combinaison du cyanogène.

Il faut, avant tout, bien se rappeler que les combinaisons insolubles du cyanogène, employées en pharmacie ou dans les arts, appartiennent à deux classes bien différentes; ce sont ou des *cyanures simples*, ou des *composés de métaux avec le ferrocyanogène*, ou un autre radical composé analogue.

Tous les cyanures simples sont décomposés, par l'ébullition,

avec le chlorure hydrique concentré, en chlorures métalliques et en cyanide hydrique. Leur analyse n'est donc pas difficile. Les combinaisons du ferro-cyanogène et des autres radicaux analogues auxquels se rapporte la marche indiquée au § 131, sont décomposées, par les acides, en produits si complexes qu'on n'en peut pas faire facilement l'analyse de cette manière.

Leur décomposition est beaucoup plus simple par la potasse, qui sépare, sous forme d'oxyde, le métal combiné avec le ferro-cyanogène ou tout autre radical de cette nature, en lui cédant son oxygène et s'unissant elle-même, sous forme de potassium, avec le radical composé pour former avec lui une combinaison soluble telle que le cyano-ferrite potassique et autres. Mais il y a plusieurs oxydes solubles dans un excès de potasse ; tels sont les oxydes plombique, zincique et beaucoup d'autres. C'est pour cela qu'en faisant bouillir, par exemple, le cyano-ferrite zincico-potassique avec de la potasse caustique, il s'y dissout tout entier ; la liqueur contient alors du cyano-ferrite potassique et de l'oxyde zincique. Si l'on versait un acide dans ce mélange, on obtiendrait de nouveau le précipité primitif de cyano-ferrite zincico-potassique, et on reviendrait donc au point d'où l'on est parti. Afin de parer à cet inconvénient, on fait passer dans la liqueur un courant de sulfide hydrique, qui change en sulfures tous les métaux lourds que la potasse a dissous à l'état d'oxydes. Ceux qui sont insolubles dans la potasse, comme les sulfures plombique, zincique, etc., se séparent des sulfures métalliques solubles dans la potasse, tels que les sulfures stannique, antimonique et autres qui ne se précipitent que sous l'influence des acides.

Après avoir séparé, par filtration, de la liqueur les oxydes ou les sulfures métalliques, elle retient le cyanogène, mais sous forme de cyano-ferrite, etc., potassique, dans le cas où on aurait affaire aux combinaisons d'un de ces radicaux cyanurés complexes. On sépare le cyanogène de la plupart d'entre eux tels que les cyano-ferrite, cyano-ferrate, cyano-chromate, cyano-manganite potassiques, en partie du moins, sous forme de

cyanide hydrique, en faisant bouillir leur solution avec de l'acide sulfurique; il est alors facile de s'apercevoir de la présence du cyanogène.

Quant au cyano-cobaltate potassique, comme il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique, on ne peut y découvrir directement, de cette manière, la présence du cyanogène.

Toutes les combinaisons dont nous nous occupons ici, voire même le cyano-cobaltate potassique, se détruisent lorsqu'on les fond avec du salpêtre. Si, avant de les soumettre à ce traitement, on ne prend pas la précaution de les faire bouillir et de les évaporer à sec avec un excès d'acide nitrique, il en résulte facilement des explosions.

Quoi qu'il en soit, toutes ces opérations devront toujours être conduites avec prudence.

Lorsqu'on ne veut déterminer que les bases des combinaisons cyanurées simples ou composées, il suffit presque toujours de chauffer au rouge le corps seul, ou mieux de le fondre avec du carbonate sodico-potassique; on obtient de cette manière les métaux libres ou combinés au carbone. Dans le cas où on les a fondus avec des carbonates alcalins, il reste dans les scories du cyanure potassique, lorsqu'il n'a pas été transformé en cyanate de la même base, par la présence d'oxydes réductibles (*voyez* § 103, *d*, 2).

APPENDICE.

I.

ACTION DES RÉACTIFS SUR LES ALCALOÏDES ET MARCHÉ SYSTÉMATIQUE A SUIVRE POUR LES RECONNAÎTRE.

§ 134.

La plupart des alcaloïdes sont beaucoup plus difficiles à reconnaître et à isoler que les bases inorganiques. Cette difficulté vient de plusieurs causes que nous allons passer successivement en revue.

D'abord, il n'y a presque pas une seule des combinaisons formées par les alcaloïdes avec d'autres corps qui soit tout à fait insoluble ou douée de couleurs ou d'autres propriétés bien nettement tranchées. Cependant, on doit avouer que la cause essentielle des difficultés que présente l'étude des alcaloïdes vient de ce qu'on ne les connaît pas assez, tant eux-mêmes que leurs sels et les produits de leur décomposition. Voilà pourquoi nous ne connaissons que les caractères extérieurs des réactions offertes par les alcaloïdes, et non pas leurs causes. Il nous est donc impossible de savoir quelles sont la plupart des conditions capables d'influencer et de changer les réactions des alcaloïdes.

La chimie des bases organiques est si peu développée que, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible d'offrir un tableau *absolument vrai* des réactions que présentent les plus importants des alcaloïdes; non plus que de donner une marche *absolument sûre* pour les isoler, ou même pour les déceler dans un mélange où ils se trouvent tous ensemble. Une foule de recherches qui nous sont propres et qui ont été entreprises dans le but de combler l'une et l'autre de ces

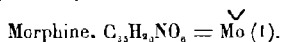
lacunes, nous permettent cependant d'exposer ici les résultats auxquels elles nous ont amené. Ces travaux ne sont point complets ; aussi n'est-ce qu'à titre d'essai que nous les offrons aux chimistes, et surtout aux pharmaciens, pour lesquels l'étude approfondie des alcaloïdes est d'une si haute importance.

Pour diviser les alcaloïdes en groupes, nous n'avons point tenu compte des plantes dont ils proviennent, non plus que de leur composition. En échange, nous leur avons appliqué les mêmes principes qui nous ont servi à diviser les bases inorganiques, c'est-à-dire que nous avons choisi dans ce but l'action des alcaloïdes sur différents *réactifs très-usités*. Toutes les réactions dont nous allons parler ayant été répétées par nous de toutes les manières possibles, on peut les considérer comme bien sûres.

PREMIER GROUPE.

§ 135.

Alcaloïdes dont les solutions salines sont précipitées par la potasse, et qui se redissolvent très-facilement dans un excès du précipitant. A ce groupe n'appartient que la



1° Cet alcaloïde s'offre ordinairement à nous sous forme de brillantes colonnes quadrilatères, ou bien aussi, lorsqu'on l'a obtenu par précipitation, sous forme de poudre blanche composée de flocons cristallins. Sa saveur est légèrement amère. Elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. L'alcool froid en dissout $\frac{1}{10}$ de son poids et l'alcool bouillant de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$. Les solutions de morphine dans l'alcool et dans l'eau chaude présentent une réaction alcaline assez prononcée. La morphine est insoluble dans l'éther.

(1) Nous avons adopté comme symbole des bases organiques le signe \vee plutôt que la croix en usage, parce que M. Berzelius l'a déjà donné comme symbole du tellure.

2° La morphine neutralise complètement les acides, et forme avec eux des sels. La plupart des sels morphiques sont cristallisables, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et doués d'un goût amer très-désagréable.

3° *La potasse et l'ammoniaque* précipitent la morphine des solutions de ses sels sous forme de poudre blanche et cristalline. On facilite cette précipitation en remuant la liqueur, et en frottant avec une baguette de verre les parois intérieures du vase sous la liqueur. Ce précipité se redissout avec la plus grande facilité dans un excès de potasse; et, moins facilement, dans un excès d'ammoniaque. Il se dissout aussi dans les chlorure et carbonate ammoniques, mais dans ce dernier avec assez de peine.

4° *Les carbonates potassique et sodique* produisent le même précipité que la potasse et l'ammoniaque; mais il est insoluble dans un excès du précipitant. C'est pour cela que si on verse un bicarbonate alcalin fixe, dans une solution de morphine dans la potasse, et qu'on fasse bouillir, on en précipite toute la morphine sous forme de poudre cristalline.

5° *Les bicarbonates potassique et sodique* précipitent, au bout de peu d'instants, de la solution des sels morphiques neutres toute la morphine en poudre cristalline. Ce précipité est insoluble dans un excès du précipitant. Ces bicarbonates ne précipitent pas à froid les solutions des sels morphiques auxquelles on a ajouté auparavant un acide en léger excès.

6° Lorsqu'on verse de l'*acide nitrique concentré* sur de la morphine, ou sur un de ses sels, solide ou en solution concentrée, il les dissout en se colorant en jaune rougeâtre ou en rouge. Cet acide, qui n'altère pas à froid les solutions étendues de morphine, les colore en jaune lorsqu'on les chauffe.

7° *Le chlorure ferrique neutre* teint les solutions neutres des sels morphiques en beau bleu foncé. Une addition d'acide fait disparaître cette coloration. Cette action du chlorure ferrique n'est plus aussi saillante quand les solutions morphiques contiennent des matières extractives, animales ou végétales.

8° Lorsqu'on verse de l'*acide iodique* dans les solutions morphiques, il s'en sépare de l'iode. Quand la solution est aqueuse et concentrée, ce corps s'en précipite en poudre brun rougeâtre; et, quand elle est alcaline, il ne fait que lui communiquer une teinte brune ou jaune brun. Si on met dans la liqueur de l'empois d'amidon, avant d'y verser l'acide iodique ou après, cette action devient beaucoup plus facile à saisir parce que l'amidon se colore en bleu, lors même que la solution est assez étendue pour que la coloration brune, due à la précipitation de l'iode, ne soit plus visible.

9° Le *chloride aurique* produit dans les solutions concentrées des sels morphiques un précipité floconneux brun jaunâtre ou grisâtre, qui se dissout dans un excès du sel morphique, ainsi que dans le chlorure hydrique, en produisant, avec l'un et l'autre, une liqueur verte. Ce réactif ne fait que colorer en vert les solutions très-étendues. Quoiqu'il en soit, la solution ne tarde pas à se colorer en jaune, et à laisser déposer une poudre jaune brun, qui est de l'or métallique.

