

508 BEH  
2

ESSAI

D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE QUALITATIVE

MICROCHIMIQUE

PAR

TH. H. BEHRENS.

~~~~~  
Extrait des Annales de l'École Polytechnique de Delft.

Tome VI, pag. 103—176.  
~~~~~

LEIDE. — E. J. BRILL.

1890.



LES RÉACTIONS.

K.

1

- a. Précipitation à l'état de chloroplatinate. Limite: 0.0005 mgr. de K.
- b. Précipitation à l'état de phosphomolybdate. Limite: 0.0003 mgr. de K.
- c. Précipitation à l'état de sulfate bismuthico-potassique. Limite: 0.0002 mgr. de K.

a. On emploie comme réactif une solution d'acide chloroplatinique de  $\frac{1}{10}$  ne déposant pas de cristaux octaédriques à l'évaporation. On en met une gouttelette au milieu de la goutte d'essai, en ayant soin que celle-ci ait une réaction neutre ou faiblement acide. Dans les solutions concentrées il se forme immédiatement un trouble cristallin jaune; les solutions diluées donnent par l'évaporation et plus vite après un chauffage prudent et pendant le refroidissement, des octaèdres plus gros nettement terminés de 10—50 microns qui peuvent se présenter parfois sous la forme de tables hexagonales par l'aplatissement et par la combinaison avec le cube. Un excès d'acide sulfurique entrave la réaction, mais on en neutralise l'effet nuisible par l'addition d'acétate sodique ou magnésique. C'est une réaction magnifique en cas qu'il ne soit pas question de la présence de H, Az, Rb et Cs.

b. Le réactif à employer c'est l'acide phosphomolybdique. En cas de l'absence des sels potassiques et ammoniques, ce composé donne par l'évaporation des cristaux jaunes octaédriques. Ceux-ci cependant se dissolvent rapidement dans une goutte d'eau sans laisser une poudre cristalline jaune. Pour appliquer ce réactif, on en ajoute une *grosse* goutte à la liqueur à essayer, après avoir acidulé celle-ci par l'acide azotique ou chlorhydrique. La précipitation a lieu comme dans la réaction précédente; les petits cristaux sont de la même grandeur et couleur, des combinaisons de  $\infty O \infty . O$  et  $\infty O$  fortement arrondies, souvent sphériques et d'un pouvoir réfringent considérable. Ils sont amoncelés surtout à la marge de la goutte. Cette réaction est précieuse quand on a affaire à des solutions très acides. On doit observer ici les mêmes précautions que dans la réaction a.

c. On dissout un peu d'azotate bismuthique dans l'acide sulfurique, en ajoutant au besoin un peu d'acide azotique dilué. On met une gouttelette de ce liquide en contact avec la solution concentrée de la masse saline potassifère. Bientôt on voit apparaître, en partant des points de contact, des disques inco-

1. a. BEHRENS. Mikroch. Methoden dans: Verslagen en Meded. d. Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1881. p. 22 Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft. I. p. 193.

1. b. BEHRENS. Mikroch. Methoden etc. Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft. I. p. 193.

lores hexagonaux qui se développent lentement pour former des cristaux rhomboédriques étoilés de 30—60 microns. Un excès d'acide azotique ralentit la réaction. Celle-ci trouve son application pour le cas où l'on recherche le sodium à côté du potassium. Pour compléter la liste des réactifs qui attestent la présence du potassium, je fais encore mention de l'acide hydrofluosilicique, préconisé par M. BOŘICKÝ <sup>1)</sup>, et du sulfate céréux dont j'ai recommandé l'emploi <sup>2)</sup>. Ni l'un ni l'autre de ces deux réactifs n'est comparable aux réactifs nommés sous *a*, *b* et *c*. Voir quant à l'apparition non provoquée des petits cubes de  $K_2 Si F_6$ , l'article Si.

## Na

2

- a.* Précipitation à l'état de  $Na. U O_2. 3 C_2 H_3 O_2$ . Limite: 0.0008 mgr. de Na.  
*b.* Précipitation à l'état de  $Na. Mg. 3 U O_2. 9 C_2 H_3 O_2 + 9 H_2 O$ . Limite: 0.0004 mgr. de Na.  
*c.* Précipitation à l'état de  $Na_2 Si F_6$ . Limite: 0.00004 mgr. de Na.  
*d.* Précipitation à l'état de sulfate sodico-bismuthique. Limite: 0.00004 mgr de Na.