SECOND GROUPE.

§ 136.

Alcoïdes précipitables de leurs solutions salines par la potasse, et qui ne se dissolvent pas dans un excès du précipitant. Ils sont aussi précipités, même de leurs solutions acides, par les bicarbonates potassique ou sodique. Narcotine, quinine et cinchonine.



1° Cet alcoïde est d'habitude sous forme de colonnes droites, à base rhombe; elles sont incolores et brillantes. La narcotine se présente sous forme de poudre blanche, légère et cristalline lorsqu'on l'a préparée en la précipitant par les alcalis. Elle est insoluble dans l'eau, et peu soluble à froid dans l'alcool et l'éther qui en dissolvent davantage à chaud. La narcotine solide est insipide, tandis que ses solutions éthérée et alcoolique

sont fort amères. Elle n'a pas d'action sur les couleurs végétales.

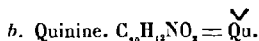
2° La narcotine se dissout facilement *dans les acides*, avec lesquels elle forme des sels qui ont toujours une réaction acide. Ceux de ces sels qui sont à acide faible se décomposent lorsqu'on les étend de beaucoup d'eau, et ceux dont l'acide est volatil lorsqu'on les évapore. La plupart d'entre eux sont incristallisables et solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

3° *Les alcalis caustiques, carbonatés et bicarbonatés* précipitent la narcotine des solutions de ses sels sous forme de poudre blanche qui, vue au microscope, avec un grossissement de 100, paraît composée tout entière d'aiguilles entrelacées. Ce précipité est insoluble dans un excès du précipitant.

4° *L'acide nitrique concentré* dissout la narcotine avec laquelle il forme une solution incolore, qui devient d'un beau jaune lorsqu'on la chauffe.

5° *L'acide sulfurique concentré* dissout la narcotine, en formant avec elle une solution jaune qui passe au brun lorsqu'on la chauffe. Quand on se sert pour cela d'acide sulfurique concentré, auquel on a ajouté un peu d'acide nitrique, la narcotine, en s'y dissolvant, le colore en rouge de sang très-foncé.

6° On dissout la narcotine, ou un de ses sels, dans un excès *d'acide sulfurique étendu d'eau*, auquel on ajoute un peu de *suroxyde manganique* en poudre fine; puis on fait bouillir ce mélange pendant quelques minutes, et on filtre. La liqueur ainsi obtenue ne laisse plus précipiter de narcotine lorsqu'on la traite par l'ammoniaque; parce que, sous l'influence du traitement que nous venons de décrire, toute la narcotine se change en acide opianique; en acide carbonique, et en cotarine, qui est une base soluble dans l'eau.



4° La quinine s'offre à nous sous forme d'aiguilles déliées, soyeuses et brillantes, souvent réunies entre elles en petites houppes; ou bien aussi comme une poudre blanche et légère

Elle est peu soluble dans l'eau froide, et un peu plus dans celle qui est chaude. Elle est très-soluble dans l'alcool chaud ou froid, et assez peu soluble dans l'éther. La saveur de la quinine est très-amère, et ses solutions sont alcalines.

2° La quinine neutralise tout à fait *les acides*. Ses sels sont presque tous cristallisables, très-solubles dans l'eau et l'alcool, et excessivement amers.

3° La potasse, l'ammoniaque et les carbonates alcalins simples précipitent des solutions des sels quinquiques, lorsqu'elles ne sont pas trop étendues, l'hydrate de cet alcaloïde. Ce précipité pulvérulent paraît, lorsqu'on le regarde au microscope immédiatement après sa précipitation, opaque et amorphe; puis, après quelques instants, il paraît composé en entier d'un laeis de petites aiguilles. Ce précipité, qui est presque insoluble dans un excès de potasse, l'est un peu moins dans un excès d'ammoniaque. Il n'est pas beaucoup plus soluble dans les carbonates alcalins fixes que dans l'eau pure.

4° Les bicarbonates potassique ou sodique précipitent aussi des sels quinquiques, tant acides que neutres, de l'hydrate de quinine en poudre blanche. Quand les solutions sont étendues, la quinine ne s'en sépare qu'après quelque temps en houppes formées d'aiguilles blanches et opaques. Ce précipité n'étant pas tout à fait insoluble dans un excès du précipitant, il est clair que sa séparation sera d'autant plus complète que l'excès du précipitant sera moins grand. En faisant bouillir assez longtemps ces solutions de quinine dans les bicarbonates alcalins, on en précipite cet alcaloïde.

5° L'acide nitrique concentré dissout la quinine avec laquelle il forme une solution incolore qui jaunit lorsqu'on la chauffe.

6° L'acide sulfurique concentré dissout la quinine et ses sels sans se colorer. En chauffant cette solution jusqu'à ce qu'elle commence à répandre des vapeurs, elle ne se colore pas immédiatement; ce n'est que plus tard qu'elle devient jaune et ensuite brune. L'acide sulfurique additionné d'acide nitrique dissout la quinine, en se colorant à peine en jaune très-clair.

c. Cinchonine. $C_{20}H_{12}NO = \overset{\vee}{\text{Ci}}$.

1^o La cinchonine s'offre à nous sous forme de prismes quadrilatères, limpides et brillants, ou d'aiguilles blanches et déliées, ou enfin de poudre blanche et légère, comme c'est le cas lorsqu'on l'a précipitée d'une solution concentrée. Insigne au premier moment, la cinchonine laisse bientôt dans la bouche une amertume analogue à celle de la quinine. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, et très-peu soluble dans l'eau chaude. La cinchonine est peu soluble dans l'alcool hydraté froid, qui en dissout un peu plus à chaud. Elle est, en échange, très-soluble dans l'alcool absolu. Les solutions alcooliques de cinchonine saturées à chaud abandonnent la plus grande partie de cet alcaloïde bien cristallisé lorsqu'elles se refroidissent. Ces solutions-là sont amères et alcalines.

2^o La cinchonine neutralise complètement *les acides*. Ses sels ont le goût amer de la quinine; ils sont presque tous cristallisables, et, en général, plus solubles dans l'eau et l'alcool que les combinaisons correspondantes de la quinine. Ils sont insolubles dans l'éther.

3^o Lorsqu'on *chauffe avec précaution* la cinchonine, elle fond d'abord; puis il s'en élève des vapeurs blanches qui s'attachent aux corps froids, comme l'acide benzoïque, sous forme de petites aiguilles brillantes ou de sublimé délicat. En même temps il s'en dégage une odeur aromatique toute spéciale. Quand on mêle un sel de cinchonine avec du sable, sur lequel on verse un peu d'acide phosphorique concentré, puis qu'on dessèche ce mélange et qu'on le chauffe ensuite avec précaution dans une petite capsule fermée par un verre de montre, il s'en dégage des vapeurs blanches qui viennent se sublimer contre le verre. Cet essai ne réussit pas toujours lorsqu'on le fait avec trop peu de substance, quoiqu'on puisse toujours et dans tous les cas saisir bien nettement l'odeur si remarquable qui accompagne cette réaction.

4° *La potasse, l'ammoniaque et les carbonates alcalins neutres* précipitent la cinchonine des solutions de ses sels sous forme de poudre blanche et légère, dans laquelle il est impossible de découvrir des traces bien nettes de cristaux, même avec un grossissement de 200 à 300. Ce précipité est insoluble dans un excès des précipitants.

5° *Les bicarbonates potassique et sodique* précipitent la cinchonine de ses solutions tant neutres qu'acides sous la forme indiquée au 4°. Ils ne la précipitent cependant pas d'une manière aussi complète que les carbonates simples. Les bicarbonates ne précipitent pas les solutions très-étendues, et la solution qui s'écoule des précipités fermés par eux dans les solutions concentrées se trouble lorsqu'on la fait bouillir pendant longtemps.

6° *L'acide sulfurique concentré* dissout la cinchonine et forme avec elle une solution incolore qui devient brune, puis noire, lorsqu'on la chauffe. L'acide sulfurique additionné d'acide nitrique la dissout aussi sans se colorer à froid ; mais, lorsqu'on chauffe cette solution, elle devient jaune, rouge brun, brune et enfin noire.

7° On peut faire bouillir, même pendant longtemps, la cinchonine, ou un de ses sels avec du suroxyde manganique, et de l'acide sulfurique étendu, sans qu'elle s'altère, puisqu'on peut toujours la précipiter intacte en versant des alcalis dans la solution séparée de ce mélange.

Conclusion et observations. — Les alcaloïdes qui font partie du second groupe sont aussi altérés et précipités par d'autres réactifs que ceux dont nous avons parlé. Si nous n'en avons pas fait mention, c'est parce que les caractères qu'ils fournissent ne sont pas plus propres à faire reconnaître les alcaloïdes de ce groupe, lorsqu'ils se trouvent tous ensemble dans un mélange, qu'à les séparer les uns d'avec les autres. Ainsi, par exemple, les solutions des sels des trois alcaloïdes de ce groupe

sont toutes précipitées en rouge brun par une solution étendue d'iode; en blanc jaunâtre par le chlorure platinique; en blanc par le chlorure mercurique; en jaune par le chlorure aurique; en blanc par le nitrate argentique, additionné d'assez d'ammoniaque pour qu'il ne soit plus acide; en blanc jaunâtre par l'infusion de noix de galle, etc.

Comme la quinine est soluble dans l'ammoniaque qui ne dissout ni la narcotine ni la cinchonine, on peut utiliser ce réactif pour isoler le premier de ces alcaloïdes, bien que de cette manière la séparation de la quinine ne soit jamais tout à fait complète. Lorsqu'ensuite on précipite à chaud cette solution ammoniacale par un acide, il est facile de reconnaître au microscope la quinine à la forme qu'elle affecte dans le précipité qui se forme alors.

Il est impossible de séparer la narcotine de la cinchonine, sans sacrifier l'un ou l'autre de ces alcaloïdes. Pour déceler la présence de la narcotine dans un mélange où elle se trouve avec la cinchonine, il faut le traiter par l'acide sulfurique concentré, additionné d'acide nitrique. On reconnaît facilement la cinchonine en présence de la narcotine, tant à sa réaction alcaline qu'à ce qu'elle n'est pas altérée lorsqu'on la fait bouillir avec du suroxyde manganique et de l'acide sulfurique étendu d'eau.

TROISIÈME GROUPE.

§ 137.

Alcaloïdes précipitables des solutions de leurs sels par la potasse, et qui ne se dissolvent pas en quantité appréciable dans un excès du précipitant. Ils ne sont pas précipités de leurs solutions acides par les bicarbonates des alcalis fixes. Strychnine, brucine et véralrine.



4° La strychnine existe sous forme d'octaèdres blancs et brillants, de prismes quadrilatères, ou de poudre blanche. Elle n'affecte cette dernière forme que lorsqu'on l'a préparée en préci-

pitant ou évaporant brusquement ses solutions. Sa saveur est d'une amertume insupportable. Elle est très-peu soluble dans l'eau chaude et presque insoluble dans l'eau froide. Elle est peu soluble dans l'alcool hydraté et insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

2° La strychnine neutralise complètement *les acides*. La plupart de ses sels sont cristallisables et solubles dans l'eau. Ils sont tous des poisons excessivement dangereux, et ont une saveur horriblement amère.

3° La *potasse et le carbonate potassique* produisent dans les solutions des sels de strychnine un précipité blanc de strychnine insoluble dans un excès du précipitant. Ce précipité, vu au microscope avec un grossissement de 400, paraît formé d'une multitude d'aiguilles entrelacées.

4° L'*ammoniaque* produit le même précipité que la potasse; mais, cette fois, il est soluble dans un excès du précipitant. Au bout d'un temps plus ou moins long, suivant que cette solution ammoniacale est plus ou moins étendue, la strychnine s'en sépare en cristaux aiguillés, visibles à l'œil nu.

5° Lorsqu'on verse du *bicarbonate sodique* dans la solution d'un sel neutre de strychnine, cet alcaloïde ne tarde pas à s'en séparer en petites aiguilles. La strychnine est insoluble dans un excès du précipitant. Si on verse dans cette solution une goutte d'acide, mais de manière à ce que la liqueur reste cependant alcaline, le précipité formé se dissout facilement dans l'acide carbonique, mis en liberté par cette petite addition d'acide. C'est pour cette raison que le bicarbonate sodique ne précipite pas les solutions acides des sels de strychnine. Cet alcaloïde se sépare de ces liqueurs-là, sous forme cristalline, après vingt-quatre heures, ou plus longtemps encore, à mesure que l'acide carbonique qui le tenait en dissolution se dégage. Quand on fait bouillir une solution de strychnine sursaturée de bicarbonate sodique, il s'y forme un précipité immédiatement, si elle est assez concentrée, et seulement lorsqu'elle est évaporée au point convenable, quand elle est très-étendue.

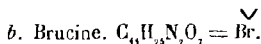
6° Lorsqu'on verse de l'*acide iodique* dans la solution d'un sel strychnique, il ne la précipite pas à froid. En chauffant la liqueur, on lui fait prendre une teinte *violette*, et, après un temps assez long, elle dépose un précipité noirâtre.

7° Le *sulfocyanure potassique* produit aussitôt dans les solutions suffisamment concentrées des sels de strychnine, et seulement après un certain temps, dans celles qui sont étendues, un précipité blanc, cristallin, peu soluble dans un excès du précipitant, et qui, vu au microscope, paraît composé de lames étroites et allongées en pointe.

8° On met dans un verre de montre une goutte d'*acide sulfurique concentré*, additionné d'un centième d'*acide nitrique*, et on y jette un peu de strychnine, ou d'un de ses sels qui s'y dissolvent sans présenter de réaction spéciale. Si alors on met dans cette solution un peu de *suroxyde plombique*, il y fait naître aussitôt une coloration bleue qui passe rapidement au violet, puis au vert.

9° Le *chlorure mercurique* produit dans les solutions des sels de strychnine un précipité blanc, qui se change bientôt en aiguilles groupées en étoiles qu'on voit avec la loupe. Ces cristaux se dissolvent quand on chauffe le mélange, et s'en séparent de nouveau lorsqu'il se refroidit.

10° La strychnine et ses sels se dissolvent dans l'*acide nitrique concentré* avec lequel ils forment une solution incolore à froid, et qui jaunit lorsqu'on la chauffe.



1° La brucine s'offre à nous sous forme de colonnes droites et transparentes, à base rhombe, ou d'aiguilles groupées en étoiles, ou enfin de poudre blanche, composée d'écaillés cristallines. Elle est très-peu soluble dans l'eau à froid, et un peu plus à chaud. Elle se dissout facilement dans l'alcool absolu et hydraté. Elle est insoluble dans l'éther. Sa saveur est très-amère.

2° La brucine neutralise complètement les *acides*. Les sels

bruciques sont très-solubles dans l'eau, et doués d'une saveur très-amère. Ils sont presque tous cristallisables.

3° *La potasse et le carbonate potassique* produisent un précipité blanc de brucine dans les solutions des sels de cet alcaloïde. Ce précipité est insoluble dans un excès du précipitant. Immédiatement après sa formation, ce précipité, vu au microscope, paraît composé de très-petits granules qui, plus tard, s'unissent brusquement entre eux pour former des aiguilles, qui se groupent toutes autour d'un centre commun. Il est facile de suivre, même à l'œil nu, ces singuliers changements dans ce précipité.

4° *L'ammoniaque* produit dans les sels bruciques un précipité blanchâtre, formé d'abord de petites gouttelettes d'huile, qui se changent peu à peu en petites aiguilles. Immédiatement après sa formation, ce précipité se dissout facilement dans un excès d'ammoniaque. Suivant que cette solution est plus ou moins concentrée, la brucine met moins ou plus de temps à s'en séparer, sous forme de petites aiguilles groupées autour d'un centre commun, et qui ne se redissolvent plus dans une nouvelle quantité d'ammoniaque.

5° Lorsqu'on verse du *bicarbonate sodique* dans la solution d'un sel brucique neutre, il ne tarde pas à en précipiter cet alcaloïde, sous forme d'aiguilles brillantes et satinées, groupées autour d'un centre commun. Ce précipité, qui est insoluble dans un excès du précipitant, se dissout en échange dans l'acide carbonique libre dans la liqueur : voir ce que nous avons dit à ce sujet pour la strychnine. Les solutions acides des sels bruciques ne sont pas précipitées par le bicarbonate sodique. Ce n'est qu'après longtemps, et à mesure que l'acide carbonique libre dans ces solutions s'en échappe, que la brucine s'en sépare en cristaux réguliers et assez grands.

6° En mettant de la brucine, ou un de ses sels dans de l'acide *nitrique concentré*, elle s'y dissout, en lui communiquant une teinte rouge vif qui passe ensuite au rouge orangé, et enfin au jaune lorsqu'on la chauffe. Si on ajoute à la liqueur au mo-

ment où on l'a chauffée assez pour qu'elle se colorât en jaune, du chlorure stanneux, ou du sulfure ammonique, cette teinte jaune clair passe au violet foncé.

7° *L'acide sulfurique concentré* dissout la brucine en se colorant en rose clair.

8° En versant de *l'acide iodique* dans la solution d'un sel brucique, il n'y produit pas à froid de changement appréciable; mais, en faisant bouillir la solution, on lui fait prendre une teinte rouge, violacée, sale.

9° *Le sulfocyanure potassique* produit immédiatement, dans les solutions concentrées des sels bruciques, et seulement après quelque temps lorsqu'elles sont étendues, un précipité en grains cristallins. On facilite leur formation en frottant avec une baguette de verre les parois du vase en contact avec la solution. Vus au microscope, ces cristaux ne paraissent pas avoir la même forme, quoiqu'ils soient tous pêle-mêle.

10° *Le chlorure mercurique* produit un précipité analogue, qui, vu au microscope, paraît composé d'une multitude de petits grains cristallins.

c. Véatrine (formule incertaine). = $\check{V}e$.

1° La véatrine est, en général, une poudre d'un blanc tout à fait pur, ou plus ou moins teinte de jaune ou de vert. Sa saveur est brûlante, âcre et non pas amère. Cet alcaloïde est un poison violent. Sa poussière, introduite dans le nez, excite des éternements si violents qu'ils peuvent devenir très-dangereux. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et soluble dans l'alcool. Lorsqu'on la chauffe, elle fond comme de la cire, déjà à 50°C., et elle se prend en une masse jaune et translucide en se refroidissant.

2° La véatrine sature complètement *les acides*. Parmi les sels véatriques, les uns cristallisent, tandis que les autres se changent en une masse d'aspect gommeux, lorsqu'on les évapore à sec. Ils sont solubles dans l'eau. Leur saveur est âcre et brûlante.

3° *La potasse, l'ammoniaque et les carbonates alcalins simples* produisent dans les solutions des sels vératriques un précipité blanc, floconneux, qui ne paraît pas cristallin lorsqu'on l'examine au microscope, immédiatement après sa formation. Au bout de quelques minutes, ce précipité change d'aspect si on le reporte alors sous le microscope; on y distingue çà et là des groupes de cristaux en petites colonnes. Ce précipité est insoluble dans un excès de potasse pure ou carbonatée. L'ammoniaque en dissout à froid quelque peu, qu'elle abandonne lorsqu'on la chauffe.

4° *Les bicarbonates potassique et sodique* ont sur la vératrine la même action que sur la strychnine et sur la brucine. Lorsqu'on fait bouillir une solution de vératrine dans ces sels, cet alcaloïde s'en sépare avec la plus grande facilité.