*a.* On se sert comme réactif d'une solution d'acétate d'uranyle dans l'acide acétique. Le liquide contenant le sodium doit être évaporé à sec ou pour le moins fortement concentré, puisque la réaction est déjà très faible à une dilution de 1:50. Les cristaux du sel double se forment à partir de la marge; ce sont des tétraèdres bien terminés jaune clair, mesurant environ 50 microns. Les acides forts entravent cette belle réaction de même qu'un excès de sels ammoniques. Suivant M. STRENG elle est empêchée par l'acide chloroplatinique; on fera bien d'observer cette remarque quand il s'agit de rechercher le potassium.

a

*b.* D'après M. STRENG la réaction décrite sous *a* se modifie lors de la présence des métaux Mg, Fe, Co, Ni, Cu, de telle manière qu'il se forme des sels triples hydratés ne contenant qu'environ 1.5 p. ct. de Na. Ils sont presque incolores; leurs formes sont rhomboédriques; la combinaison O R. R. — 2 R.  $\frac{1}{3} P_2$  est prédominante. Selon que l'une ou l'autre de ces formes prédomine ou que les cristaux ont une situation différente, ceux-ci peuvent présenter un aspect tétraédrique, hexagonal ou dodécaédrique. Leur grosseur est de 120 microns. — Aux métaux cités par M. STRENG il faut encore ajouter le béryllium, le zinc et le cadmium.

b

<sup>1)</sup> BOŘICKÝ. Elemente einer neuen Mineral- und Gesteins-analyse. Prag. 1877, dans: Archiv d. naturw. Landesdurchforschung von Böhmen. p. 17.

<sup>2)</sup> BEHRENS. Mikrochem. Methoden p. 24. Annales de l'Ecole Pol. de Delft. I. p. 194.

2. *a.* STRENG. Berichte d. oberhess. Ges. f. Nat. u. Heilkunde. Bd. XXII § 258.

2. *b.* STRENG. ibidem Bd. XXIV.

2. *c.* BOŘICKÝ. Elemente etc. § 18.

c. An lieu de l'acide hydrofluosilicique, recommandé par M. BOŘICKÝ, il vaut mieux employer comme réactif le fluosilicate ammonique, sel facilement à purifier par une sublimation fractionnée et qui se conserve sans s'altérer. On ajoute ce sel soit à l'état sec, soit en solution concentrée au liquide passablement acide. Si le contenu en sodium est assez considérable, on voit paraître des rosettes hexagonales élégantes mesurant 80—120 microns; dans les solutions diluées il se forme des cristaux hexagonaux et des prismes courts de la combinaison  $\infty$  P. P. d'environ 70 microns. — Très caractéristique est une faible teinte rose qu'on observe distinctement à tous les individus plus massifs du fluosilicate sodique. Cette réaction n'est pas entravée par l'acide chloroplatinique. 2. c

d. M. HEINTZ prétend, mais à tort, que le sulfate bismuthique ne donne pas de sel double cristallisé avec le sulfate sodique. Il est vrai que l'on obtient un précipité apparemment amorphe et caillebotté en employant des solutions concentrées, mais la combinaison se sépare à l'état cristallisé si elles sont quelque peu diluées et acidulées par l'acide azotique. Ce dernier acide ralentit considérablement la réaction, de sorte que des solutions diluées peuvent parfois rester limpides pendant quelque temps; cependant, quand on chauffe doucement, ces liqueurs se troublent bientôt par la séparation de petits cristaux en forme de baguette. Leur coupe transversale hexagone mesure 16 microns tout au plus; la longueur des baguettes est de 80 microns comme maximum, elle coïncide avec la direction d'extinction à la lumière polarisée; les cristaux sont isotropes dans un plan perpendiculaire à leur axe. d

Le sulfate bismuthique rend de bons services, quand il s'agit d'attester tout à la fois la présence du sodium et du potassium. Pour obtenir une réaction sûre, on pourra agir de la manière suivante. On dissout quelques milligrammes d'azotate bismuthique basique dans un peu d'acide sulfurique et dans une quantité environ triple d'acide azotique; pour mieux localiser la réaction du sel sodique, on ajoute une gouttelette de glycérine d'un volume d'environ 1 millimètre cube et l'on étend la liqueur de manière que la couche ait une épaisseur de 0.3 mm. Puis on y ajoute le sel à examiner sous la forme de sulfate sec ou pâteux. Un grain minime suffit, pourvu qu'on ait patience à attendre la réaction, parce que, de même que l'acide azotique, la glycérine la ralentit. Après deux minutes, on chauffe à 50—60° et au bout de deux autres minutes les cristaux en baguettes du sel sodique se sont assez complètement formés, amoncelés autour de l'endroit qu'on a touché avec le fil de platine chargé du sel à examiner. Les tablettes du sel potassique se développent plus lentement et se dispersent sur un rayon beaucoup plus considérable.