5° Lorsqu'on jette de la vératrine dans de *l'acide nitrique concentré*, elle se prend en petites masses d'aspect résineux, qui se dissolvent lentement dans cet acide, qu'elles colorent en jaune rougeâtre clair.

6° Lorsqu'on jette de la vératrine dans de *l'acide sulfurique concentré*, elle se prend aussi en grumeaux d'aspect résineux; et qui se dissolvent très-facilement dans l'acide, avec lequel ils forment une solution jaune clair, dont la teinte devient toujours plus foncée, et passe ensuite au jaune rougeâtre, au rouge de sang foncé, au rouge cramoisi, et enfin, après un certain temps, au violet.

7° Ce n'est que dans les solutions très-concentrées des sels vératriques que le *sulfocyanure potassique* produit un précipité. Ce précipité est en flocons d'aspect gélatineux.

Conclusion et observations. — Les alcaloïdes du troisième groupe sont aussi précipités par plusieurs réactifs autres que ceux que nous avons indiqués; ainsi, par exemple, par l'infusion de noix de galle, par le chlorure platinique, et plusieurs

autres encore; mais, ces réactions n'ont pas grand intérêt, au point de vue analytique, puisqu'elles sont communes à toutes les bases de ce groupe. On peut séparer la strychnine d'avec la brucine et la vératrine par l'alcool absolu qui dissout ces deux derniers, sans toucher à la strychnine. Pour déceler la présence de la strychnine, il faut se servir de l'action qu'elle exerce sur l'acide sulfurique additionné d'acide nitrique et de suroxyde plombique. On peut aussi tirer parti, dans ce but, de la forme cristalline, que le microscope fait découvrir dans le précipité produit par les alcalis dans les solutions de ses sels. Enfin, on peut encore tirer des conclusions assez assurées des précipités que font naître le sulfocyanure potassique et le chlorure mercurique dans les solutions strychniques.

Quoiqu'il soit aisé de reconnaître la brucine et la vératrine dans une liqueur où elles se trouvent ensemble, il est très-difficile de les séparer l'une d'avec l'autre. Pour reconnaître la brucine et la distinguer de la vératrine, on se sert de son action sur l'acide nitrique et le chlorure stanneux, ou le sulfure ammonique, ou bien aussi de la forme cristalline du précipité que l'ammoniaque produit dans ses sels.

Pour distinguer la vératrine de la brucine, ainsi que de tous les alcaloïdes dont nous nous sommes occupé jusqu'ici, il suffit de la chauffer avec précaution; les caractères qu'elle présente alors n'appartiennent qu'à elle seule, de même aussi que la forme qu'elle affecte lorsqu'on la précipite de ses solutions par les alcalis. Pour déceler la vératrine dans un mélange où elle se trouve avec la brucine, on se sert de l'action qu'elle exerce sur l'acide sulfurique concentré.

La médecine fait une telle consommation de salicine, dans les pays chauds, que nous pensons bien faire de parler de ce corps, à la suite des alcaloïdes, quoiqu'il ne fasse pas partie des bases organiques.

§ 138.

Salicine. $C_{11}H_{12}O_6$.

1° — Ce corps existe sous forme d'aiguilles et d'écaillés blanches et brillantes comme de la soie, ou bien sous forme de poudre blanche, d'aspect veilouté. Sa saveur est très-amère. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'éther.

2° — Tous les réactifs qui précipitent la salicine en changent plus ou moins les propriétés et l'altèrent.

3° — Lorsqu'on verse de l'acide *sulfurique concentré* sur de la salicine, elle se contracte, se colore en rouge de sang très-foncé, et prend l'aspect d'une résine, mais elle ne se dissout pas; aussi l'acide sulfurique lui-même reste-t-il incolore.

4° — Lorsqu'on verse dans une solution aqueuse de salicine *du chlorure hydrique, ou de l'acide sulfurique étendu d'eau*, et qu'on fait bouillir quelques instants, la liqueur se trouble tout à coup, et elle laisse déposer un précipité en petits grains cristallins, qui est de la salicétine.

MARCHE SYSTÉMATIQUE POUR LA DÉCOUVERTE DES ALCALOÏDES
LES PLUS USITÉS ET DE LA SALICINE.

§ 139.

Nous avons admis dans le plan d'analyse que nous allons tracer, qu'on opère sur la solution aqueuse concentrée des sels d'une ou de plusieurs des bases comprises dans ce travail. Cette solution doit être parfaitement exempte de toutes les substances étrangères qui pourraient entraver ou modifier l'action des réactifs que nous allons mettre en usage.

Après avoir indiqué de quelle manière se fait l'analyse dans ces conditions-là, nous dirons ensuite de quelle manière il faut

s'y prendre pour éviter les erreurs que peut causer la présence de matières extractives ou colorées, dans la même liqueur que les alcaloïdes,

I. RECHERCHE DES ALCALOÏDES DANS UNE LIQUEUR OU IL N'Y EN A QU'UN SEUL.

§ 140.

1^o—On verse goutte à goutte dans la liqueur une solution étendue de potasse caustique, jusqu'à ce qu'elle devienne très-faiblement alcaline.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence certaine de tous les alcaloïdes. Présence de la *salicine*. On s'en assure, en essayant la solution primitive par l'acide sulfurique concentré, et par le chlorure hydrique. (Voyez § 138, 3 et 4.)

b. — *Il se forme un précipité.* On continue à ajouter goutte à goutte de la potasse jusqu'à ce que la liqueur devienne fortement alcaline.

α.— *Le précipité disparaît.* *Morphine*. On s'en assure en versant dans une autre portion de la liqueur de l'acide iodique (§ 138, 8); et en traitant la solution primitive par l'acide nitrique (§ 135, 6.)

β.— *Le précipité ne disparaît pas.* Présence d'un alcaloïde des second ou troisième groupes. On passe à 2.

2^o—Dans une autre portion de la liqueur primitive on verse deux ou trois gouttes de chlorure hydrique, puis une solution saturée de bicarbonate potassique ou sodique, jusqu'à ce que la réaction acide ait disparu.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence de la *narcotine*, de la *quinine* et de la *cinchonine*. On passe à 3.

b. — *Il y a un précipité.* *Narcotine*, *quinine* ou *cinchonine*. On verse dans un peu de la solution primitive de l'ammoniaque en excès.

α. — *Le précipité qui se forme se redissout dans un excès du précipitant.* *Quinine*. Pour s'en assurer, on évapore presque à sec cette solution ammoniacale, on l'acidule avec

quelques gouttes d'acide acétique, et on en précipite la quinine par le carbonate potassique. On observe au microscope le précipité qu'on obtient alors. (*Voyez § 136, b, 3.*)
β. — *Le précipité ne se redissout pas dans un excès du précipitant.* Cinchonine ou narcotine. On met dans de l'acide sulfurique concentré, additionné d'un peu d'acide nitrique, une petite portion de la substance solide primitive qu'on avait à étudier, ou de celle qu'on a obtenue en évaporant sa solution, ou, enfin, du précipité formé par l'ammoniaque, après l'avoir bien desséchée.

aa. — *On obtient une solution colorée en rouge de sang.*
Narcotine.

bb. — *On obtient une solution incolore.* Cinchonine. Pour s'en convaincre, on peut en dégager l'odeur qui la caractérise ainsi que nous l'avons dit au § 136, c, 3.

3^o — On verse dans un verre de montre de l'acide sulfurique concentré dans lequel on met un peu de la substance solide primitive, ou de celle qu'on a obtenue en évaporant sa solution.

a. — On obtient une solution incolore qui, lorsqu'on la chauffe, prend une faible teinte vert-olive. *Strychnine.* On s'en assure au moyen de l'acide sulfurique, additionné d'acide nitrique et de suroxyde plombique. (*Voyez § 137, a, 8.*)

b. — On obtient une solution rose qu'une addition d'acide nitrique teint en rouge vif. *Brucine.* On s'en assure par l'acide nitrique et le chlorure stanneux (§ 137, b, 6).

c. — On obtient une solution jaune qui passe insensiblement au jaune rougêtre, au rouge de sang, puis enfin au rouge cramoisi. *Vératrine.*

II. RECHERCHE DES ALCALOÏDES DANS UNE LIQUEUR OU ILS PEUVENT SE
TROUVER TOUS ENSEMBLE.

§ 141.

1° — Dans un peu de la solution aqueuse de la substance solide primitive, on verse goutte à goutte de la potasse caustique étendue d'eau, jusqu'à ce que la liqueur soit très-légèrement alcaline.

a. — *Pas de précipité.* Absence de tous les alcaloïdes, donc présence de la salicine. On s'en assure d'après le § 140, 1, *a*.

b. — *Il y a un précipité.* On continue à ajouter de la potasse caustique goutte à goutte jusqu'à ce que la liqueur devienne très-fortement alcaline.

α. — *Le précipité disparaît.* Absence de tous les alcaloïdes appartenant aux second et troisième groupes. C'est donc de la *morphine*. On s'en assure, comme nous l'avons dit, au § 140, 1, *b*, *α*.

β. — *Le précipité ne disparaît pas, ou, du moins, pas d'une manière complète.* On filtre et on traite le précipité suivant 2. On verse du bicarbonate potassique ou sodique dans la liqueur qui s'écoule du filtre, puis on l'évapore à sec, en la faisant bouillir. Si le résidu qu'on obtient alors *se dissout tout entier* dans l'eau, c'est parce qu'il ne contient pas de *morphine*; si, en échange, il ne s'y dissout pas ou pas en totalité, c'est une preuve qu'il contient de la *morphine*, ce dont on s'assure suivant le § 140, 1, *b*, *α*.

2° — On lave sur le filtre, avec de l'eau froide, le précipité obtenu en suivant la marche indiquée au § 141, 1, *b*, *β*. On le dissout ensuite dans un très-léger excès de chlorure hydrique, et on verse dans cette solution du bicarbonate potassique ou sodique jusqu'à ce que la réaction acide ait totalement disparu.

a. — *Il n'y a pas de précipité.* Absence de la narcotine, de la cinchonine et de la quinine. On évapore presque à sec cette solution en la faisant bouillir, et on traite ensuite par l'eau froide le résidu qu'on obtient ainsi. S'il s'y dissout en entier,

on passe à 4. S'il ne s'y dissout pas, ou pas en entier, on en traite la partie insoluble suivant le 3, pour y déceler la présence de la vératrine, de la brucine et de la strychnine.

b. — Il y a un précipité. On filtre et on traite la liqueur filtrée d'après le § 141, 2, *a*. On lave avec de l'eau froide le précipité qui est resté sur le filtre. On le dissout ensuite dans un peu de chlorure hydrique, et on verse dans cette solution de l'ammoniaque en excès.

α. — Le précipité formé se redissout tout entier dans un excès d'ammoniaque. Absence de la cinchonine et de la narcotine. La liqueur ne contient donc que de la *quinine*. On s'en assure d'après le § 140, 2, *b*, *α*.

β. — Le précipité formé ne se redissout pas, ou pas d'une manière complète, dans un excès d'ammoniaque. Narcotine ou cinchonine, mélangées ou non avec de la *quinine*. On filtre et on cherche si la liqueur filtrée contient de la *quinine*. Dans ce but on l'évapore presque à sec, on la neutralise bien exactement avec un acide, et on y ajoute du carbonate potassique ou sodique. S'il n'y détermine pas de précipité, c'est une preuve certaine de l'absence de la *quinine*. S'il s'y en forme un, il est dû à cet alcaloïde, ce dont on s'assure suivant le § 140, 2, *b*, *α*.

On reprend alors le précipité insoluble dans l'ammoniaque, on le lave sur le filtre et on le dessèche entre des doubles de papier joseph. On prend un peu de ce précipité sec, qu'on traite par l'acide sulfurique additionné d'acide nitrique, pour y déceler la présence de la *narcotine* (§ 136, *a*, 5).

aa. — On n'a pas trouvé de narcotine, donc le précipité est formé seulement de cinchonine. On s'en assure suivant le § 140, 2, *b*, *β*, *bb*.

bb. — On a trouvé de la narcotine. Dans ce cas il faut dissoudre dans un excès d'acide sulfurique étendu le reste du précipité formé par l'ammoniaque. On jette dans cette solution qui doit être fortement acide, du suroxyde man-

ganique en poudre fine (après l'avoir purifié si cela est nécessaire en le lavant avec de l'acide nitrique étendu d'eau), et on fait bouillir pendant quelques minutes. Ensuite on filtre et on verse dans la liqueur filtrée un grand excès d'ammoniaque. Si elle y forme un précipité, il indique la présence de la cinchonine, dont on s'assure en suivant le procédé du § 140, 2, b, β, bb, si elle n'y en forme point on peut être sûr de l'absence de cet alcaloïde.

3° — On prend alors la substance solide obtenue par l'évaporation de la liqueur additionnée de bicarbonate (§ 141, 2, a) ou de celle qu'on a séparée par filtration d'avec le précipité insoluble dans l'eau formé par ce réactif (§ 141; 2, b), et on cherche à y trouver de la strychnine, de la brucine et de la vératrine.

On dessèche la substance au bain d'eau et on la fait digérer ensuite avec de l'alcool absolu.

a. — *Elle s'y dissout en entier.* Absence de la strychnine. Présence de la *brucine*, ou de la *vératrine*. Pour distinguer entre eux ces deux alcaloïdes, on évapore au bain d'eau leur solution alcoolique. On partage en deux parts le résidu qu'on obtient alors, et on recherche dans l'une d'elles la présence de la brucine, à l'aide de l'acide nitrique et du chlorure stanneux (§ 137, b, 6). On cherche dans la seconde la *vératrine* au moyen de l'acide sulfurique concentré (§ 137, c, 6).

b. — *Elle ne s'y dissout pas, ou du moins pas complètement.* Présence certaine de la *strychnine*, possible de la brucine et de la *vératrine*. On filtre et on emploie la liqueur filtrée à la recherche de la brucine et de la *vératrine*, suivant le § 141, 3, a.

On reprend alors le précipité dans lequel on s'assure de la présence de la strychnine au moyen de l'acide sulfurique additionné d'acide nitrique et de suroxyde plombique (§ 137, a, 8).

4° — Il nous reste encore à découvrir la salicine. Pour cela on verse du chlorure hydrique dans une nouvelle portion de la li-

queur primitive avec laquelle on le fait bouillir pendant quelques instants. S'il s'y forme un précipité, il indique la présence de la *salicine*, dont on s'assure ultérieurement, suivant le § 138, 3, en traitant par l'acide sulfurique concentré un peu de la substance primitive à essayer.

III. DES MOYENS DE RECONNAÎTRE LA PRÉSENCE DES ALCALOÏDES DANS DES LIQUEURS QUI CONTIENNENT DES SUBSTANCES EXTRACTIVES OU COLORÉES D'ORIGINE ANIMALE OU VÉGÉTALE.

§ 142.

Il est très-difficile de manifester la présence des alcaloïdes lorsqu'ils sont mélangés avec des substances extractives gommeuses ou colorées. Cela est si vrai, qu'il n'y a réellement pas moyen de décider de prime abord, avec quelque certitude, s'il y a ou non, dans une liqueur semblable, un des alcaloïdes dont nous nous sommes occupés ici.

Ce qu'on a de mieux à faire dans ces cas-là, c'est d'adopter, à quelques modifications près, le procédé de purification proposé par M. Merck. Il consiste à verser dans la liqueur à étudier de l'acide acétique concentré jusqu'à ce qu'elle devienne fortement acide; puis, on l'abandonne à elle-même pendant quelques heures. Ensuite on colle cette solution et on en décante la partie claire de dessus le précipité qui s'est déposé au fond du vase. On lave ce précipité à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par de l'acide acétique; puis on réunit ces solutions, et on les évapore toutes ensemble à sec, au bain d'eau. On fait bouillir la substance solide ainsi obtenue, d'abord, avec de l'alcool pur; puis avec de l'alcool additionné d'un peu d'acide acétique. On évapore ensemble, au bain d'eau et presque à sec, ces deux solutions. Ensuite on les étend d'eau, et on y verse du carbonate potassique jusqu'à ce qu'elles deviennent faiblement alcalines. On évapore encore une fois, et jusqu'à consistance sirupeuse. On abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, on l'étend avec de l'eau et on filtre pour séparer la liqueur d'avec

le précipité formé qu'on lave avec de l'eau et qu'on fait digérer ensuite avec de l'acide acétique concentré. On étend d'eau cette solution qu'on décolore par le charbon animal purifié. On peut alors appliquer à la solution ainsi obtenue la marche décrite plus haut, pour y découvrir la présence des alcaloïdes.

II.

INDICATION DE L'ORDRE DANS LEQUEL ON DOIT FAIRE SUIVRE
LES SUBSTANCES QU'ON EMPLOIE POUR S'EXERCER DANS L'ANA-
LYSE.

Une fois qu'on connaît bien l'action des réactifs sur les différents corps, on peut, à l'aide de l'analyse qualitative, procéder à des recherches pratiques. Comme il n'est pas indifférent d'étudier au hasard les corps qu'on analyse pour s'exercer, il faut les faire succéder les uns aux autres, en partant d'un point de vue bien arrêté; car, si beaucoup de routes conduisent au but, il y en a aussi toujours une plus courte que les autres. Nous allons donner ici, à l'élève, l'indication d'une marche qu'il n'a qu'à suivre, pour parvenir à son but aussi promptement que sûrement.

Tant qu'on s'exerce à l'analyse, il faut avant tout s'attacher à déterminer avec la plus grande précision, si les résultats obtenus sont justes. Ce n'est qu'en procédant de cette manière qu'on acquiert de la confiance en la méthode qu'on emploie, ainsi qu'une certaine assurance, qui est tout à fait indispensable. De ces deux conditions naît l'intime conviction, qu'on ne peut atteindre son but, qu'en ne s'écartant jamais de la ligne tracée par une méthode infaillible. On fait préparer le mélange à analyser par une autre personne qui doit naturellement en connaître toutes les parties constituantes. Si on ne peut remplir ces conditions, il vaut encore mieux le préparer soi-même, et procéder à son analyse absolument de même que si on n'en

connaissait pas les parties constituantes. Lorsqu'on donne à analyser un mélange dont on ne connaît pas soi-même la composition, l'élève pourra y découvrir tel ou tel corps, sans qu'on puisse lui prouver qu'il a raison; ce qui ne lui permettra pas d'avoir, en la méthode qu'il suit, tout autant de confiance que si on lui répondait oui ou non.

Suivant les dispositions et les connaissances des élèves, il leur faut plus ou moins de preuves, pour se convaincre d'un fait. Je divise les exercices à faire en cent numéros, parce que l'expérience m'a appris qu'un nombre semblable d'analyses bien choisies suffit pour amener à la connaissance approfondie du procédé d'analyse.

A. DE 1 A 20.

Solutions aqueuses de sels simples, telles que : sulfate sodique, nitrate calcique, chlorure cuivrique, etc. Elles servent à faire connaître la marche à suivre dans l'analyse des substances solubles dans l'eau, et ne contenant qu'une base. Pour ces essais, on se borne à indiquer quelle est la base dissoute dans l'eau, sans chercher à prouver qu'il n'y en a pas d'autre, et sans s'inquiéter de la nature de l'acide.

B. DE 21 A 50.

Sels solides contenant un acide et une base (réduits en poudre), par exemple, carbonate barytique, borate sodique, phosphate calcique, arsénites terreux, chlorure sodique, bitartrate potassique, acétate cuivrique, sulfate barytique, chlorure plombique et autres.