Le sulfate céreux que j'avais employé auparavant <sup>1)</sup>, est à peu près égal, sous le rapport de la sensibilité, au sulfate bismuthique, mais les cristaux du sulfate sodico-céreux sont trop petits et trop imparfaits pour qu'on les distingue facilement et sûrement de ceux du sel double potassique. L'antimoniote potassique, préconisé par M. HAUSHOFER <sup>2)</sup>, a de même une valeur douteuse. Des cristaux bien formés ne s'obtiennent que dans les solutions diluées et après une longue attente; la marche de la réaction est un peu lente et est empêchée par la présence du calcium et du magnésium.

## Li.

3

a. Précipitation à l'état de carbonate. Limite: 0.00036 mgr. de Li.

b. Précipitation à l'état de fluorure. Limite: 0.00025 mgr. de Li.

c. Précipitation à l'état de phosphate. Limite: 0.0004 mgr. de Li.

a. La précipitation par le carbonate ammonique est préférable à la précipitation par d'autres carbonates. Dans les solutions diluées la formation de cristaux ne commence que pendant l'évaporation. Elle a sous ce rapport beaucoup de ressemblance avec la manière dont se sépare le gypse dans les solutions diluées. Les aiguilles fines et les prismes du carbonate lithique ont peu de ressemblance avec le sulfate ammonique; du reste on les distingue aisément entre eux par l'addition d'eau; en effet, le sulfate ammonique s'y dissout subitement, le carbonate lithique au contraire très lentement.

a

b. Le fluorure lithique a un aspect différent selon la nature du réactif qu'on emploie pour la précipitation. Le fluorure potassique produit de petits cristaux cubiques de 15—20 microns et parmi ceux-ci, dans le voisinage immédiat du réactif, de petits prismes isolés. Le fluorure sodique fait naître plus lentement des cubes de 20 microns et, dans le voisinage immédiat du réactif, nombre de prismes hexagonaux nettement terminés ( $\infty$  P. P.) de 30 microns. Le fluorure ammonique donne des cubes de 15—25 microns et, quand il est employé en excès, des rosettes rectangulaires de 80—100 microns. La sensibilité est de 0.0005 mgr. de lithium, si l'on emploie le fluorure sodique; elle monte jusqu'au double par l'addition du fluorure ammonique comme nous venons de l'indiquer ci-dessus. L'emploi de l'acide hydrofluosilicique n'est pas recommandable.

b

c. La précipitation par le phosphate sodique ne s'accomplit qu'après le chauffage. L'addition de carbonate sodique favorise la séparation du phosphate lithique, mais sous ces circonstances il est encore nécessaire de chauffer jusqu'au point

c

<sup>1)</sup> BEHRENS Mikr. Meth. p. 24. Ann. de l'Ecole Polyt. de Delft. I. p. 194.

<sup>2)</sup> HAUSHOFER. l. c. p. 99.

2. a. BEHRENS Microchemische Methoden, p. 26. Annales de l'Ecole Polyt. de Delft T. I. p. 196.

d'ébullition et la séparation complète ne s'effectue qu'en évaporant à siccité. Le résidu repris par l'eau abandonne des grains et des rhombes peu solubles, dont la forme n'est pas très caractéristique. 3. c

Quant aux autres réactifs, il est à remarquer que l'acide chloroplatinique ne donne point de précipité; l'acide phosphomolybdique et le sulfate bismuthique produisent dans les solutions des sels lithiques des précipités analogues à ceux que l'on obtient avec les sels potassiques, mais avec moins d'intensité. Il en est de même du chlorure stannique. L'antimoniote potassique sépare des solutions lithiques de fines aiguilles formant des concrétions spérolithiques concentriquement groupées de 30—50 microns; elles sont plus solubles que les cristaux du sel sodique qui se présentent sous la forme de lentilles de 8—20 microns.

H, Az. voyez: Az.

Cs.

- a.* Précipitation à l'état de chlorostannate. Limite: 0.0016 mgr. de Cs. 4  
*b.* Précipitation à l'état de silicomolybdate. Limite: 0.00025 mgr. de Cs.