Ils servent à apprendre la manière dont il faut s'y prendre pour donner à un corps solide une forme qui permette de l'analyser (c'est-à-dire le dissoudre ou le désagréger); comment on reconnaît un oxyde métallique, même quand le corps est insoluble dans l'eau, et comment on décèle la présence d'un acide.

Il faut trouver la base et l'acide sans chercher à donner la

preuve que le mélange ne contient pas d'autres parties constituanes.

C. DE 54 A 70.

Solutions aqueuses ou acides de plusieurs bases. Pour apprendre à reconnaître et à séparer plusieurs oxydes métalliques. Dans ce cas, il faut prouver qu'outre les bases trouvées, la liqueur n'en contient pas d'autres. On omet la recherche des acides.

I. DE 51 A 60.

Pour apprendre à partager les oxydes métalliques en groupes déterminés. Les solutions renfermeront, par exemple : potasse, chaux et plomb; ou bien : cuivre, fer et arsenic; ou bien encore : baryte, antimoine, bismuth et potasse; et ainsi de suite.

II. DE 61 A 70.

Pour apprendre à reconnaître les bases appartenant à un même groupe, et à les distinguer lorsqu'elles se trouvent dans un mélange. Les numéros contiendront alors : potasse, soude et ammoniacque; ou bien : zinc, manganèse et nickel; ou bien encore : cuivre, mercure et plomb; ou bien enfin : antimoine, étain et arsenic, ou quelque autre.

D. DE 71 A 80.

Solutions aqueuses, contenant plusieurs acides libres ou combinés, tels que les acides sulfurique, borique et phosphorique; ou acide carbonique, sulfide hydrique et cyanide hydrique; ou bien : acides tartrique, citrique et malique; ou bien encore : chlore, brome et iode; ou enfin : les acides nitrique, oxalique, chlorure hydrique ou autres.

Pour apprendre à déterminer dans un mélange tous les acides qui s'y trouvent, il faut donner la preuve qu'outre ceux qu'on a découverts, il n'y en a pas d'autres. On laisse de côté les bases.

E. DE 81 A 100.

Alliages, minéraux et mélanges de toutes espèces de corps.
 Pour achever l'étude de l'analyse et s'assurer qu'on est bien sûr de soi, on doit déterminer les parties constituantes du mélange et la nature des substances qui le composent.

III.

DE LA MANIÈRE DE REPRÉSENTER LES RÉSULTATS OBTENUS PAR
L'ANALYSE DES SUBSTANCES A EXAMINER.

Tant qu'on s'exerce à l'analyse, la manière dont on note les résultats obtenus n'est pas indifférente, et quoique, de quelque manière qu'on les représente, on arrive en dernier lieu toujours à son but, il en est une cependant plus propre que les autres à bien graver dans la mémoire la marche qu'on a suivie, et à bien la faire comprendre.

Les exemples qui suivent peuvent donner une idée de la manière que l'expérience m'a appris être la plus propre à représenter nettement les résultats des analyses.

POUR LES N^{OS} DE 1 A 20.

Liquueur incolore et neutre.

ClH	HS	NH ₄ S, HS.	NH ₄ O, CO ₂ et NH ₄ Cl.
O donc point d'AgO, ni de Hg ₂ O.	O; donc pas de PbO, HgO, CuO, BiO, CdO,	O; donc pas de FeO, MnO, NiO, CoO, ZnO,	Précipité blanc, donc : BaO, SrO, ou CaO. Point de précipité par la solution de gypse, donc de la chaux.
	AsO ₃ , AsO ₅ , SbO ₃ , SnO ₃ , SnO, AuO ₃ , PtO ₂ ,	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ ,	Preuve par l'O.
	Fe ₂ O ₃ ,		

POUR LES N^{os} 21 A 50.

Poudre blanche fondant lorsqu'on la chauffe dans son eau de cristallisation; donc inaltérable, soluble dans l'eau et neutre.

ClH	HS	NH ₄ S, HS	NH ₄ O, CO ₂	2NaO, PO ₃ et NH ₃ .
O	O	O	et NH ₄ Cl	Précipité blanc;
			O	donc magnésic.

Comme la base MgO est soluble dans l'eau, ainsi que la substance elle-même, l'acide ne peut donc être que Cl, Br, I, SO₃, NO₃, Ac, etc. On apprend par l'épreuve préliminaire si le mélange contient des acides organiques et de l'acide nitrique.

BaCl produit un précipité blanc, qui est insoluble dans ClH, donc il est dû à l'acide sulfurique.

POUR LES N^{os} 51 A 100.

Poudre blanche qui devient jaune lorsqu'on la chauffe, et conserve cette teinte. Au chalumeau, elle donne un grain métallique malléable et un enduit jaune qui devient blanc en se refroidissant. — Insoluble dans l'eau, faisant effervescence avec HCl, dans lequel il ne se dissout pas en totalité; complètement soluble dans l'acide nitrique.

ClH.	HS.	NH ₄ S, HS.	NH ₄ O, CO ₂ .		
Précipité blanc insoluble dans un excès, non altéré par l'ammoniaque; plomb. On s'en convainc par : SO ₄ .	Précipité noir insoluble dans le sulfure ammoniac, très-soluble dans l'acide nitrique; l'essai pour trouver Cu, Bi et Cd, donne des résultats négatifs.	Précipité blanc; la solution chlorhydrique n'est pas troublée par un excès de potasse. NH ₄ Cl. O.	Précipité blanc qu'on dissout dans le chlorure hydrique; après quelque temps, la liqueur précipite par la solution de gypse; <i>strontiane</i> . On précipite par le sulfate potassique et on cherche la chaux dans la liqueur filtrée avec l'O.	Évaporée ne laisse pas de résidu fixe.	L'hydrate calcique n'a pas dégagé d'ammoniac.
		HS. Précipité blanc. Zinc.			

Parmi les acides on a déjà décelé l'acide carbonique; des autres, ne peuvent se trouver dans la liqueur les acides suivants :

D'après l'épreuve préliminaire, pas d'acides organiques :

Pas d'acides nitrique et chlôrique, puisque la substance est insoluble dans l'eau ;

Pas de SH, ClH, JH, BrH, parce qu'elle est très-soluble dans l'acide nitrique ;

Pas d'acide chromique, puisqu'elle n'en a pas la couleur ;

Elle peut contenir les acides PO_3 , BO_3 O. Les essais faits pour les découvrir n'ont donné que des résultats négatifs.

Tableau des formes et des combinaisons sous lesquelles se présentent le plus souvent les corps dont nous avons parlé, avec l'indication des classes auxquelles ils appartiennent, d'après leur solubilité dans l'eau et les acides chlorure hydrique et nitrique.

REMARQUES.

Pour plus de brièveté, nous avons indiqué, par des chiffres, les classes que nous avons établies parmi les corps, d'après les principes exposés au § 109. Les corps qui se trouvent sur les limites de deux classes, emportent les deux chiffres réunis. Ainsi 1-2 caractérisera un corps peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorure hydrique et nitrique. 1-3 un corps peu soluble dans l'eau, qui ne l'est pas davantage sous l'influence des acides ; et 2-3 un corps insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides chlorure hydrique ou nitrique. Quand une substance se comportera différemment avec le chlorure hydrique qu'avec l'acide nitrique, on le dira dans les notes.

Pour conserver au tableau plus de clarté, nous avons porté les combinaisons haloïdiques et sulfurées des métaux, dans la même colonne que celle de leurs oxydes auxquels elles correspondent.

Les composés pharmaceutiques, de même aussi que ceux

qu'on rencontre le plus fréquemment, sont indiqués par des chiffres romains.

Sous le nom de sels, on comprend, en général, les sels neutres. Nous ne nous occuperons des sels basiques ou acides, ainsi que des sels doubles, que dans les notes, et seulement lorsqu'ils seront usités; c'est à eux que renvoient les chiffres en petits caractères, qui se trouvent près des sels neutres ou simples.

Nous n'avons pas compris dans ce tableau le cyanogène, ainsi que les acides chlorique, citrique, malique, benzoïque, succinique et formique, parce qu'ils ne se rencontrent en combinaison qu'avec quelques bases peu nombreuses. Les composés que forment le plus souvent ces corps sont : les cyanure potassique, I, cyano-ferrite potassique, I, cyano-ferrate potassique, I, cyano-ferrate ferreux (bleu de Prusse) III, cyano-ferrite zincico-potassique II à III, chlorate potassique I, citrates alcalins I, malates alcalins I, malate ferrique I, benzoates alcalins I, succinates alcalins I, et formiates alcalins I.