*a.* Le chlorure stannique précipite dans les solutions pas trop diluées des sels césiques, même en présence d'un assez grand excès d'acide chlorhydrique, des octaèdres incolores, nettement terminés, de 30—40 microns. On évapore à siccité la solution à examiner, on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et l'on ajoute du chlorure stannique; sous ces circonstances on ne confondra pas facilement le césium avec le potassium et le rubidium, dont les chlorostannates sont beaucoup plus solubles dans l'acide chlorhydrique. Il en est tout autrement de l'ammonium dont les sels doivent être chassés après l'évaporation. On peut redoubler la sensibilité de la réaction en ajoutant de l'iodure sodique. Les cristaux de l'iodostannate ont la grosseur et la forme du chlorostannate mais la teinte jaune du chloroplatinate potassique. a

*b.* D'après M. PARMENTIER on peut séparer le césium et le rubidium du potassium au moyen de l'acide silicomolybdique. Comme réactif on peut employer une solution saturée du silicomolybdate ammonique. Ce liquide n'est pas précipité par les sels potassiques, sodiques et lithiques. Le chlorure ammonique précipite des cristaux rondelets de 8—19 microns, le chlorure césique en produit de 2—6 microns et le précipité causé par les sels de thallium a un grain encore plus fin. Tous ces précipités ont le même habitus que les phosphomolybdates. Ils se précipitent le mieux des solutions qui contiennent un peu d'acide azotique libre. b

L'acide chloroplatinique précipite très énergiquement les sels césiques; la

sensibilité de la réaction est environ égale à celle de la réaction décrite sous *b*. Les cristaux du chloroplatinate césique sont des octaèdres jaunes d'environ 8 microns. Une solution de chloroplatinate potassique ou une solution acide d'acide chloroplatinique dans 300 parties d'eau peut être employée au lieu du silicomolybdate ammonique. Il est vrai qu'il faut avoir soin d'empêcher l'évaporation en couvrant la préparation, parce que autrement il se sépare aussi du chloroplatinate potassique et ammonique. Les solutions concentrées des sels césiques sont instantanément précipitées par une solution d'acide chloroplatinique de cette concentration en produisant un dépôt cristallin très fin (de 3—5 microns); le chloroplatinate rubidique se précipite plus tard en cristaux d'une triple grosseur.

## Rb.

5

*a*. Précipitation à l'état de silicomolybdate. Limite: 0.007 mgr. de rubidium. *a*

Les cristaux du silicomolybdate rubidique se distinguent de ceux du sel césique analogue que je viens de décrire, par leur grosseur. Ils mesurent 10—20 microns. La limite de la précipitation instantanée est pour le chlorure rubidique à une dilution de 100 fois, tandis que le chlorure césique est encore précipité instantanément par une solution du réactif de 1 : 300.

Sous l'article Cs j'ai déjà traité de la précipitation du rubidium par l'acide chloroplatinique. La précipitation au moyen de l'acide tartrique ou du bitartrate sodique n'est pas recommandable, parce qu'il se précipite beaucoup de potassium avec le rubidium.

## Tl.

6

*a*. Précipitation à l'état de chlorure thalleux. Limite: 0.00016 mg. de Tl.

*b*. Précipitation à l'état d'iodure thalleux. Limite: 0.00003 mgr. de Tl.

*c*. Précipitation à l'état de chloroplatinate thalleux. Limite: 0.000008 mgr. de Tl.

*a*. L'acide chlorhydrique et les chlorures facilement solubles précipitent les solutions des sels thalleux en produisant des cubes incolores de 10—15 microns, caractérisés par leur forme bien accentuée et par un pouvoir réfringent considérable. Les solutions concentrées déposent des rosettes élégantes régulières de 50—100 microns. Elles sont blanches à la lumière incidente et presque noires à la lumière transmise. Le chlorure thalleux se dissout dans 400 parties d'eau, *a*

6. *a*. BEHRENS. Mikroch. Meth. p. 34. HAUSHOFER p. 125.

6. *b*. BEHRENS. Mikroch. Meth. p. 36. HAUSHOFER p. 125.



beaucoup mieux dans les acides sulfurique et azotique qui diminuent la sensibilité de la réaction. Le sel est de même assez soluble dans l'eau chaude; on l'obtient d'une telle solution sous la forme de cubes isolés. La réaction est facile à exécuter et très caractéristique. 6. a

b. Les iodures précipitent le thallium beaucoup plus facilement que les chlorures. Les formes des cristaux sont les mêmes que celles indiquées sous *a*; seulement les cristaux de l'iodure sont plus petits; les rosettes les plus grandes mesurent tout au plus 20 microns; elles ont une couleur jaune foncé et sont presque opaques. b

c. L'acide chloroplatinique précipite encore mieux que l'iodure potassique; les cristaux du chloroplatinate sont en même temps plus gros que ceux de l'iodure. Ils ont environ la moitié de la grosseur des cristaux du chloroplatinate césique, auxquels, du reste, ils ressemblent à s'y méprendre. Les cristaux les plus gros s'obtiennent par l'évaporation lente de solutions très diluées. c

L'acide phosphomolybdique produit dans les solutions thalleux très acides des cristaux en tout point pareils à ceux que je viens de décrire sous *c*. La réaction cependant est beaucoup moins sensible que la précédente; par contre elle présente l'avantage qu'on peut la contrôler en sursaturant par l'addition d'alcali. En effet le précipité de phosphomolybdate thalleux se transforme par l'action de la potasse et de la soude en molybdate thalleux ( $Tl_2 Mo O_4$ ) dont les propriétés caractéristiques seront décrites sous l'article Mo.