	KO	NaO	NH ₄ O	BaO	SrO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	ZnO
S	I	I	I	I	4	I-II	II	II	II	II	II	II	II ₁	
Cl	I	I	I	I	I	I-II	2		II	II	II	13	II	II
I	I	I	I ₁₂	I	I	I	4	4	I	I	I ₁₂	I	I	4
SO ₅	I	4	4	4	4	4	4		4	4	4			4
NO ₆	I ₁	I	I ₁₃	III	III	I-III	I	I ₁ 13	I	I	I	4	4	I
PO ₄	I ₂	I	4	I	I	4	4	4	I	4	4	I	I	4
CO ₂	4	I ₁₀	4 ₁₀	2	2	II ₁₄	2	2	2	2	II	2	2	2
C ₂ O ₃	I ₂	I ₁₁	I	II	II	II	II	II	II	2		2		II
BO ₃	I ₃	4	I	2	2	II	2	2	2	4-2	4-2	2	2	2
Ä	I ₄	I ₄	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ä	I	I	I	I	4	4	4	4	4	4	I	4	4	I
Ä	I	I	I	I	4	4	4	4	4	4	I	4	4	I
Ä	I _{4:9}	I ₇	4 ₆	2	2	II	4-2	4	4-2	4-2	I ₈	4	4	2
AsO ₃	I	4	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3
AsO ₅	I	4	4	2	4	2	2	2		2	2	2	2	
CrO ₅	I	4	4	2	2	4	4	2	4		4	2	4	

	CdO	PbO	SnO	SnO ₂	BiO	CuO	Hg ₂ O	HgO	AgO	PtO ₂	AuO ₃	SbO ₃	Cr ₂ O ₃
	2	2 ₁₈	2	2 et 3	2	II ₂₂	II	II	2	2		35	II et III
S	2	2			2		III	III	50	31		II ₃₆	
Cl	4	I-III	I	4	I	I ₂₄	II-III	I ₂₈	III	I _{32, 33}		I ₃₇	I
I	4	II	2				II	II	3		I ₃₄		
SO ₃	I	II-III	4	4	4	I ₂₃	4-2	I ₂₉	I-III	4		2	I
NO ₃	4	I			I ₂₁	I	I ₂₇	I	I	4			I
PO ₃	2	2				2	2	2	2				2
CO ₂	2	II			2	II	2	2	2				
C ₂ O ₃	2	II	2		2	2	2	2	2			4-2	4
BO ₃	4-2	2	2		2	2	4		2				2
Ā	4	I ₁₉	4	4	4	I ₂₆	4-2	4	I			4	4
T̄	4-2	II	4-2		2	4	4-2	2	2			I ₃₈	4
AsO ₅		2			2	2	2	2	2			2	4
AsO ₃		2				II	2	2	2			2	
Cr ₂ O ₃		II-III	2		2	2	2	4-2	2			2	2

NOTES.

1. Sulfate aluminico-potassique, I.
2. Bicarbonate potassique, I.
3. Bioxalate potassique, I.
4. Borotartrate sodico-potassique, I.
5. Bitartrate potassique, I.
6. Tartrate ammonico-potassique, I.
7. Tartrate sodico-potassique, I.
8. Tartrate ferrico-potassique, I.
9. Tartrate antimonico-potassique, I.
40. Phosphate sodico-ammonique, I.
41. Bicarbonate sodique, I.
42. Chloro-ferrate ammonique, I.
43. Sulfate aluminico-ammonique, I.

14. Phosphate calcique basique, II.
15. Le sulfure cobalteux n'est pas officinal; facilement dissous par l'acide nitrique, il n'est que difficilement décomposé par le chlorure hydrique.
16. Le sulfure nickeleux reçoit la même observation que celui de cobalt.
17. Sulfure zincique, comme pour le sulfure cobalteux.
18. Le vermillon est transformé, par le chlorure hydrique, en chlorure plombique; l'acide nitrique le change en oxyde soluble dans un excès d'acide, et en suroxyde brun insoluble dans l'acide nitrique.
19. Acétate plombique basique, I.
20. Les sulfures stanneux et stannique sont décomposés et dissous par le chlorure hydrique; l'acide nitrique les change en oxyde insoluble dans un excès de cet acide. Le sulfure stannique sublimé ne se dissout que dans l'eau régale.
21. Nitrate bismuthique basique, II.
22. Cuprate ammoniacal, 4.
23. Le sulfure cuivrique est difficilement décomposé par le chlorure hydrique, facilement par l'acide nitrique.
24. Chlorure cuprico-ammoniacal, 4.
25. Sulfate cuprico-ammoniacal, 4.
26. Acétate cuivrique basique, soluble en partie dans l'eau, et en totalité dans les acides.
27. Nitrate mercuroso-ammoniacal basique, II.
28. Chlorure mercurico-ammoniacal basique, II.
29. Sulfate mercurique basique, II.
30. Le sulfure argentique n'est soluble que dans l'acide nitrique.
31. Le sulfure platinique n'est pas attaqué par le chlorure hydrique; l'acide nitrique bouillant le change en sulfate platinique soluble.
32. Chloro-platinate potassique, 4-3.
33. Chloro-platinate ammoniacal, 4-3.

34. Chloraurate sodique, I.
 35. L'oxyde antimonique, soluble dans le chlorure hydrique, ne l'est pas dans l'acide nitrique.
 36. Sulfantimoniure calcique, 4-2.
 37. Chlorure antimonique basique, II.
 38. Tartrate antimonico-potassique, I.
-

TABLE RAISONNÉE.

PREMIÈRE DIVISION.

INTRODUCTION A L'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE.

Définition, étendue, but et utilité de l'analyse chimique qualitative. Conditions nécessaires à la réussite de son étude...	1
---	---

CHAPITRE PREMIER.

Des opérations, § 1.....	4
1 La dissolution, § 2.....	<i>ib.</i>
2 La cristallisation, § 3.....	6
3 La précipitation, § 4.....	7
4 La filtration, § 5.....	9
5 La décantation, § 6.....	10
6 L'évaporation, § 7.....	11
7 La distillation, § 8.....	12
8 le chaulage au rouge, § 9.....	13
9 La sublimation, § 10.....	<i>ib.</i>
10 la fusion et la désagrégation, § 11.....	14
11 La détonation, § 12.....	15
12 L'emploi du chalumeau, § 13.....	<i>ib.</i>

APPENDICE AU CHAPITRE PREMIER.

Des ustensiles et appareils, § 14.....	18
--	----

CHAPITRE II.

Des réactifs, § 15.....	21
-------------------------	----

A. RÉACTIFS POUR LA VOIE HUMIDE.

I. RÉACTIFS GÉNÉRAUX.

a. Employés essentiellement comme dissolvants simples.

1 L'eau, § 16.....	24
2 L'alcool, § 17.....	25
3 L'éther, § 18.....	<i>ib.</i>

b. Employés essentiellement comme dissolvants chimiques.

1	Le chlorure hydrique, § 19.....	26
2	L'acide nitrique, § 20.....	27
3	L'acide chloronitrique, § 21.....	28
4	L'acide acétique, § 22.....	<i>ib.</i>
5	Le chlorure ammoniac, § 23.....	29

c. Employés essentiellement à séparer ou à caractériser les groupes des corps.

1	Les papiers réactifs, § 24.....	30
2	L'acide sulfurique, § 25.....	32
3	Le sulfure hydrique, § 26.....	33
4	Le sulfhydrate ammoniac, § 27.....	35
5	Le sulfure potassique, § 28.....	37
6	La potasse, § 29.....	<i>ib.</i>
7	Le carbonate potassique, § 30.....	39
8	L'ammoniac, § 31.....	40
9	Le carbonate ammoniac, § 32.....	41
10	Le chlorure barytique, § 33.....	42
11	Le nitrate barytique, § 34.....	43
12	Le chlorure calcique, § 35.....	<i>ib.</i>
13	Le nitrate argentique, § 36.....	44
14	Le chlorure ferrique, § 37.....	45

II. RÉACTIFS SPÉCIAUX DE LA VOIE HUMIDE.

a. Employés essentiellement à reconnaître ou séparer les bases.

1	Le sulfate potassique, § 38.....	47
2	Le phosphate sodique, § 39.....	<i>ib.</i>
3	L'antimoniate potassique, § 40.....	48
4	Le chromate potassique neutre, § 41.....	49
5	Le cyanure potassique, § 42.....	<i>ib.</i>
6	Le cyanoferrite potassique, § 43.....	50
7	Le cyanoferrate potassique, § 44.....	51
8	Le sulfocyanure potassique, § 45.....	<i>ib.</i>
9	Le fluosilicate hydrique, § 46.....	52
10	L'acide oxalique, § 47.....	53
11	L'oxalate ammoniac, § 48.....	54
12	L'acide tartrique, § 49.....	<i>ib.</i>
13	Le bitartrate potassique, § 50.....	55
14	L'acétate barytique, § 51.....	<i>ib.</i>
15	L'hydrate barytique, § 52.....	<i>ib.</i>
16	Le chlorure stanneux, § 53.....	56
17	Le chlorure aurique, § 54.....	57
18	Le chlorure platinique, § 55.....	58
19	Le zinc, § 56.....	<i>ib.</i>
20	Le fer, § 57.....	59
21	Le cuivre, § 58.....	<i>ib.</i>

b. Employés essentiellement à reconnaître ou séparer les acides.

1 L'acétate potassique, § 59..	59
2 La chaux caustique, § 60.....	60
3 Le sulfate calcique, § 61.....	61
4 Le chlorure magnésique, § 62 ..	<i>ib.</i>
5 Le sulfate ferreux, § 63.....	62
6 La solution ferroso-ferrique, § 64.....	<i>ib.</i>
7 L'oxyde plombique, § 65.....	63
8 L'acétate plombique, § 66.....	<i>ib.</i>
9 L'acétate triplombique, § 67.....	<i>ib.</i>
10 L'hydrate d'oxyde bismuthique, § 68.....	64
11 Le sulfate cuivrique, § 69	65
12 Le nitrate mercurieux, § 70.....	66
13 L'oxyde mercurique, § 71.....	<i>ib.</i>
14 Le chlorure mercurique, § 72	67
15 Le nitrate argentico-ammonique, § 73.....	<i>ib.</i>
16 L'acide sulfureux, § 74	<i>ib.</i>
17 Le chlore, § 75.	68
18 La solution d'indigo, § 76.....	69
19 L'empois d'amidon, § 77.....	<i>ib.</i>

B. RÉACTIFS POUR LA VOIE SÈCHE.**I. PROCÉDÉS DE DÉSAGREGATION ET DE DÉCOMPOSITION.**

1 Mélange de carbonates sodique et potassique, § 78.....	70
2 Hydrate barytique, § 79	71
3 Nitrate potassique, § 80.....	<i>ib.</i>

II. RÉACTIFS POUR LE CHALUMEAU.

1 Le charbon, § 81.....	72
2 Le carbonate sodique, § 82.....	73
3 Le cyanure potassique, § 83.....	75
4 Le biborate sodique, § 84.....	<i>ib.</i>
5 Le phosphate sodico-ammonique, § 85.....	77
6 Le nitrate cobalteux, § 86.....	<i>ib.</i>

CHAPITRE III.