Les réactions proposées par M. HAUSHOFER, se basant sur l'emploi de l'acide oxalique et du bichromate potassique<sup>1)</sup>, le cèdent, quant à la sensibilité, aux réactions que je viens de décrire. Les données de M. HAUSHOFER concernant le chromate thalleux  $Tl_2 Cr O_4$  sont incomplètes; il est vrai que l'on obtient au début une poudre jaune clair, mais celle-ci se transforme après quelques minutes en aiguilles et en cristaux dentelés magnifiques. Au défaut des réactions par formation de chlorure et d'iodure, la formation de chromate pourrait rendre de bons services.

Enfin il me faut encore faire mention du chlorure thallique  $Tl Cl_3$  qu'on rencontre quelquefois parmi les produits des réactions microscopiques. Il cristallise en tablettes hexagonales incolores ou gris clair de 20—50 microns. Ce sel est plus soluble que le chlorure thalleux et cristallise sans altération dans l'eau chaude; il prend naissance entre autres quand on chauffe le chlorure thalleux avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide azotique, ou avec des solutions

<sup>1)</sup> HAUSHOFER. l. c. p. 127.

d'or et d'iridium. Parce que plusieurs composés thalleux ont le même aspect que le chlorure thallique, il faudra avoir soin de ne pas les confondre entre eux.

## Ag

7

- a.* Précipitation à l'état de chlorure. Limite: 0.0001 mgr. de Ag.  
*b.* Précipitation à l'état de chromate. Limite: 0.00015 mgr. de Ag.

*a.* Le précipité caséux et amorphe du chlorure argentique qui prend naissance en précipitant des solutions argentiques neutres ou acides à la température ordinaire, n'a aucune valeur pour les recherches microchimiques. On peut le faire cristalliser par le chauffage avec un excès d'acide chlorhydrique (STRENG) et par l'évaporation de sa solution dans la liqueur d'ammoniaque (HAUSHOFER). M. STRENG cite comme forme prédominante l'octaèdre, souvent groupé à trois ou à quatre; M. HAUSHOFER a obtenu surtout des cubes et la combinaison  $O. \infty O, O$ . Pour moi, je préfère la manière d'opérer de M. HAUSHOFER qui me semble plus facile et d'une application plus générale. On est forcé de recourir à de forts grossissements, parce que les cristaux du chlorure argentique sont excessivement petits (10, ou tout au plus 20 microns). Pour des quantités minimes d'argent on fera bien d'appliquer un grossissement de 400 fois. L'emploi de l'ammoniaque dans ce cas est beaucoup moins embarrassant que celui de l'acide chlorhydrique. Malgré la petitesse des cristaux, cette réaction a une grande valeur, surtout quand il s'agit de distinguer l'argent parmi un nombre plus considérable d'autres métaux. Les sels alcalins, même les chromates, phosphates et arséniate, n'ont aucune influence nuisible. Le chlorure zincique et le chlorure antimonique tendent à agrandir les cristaux et font naître surtout des tablettes hexagonales de 20—50 microns. L'acide chloroplatinique qui n'entre dans la solution ammoniacale qu'en petite partie, donne lieu à la formation de rosettes cruciformes de 60—90 microns et ayant une structure aussi compliquée que celles du chlorure thalleux. Le chlorure mercurique et le molybdate ammonique entravent la réaction, le chlorure stannique l'empêche totalement.

*b.* D'après M. HAUSHOFER le bichromate potassique forme dans une solution argentique un précipité, consistant en des baguettes ténues brunâtres ou noirâtres et des tablettes frangées. De nombreux essais avec des solutions argentiques des concentrations les plus différentes et acidulées par *très peu* d'acide azotique, traitées tantôt par le bichromate ammonique, tantôt par le bichromate potassique, m'ont toujours donné quantité de gros cristaux prismatiques d'une couleur rouge-sang magnifique. Dans l'espace de quelques minutes on peut obtenir des rectangles et des rhombes de  $30 \times 70$  microns ou des aiguilles

a

b

dentelées de  $300 \times 15$  microns; ces dernières peuvent parfois atteindre dans le cours d'un quart d'heure des dimensions de  $2000 \times 40$  microns. La recristallisation du chromate argentique microcristallin dans une solution ammoniacale ne me semble pas recommandable; par contre j'obtins des résultats magnifiques en précipitant le chromate dans une solution neutre et en recristallisant par un chauffage prudent réitéré avec une trace d'acide azotique. Avec cette modification je préfère cette réaction à celle que j'ai décrite sous *a*, pourvu que soient absents des chlorures insolubles et de grandes quantités de métaux précipitables par le bichromate en solution acide. 7. b

M. HAUSHOFER<sup>1)</sup> a encore proposé de rechercher l'argent par la formation du carbonate, de l'arsénite, du phosphate, de l'oxalate, du tartrate et de l'acétate<sup>2)</sup>. M. STRENG fixe l'attention sur l'arséniate<sup>3)</sup>. Tous ces composés sont solubles dans l'ammoniaque et les acides forts; l'arséniate qui se présente sous la forme de cristallites rouge brun à trois ou à quatre rayons n'est pas attaqué par l'acide acétique libre. L'acétate cristallise surtout très facilement en formant de longues tablettes nacrées qui se prêtent très bien à la recherche microchimique, non pas tant de l'argent que de l'acide acétique.

Mg. 8

*a.* Précipitation à l'état de phosphate magnésico-ammonique. Limite: 0.0000012 mgr. de Mg.

*b.* Précipitation à l'état de pyroantimoniate magnésique.

*a.* On peut se servir comme réactif d'une granule de sel de phosphore, généralement usité dans les essais au chalumeau. On l'introduit dans la liqueur à examiner à laquelle on a d'avance ajouté du chlorure ammonique et un excès d'ammoniaque et qu'on a chauffée doucement. Le chauffage, prescrit par M. STRENG, est très favorable à la formation de cristaux bien développés. Des solutions contenant plus de 0.5 p. ct. de magnésium donnent pour la plupart des rudiments cristallins en forme de X; ce n'est que vers la fin de la précipitation qu'apparaissent les cristaux caractéristiques hémimorphes, appartenant au système rhombique et mesurant 10—20 microns. Il est à remarquer que, à côté du composé  $Mg. H_4 Az. P O_4 + 6 H_2 O$ , il peut se former des sels de composition analogue et isomorphes [de Fe, Mn, Co, et Ni. Le fer et le manganèse sont éliminés, quand on attend deux minutes après l'addition de l'ammoniaque avant d'ajouter le a

<sup>1)</sup> HAUSHOFER l. c. p. 120.

<sup>2)</sup> STRENG. Anleitung z. Bestimmen der Minerale. Giessen. 1890, p. 85.

<sup>3)</sup> S. a. BEHRENS. Microch. Anal. p. 21. Annales de l'Ec. Pol. de Delft. T. I. p. 197—198.

phosphate. (Voir du reste les articles: Co et Ni). Enfin il est encore à remarquer **8. a** que quelquefois la réaction ne réussit pas parce que le liquide ne contient pas une quantité suffisante de chlorure ammonique.

**b.** Le pyroantimoniate magnésique forme des prismes hexagonaux brillants de la composition  $Mg H_2 Sb_2 O_7 + 9 H_2 O$ ; il prend naissance dans la précipitation des solutions magnésiques par l'antimoniate potassique. La circonstance que le sodium et le calcium sont précipités en même temps, ôte à cette réaction beaucoup de sa valeur.

Le *ferrocyanure potassique* ne précipite pas les solutions magnésiques neutres et acides; en ajoutant de l'ammoniaque, l'on voit se former de fines aiguilles et des tablettes d'un sel double. Le *tartrate* offre des phénomènes analogues.

La sensibilité de ces deux dernières réactions n'est que  $\frac{1}{10}$  de celle de la réaction *a*.

L'*acide oxalique* ne donne pas de précipité dans des solutions neutres. Par l'addition d'une grande quantité d'acide acétique il se précipite de fines aiguilles d'oxalate magnésique.

Dans les solutions qui contiennent le magnésium et le zinc, l'acide oxalique précipite un sel double en tablettes hexagonales, mais sans qu'on puisse être suffisamment sûr de cette réaction.

Les solutions magnésiques additionnées de bicarbonate sodique restent longtemps limpides. Il ne se forme des flocons que pendant l'évaporation. Si le calcium est présent, la cristallisation régulière du carbonate calcique est empêchée et il se forme un précipité granuleux et sphérolithique.

Le *fluosilicate* dont la formation a été proposée par M. BOŘICKÝ <sup>1)</sup> se présente sous l'aspect de cristaux rhomboédriques; de même que le fluosilicate calcique c'est un sel très soluble.

## Be

9

Précipitation par l'oxalate potassique. Limite 0.00008 mgr. de Be. Limite de la précipitation instantanée à une concentration du sulfate béryllique de 1 : 600.