Action des différents corps sur les réactifs, § 87.....	79
A. Action des oxydes métalliques.....	80
Premier groupe, § 88.....	<i>ib.</i>
<i>a.</i> La potasse.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> La soude.....	82
<i>c.</i> L'ammoniaque.....	83
Second groupe, § 89.....	85
<i>a.</i> La baryte.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> La strontiane.....	87

<i>c</i> . La chaux.....	88
<i>d</i> . La magnésie.....	89
Troisième groupe, § 90.....	93
<i>a</i> . L'oxyde aluminique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'oxyde chromique.....	94
Quatrième groupe, § 91.....	96
<i>a</i> . L'oxyde zincique.....	97
<i>b</i> . L'oxyde manganoux.....	98
<i>c</i> . L'oxyde nickeleux.....	99
<i>d</i> . L'oxyde cobalteux.....	101
<i>e</i> . L'oxyde ferreux.....	102
<i>f</i> . L'oxyde ferrique.....	104
Cinquième groupe, § 92.....	108
Première division, § 93.....	109
<i>a</i> . L'oxyde argentique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'oxyde mercurieux.....	110
<i>c</i> . L'oxyde plombique.....	112
Seconde division, § 94.....	114
<i>a</i> . L'oxyde mercurique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'oxyde cuivrique.....	116
<i>c</i> . L'oxyde bismuthique.....	118
<i>d</i> . L'oxyde cadmique.....	119
Sixième groupe, § 95.....	121
Première division, § 96.....	122
<i>a</i> . L'oxyde aurique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'oxyde platinique.....	123
Seconde division, § 97.....	125
<i>a</i> . L'oxyde antimonique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'oxyde stanneux.....	128
<i>c</i> . L'oxyde stannique.....	130
<i>d</i> . L'acide arsénieux.....	131
<i>e</i> . L'acide arsénique.....	143
B. Action des acides, § 98.....	148

I. ACIDES INORGANIQUES.

Premier groupe.....	149
Première division, § 99.....	150
<i>a</i> . Les acides arsénieux et arsénique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'acide chromique.....	<i>ib.</i>
Seconde division, § 100.....	152
<i>a</i> . L'acide sulfurique.....	<i>ib.</i>
Troisième division, § 101.....	154
<i>a</i> . L'acide phosphorique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'acide borique.....	156
<i>c</i> . L'acide oxalique.....	157
<i>d</i> . Le fluorure hydrique.....	159
Quatrième division, § 102.....	163
<i>a</i> . L'acide carbonique.....	<i>ib.</i>
<i>b</i> . L'acide silicique.....	164

Second groupe, § 103.....	166
<i>a.</i> Le chlorure hydrique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> Le bromure hydrique.....	167
<i>c.</i> L'iodure hydrique.....	169
<i>d.</i> Le cyanure hydrique.....	171
<i>e.</i> Le sulfure hydrique.....	173
Troisième groupe, § 104.....	175
<i>a.</i> L'acide nitrique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> L'acide chlorique.....	177

II. ACIDES ORGANIQUES.

Premier groupe, § 105.....	179
<i>a.</i> L'acide oxalique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> L'acide tartrique.....	<i>ib.</i>
<i>c.</i> L'acide racémique.....	180
<i>d.</i> L'acide citrique.....	182
<i>e.</i> L'acide malique.....	183
Second groupe, § 106.....	186
<i>a.</i> L'acide succinique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> L'acide benzoïque.....	187
Troisième groupe, § 107.....	188
<i>a.</i> L'acide acétique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> L'acide formique.....	190

DEUXIÈME DIVISION.

MARCHE A SUIVRE POUR L'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE.

De la marche de l'analyse qualitative, en général et en particulier, du plan suivi dans cette deuxième partie du traité.....	193
--	-----

CHAPITRE PREMIER.

PROCÉDÉ PRATIQUE.

I. Essai préliminaire, § 108.....	197
A. Le corps à analyser est solide.....	<i>ib.</i>
1. Ce n'est ni un métal, ni un alliage.....	<i>ib.</i>
2. C'est un métal ou un alliage.....	201
B. Le corps à analyser est liquide.....	202
II. Dissolution des corps, ou leur division à l'aide des divers dissolvants, § 109.....	203
A. Le corps à analyser n'est ni un métal, ni un alliage.....	204
B. Le corps à analyser est un métal ou un alliage.....	206

III. RECHERCHE SPÉCIALE.

Combinaisons dans lesquelles il n'y a à déterminer qu'un acide et une base, ou un métal et un métalloïde.

A. CORPS SOLUBLES DANS L'EAU.

Recherche de la base, § 110. 208

Recherche de l'acide.

1. D'un acide inorganique, § 111. 214

2. D'un acide organique, § 112. 217

B. CORPS INSOLUBLES DANS L'EAU, SOLUBLES DANS LES ACIDES CHLORURE HYDRIQUE OU NITRIQUE.

Recherche de la base, § 113. 219

Recherche de l'acide.

1. D'un acide inorganique, § 114. 222

2. D'un acide organique, § 115. 224

C. CORPS INSOLUBLES OU PEU SOLUBLES DANS L'EAU ET DANS LES ACIDES.

Recherche de la base et de l'acide, § 116. 225

Combinaisons dans lesquelles il faut déterminer les bases, les acides, les métaux et les métalloïdes.

A. CORPS SOLUBLES OU INSOLUBLES DANS L'EAU, SOLUBLES DANS LES ACIDES CHLORURE HYDRIQUE ET NITRIQUE.

Recherche des bases, § 117. 227

I. On a une solution aqueuse pure. *ib.*

Recherche de l'oxyde argentique et de l'oxyde mercurieux. *ib.*

II. On a une solution chlorhydrique. 231

III. On a une solution nitrique. *ib.*

Recherche de l'oxyde argentique. *ib.*

1. Précipitation par le sulfure hydrique, § 118 *ib.*

Traitement des sulfures précipités par le sulfhydrate ammoniac. 232

TRAITEMENT DES SULFURES INSOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE AMMONIAC PAR L'ACIDE NITRIQUE.

Recherche des oxydes du sixième groupe. Arsenic, étain, antimoine, or et platine, § 119 235

Recherche des oxydes du cinquième groupe : plomb, bismuth, cuivre, cadmium et oxyde mercurique, § 120. 240

2. Précipitation par le sulfhydrate ammoniac 242

Recherche des oxydes des troisième, quatrième groupes, etc. : oxydes aluminique, chromique, ferreux, manganés, zincique,

cobalteux, nickелеux, ainsi que phosphates et oxalates des terres alcalines, § 121.....	242
Recherche des oxydes du second groupe : oxydes barytique, strontique, calcique, § 122.....	250
3. Précipitation par le carbonate ammonique.....	251
La magnésie, § 123.....	252
Recherche des oxydes du premier groupe.....	253
La potasse et la soude, § 124.....	<i>ib.</i>
L'ammoniaque, § 125.....	254

Recherche des acides.

A. 1. CORPS SOLUBLES DANS L'EAU.

I. En l'absence des acides organiques, § 126.....	255
II. En présence des acides organiques, § 127.....	259

A 2. CORPS INSOLUBLES DANS L'EAU, SOLUBLES DANS LES ACIDES CHLORURE HYDRIQUE OU NITRIQUE.

I. En l'absence des acides organiques, § 128.....	264
II. En présence des acides organiques, § 129.....	266

B. CORPS INSOLUBLES OU PEU SOLUBLES DANS L'EAU ET DANS LE CHLORURE HYDRIQUE.

Recherche des bases et des acides, § 130.....	266
Procédé spécial de décomposition des cyanures insolubles dans l'eau, § 131.....	274
Moyens à employer pour déceler les substances inorganiques, dans des mélanges où se trouvent avec elles des substances organiques, qui en masquent les réactions, § 132.....	275
IV. Des recherches corroborantes, § 133.....	277

CHAPITRE II.

Explication du procédé pratique d'analyse avec notes et additions.....	278
I. Observations à l'essai préliminaire, § 108.....	<i>ib.</i>
II. Observations à la dissolution des corps, § 109.....	279
III. Observations à la recherche spéciale, § 110 à 132.....	282
A. Coup d'œil sur l'ensemble du procédé analytique et sur son explication.....	<i>ib.</i>
a. Recherche des bases.....	<i>ib.</i>
b. Recherche des acides.....	287
B. Notes et additions particulières à la marche de l'analyse.....	291
Au § 117.....	<i>ib.</i>
Au § 118.....	293
Au § 119.....	296
Au § 120.....	298
Au § 121.....	300

Au § 130.....	303
Au § 131.....	304

SUITE DE LA DEUXIÈME DIVISION.

I. Action des réactifs sur les alcaloïdes et marche à suivre pour les reconnaître, § 134.....	307
La morphine, § 135.....	308
La narcotine, § 136.....	310
La quinine, § 136.....	311
La cinchonine, § 136.....	313
La strychnine, § 137.....	315
La brucine, § 137.....	317
La véatrine, § 137.....	319
La salicine, § 138.....	322
Marche systématique pour la découverte des alcaloïdes les plus usités et de la salicine, § 139.....	<i>ib.</i>
I. Recherche des alcaloïdes dans les liqueurs où il n'y en a qu'un seul, § 140.....	323
II. Recherche des alcaloïdes dans les liqueurs où ils peuvent se trouver tous ensemble, § 141.....	325
III. Des moyens de déceler la présence des alcaloïdes dans les liqueurs qui contiennent des substances extractives ou colorées, § 142.....	328
II. Indication de l'ordre dans lequel on doit faire suivre les substances qu'on emploie pour s'exercer dans l'analyse.....	329
III. De la manière de représenter les résultats obtenus par l'analyse des substances à examiner.....	332
Tableau des formes et des combinaisons sous lesquelles se présentent le plus souvent les corps dont nous avons parlé, avec l'indication des classes auxquelles ils appartiennent et d'après leur solubilité dans l'eau et les acides chlorure hydrique et nitrique.....	334

FIN.