Le sulfate béryllique est précipité par l'addition d'une petite quantité d'oxalate potassique; il se forme des dendrites d'oxalate béryllique assez solubles en forme de X. Un petit excès du réactif donne lieu à la séparation d'un sel double beaucoup moins soluble, présentant l'aspect de gros cristaux monocliniques fortement réfringents qui rappellent les macles du gypse par la formation de cristallisations analogues. En employant un excès plus considérable d'oxalate, il

<sup>1)</sup> BOŘICKÝ. l. c. p. 21.

se forme des agrégats volumineux de rhombes. L'oxalate ammonique convient 9 beaucoup moins pour provoquer la réaction et l'oxalate sodique ne donne pas de précipité du tout. L'addition de chlorure mercurique a pour effet que l'apparition des gros cristaux monocliniques est prédominante et que ceux-ci sont mieux formés et allongés dans une direction. Sous cet état ils mesurent 120—200 microns et présentent l'aspect des cristaux naturels de gypse, y compris les macles en fer de lance et les macles à quatre individus formés par la soudure de deux macles par les faces de la pyramide. Ils montrent des phénomènes de polarisation très vifs entre les nicols croisés. L'extinction a lieu sous un angle de 40°.

L'influence favorable du chlorure mercurique se manifeste surtout clairement, quand on est obligé d'amener la cristallisation par l'évaporation de solutions diluées. C'est alors que la ressemblance aux cristaux de gypse est très frappante. Quand on a affaire à des solutions ammoniacales de carbonate béryllique, il est nécessaire de les évaporer à siccité et de dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique. Pour faire réussir la réaction, on doit avoir une solution neutre et ajouter un excès d'oxalate potassique. La présence de l'aluminium n'a aucun effet nuisible, ni celle du magnésium dont les sels ne sont pas précipités par un excès du réactif nommé, même en cas qu'ils soient en solution concentrée.

Les réactions proposées par M. HAUSHOFER <sup>1)</sup>, ayant pour but de faire naître des cristaux de chloroplatinate et sulfate bérylliques, ont peu de valeur, parce qu'elles se basent sur la supposition que le sel béryllique est isolé dans le liquide à examiner et parce que les réactions elles-mêmes ne sont pas sensibles. Le sulfate béryllique est assez soluble et le chloroplatinate doit être rangé parmi les sels déliquescents.

On réussit mieux en appliquant à la recherche du béryllium la réaction de M. STRENG au moyen de l'acétate sodique et de l'acétate d'uranyle; sous ce rapport le béryllium se comporte comme le magnésium. L'acétate d'uranyle donne avec les sels bérylliques et avec *un peu* d'acétate sodique des cristaux jaune pâle rhomboédriques, qui peuvent atteindre une longueur de 200 microns, quand ils se sont lentement formés. Si au contraire la cristallisation s'est accomplie rapidement, on voit apparaître des squelettes d'un aspect tétraédrique. Un excès d'acétate sodique peut empêcher la formation des cristaux rhomboédriques du sel triple, parce que alors il se forme des tétraèdres de l'acétate sodico-uranylique au lieu du sel précédent. En ce cas on fera bien d'employer l'acétate uranylique et l'acétate ammonique et en cas de besoin on pourra précipiter par

<sup>1)</sup> HAUSHOFER, l. c. p. 23, 24.

l'ammoniaque et éloigner une partie du sel sodique en faisant absorber la liqueur par du papier à filtrer. 9

M. RÖSSLER a proposé une méthode se basant sur la précipitation de phosphate ammonico-béryllique. On précipite une solution béryllique par le phosphate ammonique, on dissout le dépôt dans l'acide chlorhydrique, on neutralise soigneusement le liquide et on chauffe jusqu'à ébullition. Cette méthode cependant a le désavantage que le précipité, quoique dense et se déposant facilement, n'est pas cristallin du tout.

## Mn.

10

- a. Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.001 mgr. de Mn. Quand on précipite par un oxalate et non par l'acide oxalique la limite est de 0.0005 mgr. de Mn.
- b. Précipitation sous la forme de  $Mn. H_4 Az. P O_4 + 6 H_2 O$ . Limite: 0.0003 mgr. de Mn.
- c. Précipitation sous la forme de peroxyde par l'évaporation avec l'acide azotique et le chlorate potassique. Limite: 0.0002 mgr. de Mn.

a. Dans les solutions contenant un peu d'acide acétique, l'acide oxalique précipite des étoiles caractéristiques de 100—120 microns. Chaque étoile se forme par le croisement de trois baguettes incolores, dont chacune a pris naissance par la soudure de deux longs prismes qui possèdent une facette basale inclinée sous un angle de 60°. L'axe de ces prismes coïncide avec la direction de l'extinction à la lumière polarisée.

En présence d'une grande quantité de zinc, de nickel ou de cobalt, la formation de ces agrégats étoilés est entravée. Les acides forts empêchent la précipitation par l'acide oxalique; un excès de sels alcalins a de même une influence nuisible.

b. Afin d'éviter l'oxydation rapide des sels manganoux en solution ammoniacale, on chauffe le porte-objet chargé de la solution acide et on y ajoute un mélange d'ammoniaque et de phosphate. Les cristaux hémimorphes atteignent des dimensions de 40 microns; ils ressemblent parfaitement à ceux du phosphate magnésico-ammonique. Pour un examen plus approfondi on peut les laver à l'eau, ce qui est facile à effectuer, parce que les cristaux adhèrent au verre. Si l'on ajoute maintenant de la potasse ou de la soude, avec une goutte de peroxyde d'hydrogène, ils se colorent en brun tout en conservant leur forme primitive.

c. On peut séparer le manganèse (et de même le cobalt) du magnésium, du zinc et du nickel par la précipitation de la solution ammoniacale au moyen du peroxyde d'hydrogène; la séparation du manganèse et du cobalt se fait par l'ébullition avec l'acide azotique et le chlorate potassique. En évaporant ensuite

avec précaution, on obtient une pellicule brun noir de peroxyde manganique qu'on peut très bien laver et qui se prête à un examen plus approfondi, soit en appliquant la réaction décrite sous *b*, soit en faisant l'essai au chalumeau avec le carbonate sodique. 10. c

Il est encore à remarquer que toutes les réactions décrites, servant à la recherche du manganèse, cèdent le pas, quant à la sensibilité, à la réaction au chalumeau que je viens de citer, réaction qui est en même temps éminemment caractéristique.

## Co.

11

- a.* Précipitation par l'azotite potassique. Limite: 0.0001 mgr. de Co.
- b.* Précipitation par le rhodanure mercuri-ammonique. Limite: 0.0003 de Co.
- c.* Précipitation à l'état de phosphate ammonico-cobalteux. Limite: 0.00002 mgr. de Co.

*a.* On peut employer pour cette réaction des solutions acides ou ammoniacales. Dans ces dernières l'addition d'azotite potassique produit une coloration jaune brun intense. En ajoutant ensuite de l'acide acétique, on voit paraître des grains minimes jaunes du composé  $K_6 Co_2 Az_{12} O_{24} + 3 H_2 O$ , presque noirs à la lumière transmise et ayant un diamètre de 2—4 microns. Quand la précipitation a lieu dans une solution chaude et que par là la séparation du composé nommé va plus lentement, les cristaux peuvent atteindre un diamètre de 20 microns et se présentent alors sous la forme de cubes et d'octaèdres d'une teinte jaune très foncée. La réaction est surtout précieuse parce qu'elle n'atteste que la présence du cobalt et qu'il est facile de séparer le liquide, contenant du nickel, du précipité adhérent au verre. a

*b.* Une solution de rhodanure mercurique dans le rhodanure ammonique donne avec les sels cobalteux une réaction commode et très caractéristique. On fera bien d'employer un peu plus de rhodanure ammonique que la quantité nécessaire pour dissoudre le rhodanure mercurique et d'éviter des solutions cobalteuses fortement acides et des liqueurs ammoniacales. L'acide acétique n'a presque aucune influence sur la réaction. Les cristaux du rhodanure cobalto-mercurique sont de magnifiques rhombes bleus, groupés ordinairement en masses d'une forme particulière et en globes hérissés d'épines. Les cristaux sont assez solubles dans l'eau chaude et apparaissent de nouveau à la marge de la goutte pendant l'évaporation. L'ammoniaque décolore le composé; l'acide acétique fait b

11. *a.* STRENG. Ber. d. oberhess. Ges. XXIV. p. 58.

naître de nouveau les cristaux dans la solution ammoniacale. Le peroxyde d'hydrogène et la soude attaquent à peine les cristaux mais brunissent l'eau-mère. 11. a

La réaction au moyen du rhodanure mercuri-ammonique permet de déceler le cobalt sans séparation précédente de métaux analogues. Les sels de nickel ne donnent pas de précipité avec le réactif, les sels de zinc produisent des rhombes blancs; si le zinc est accompagné de cobalt, il se forme des cristaux mixtes bleu pâle. On peut profiter de la réaction *b*, quand il s'agit de rechercher de petites quantités de cobalt en présence d'un grand excès de sels alcalins. Les sels cuivriques produisent des rhombes et des aiguilles dentelées verdâtres et ne forment point de cristaux mixtes avec les sels zinciques et cobalteux.

*c*. La précipitation s'exécute comme dans la réaction 10 *b*. Les cristaux sont élancés et peuvent atteindre une longueur de 100 microns en présence d'un excès de chlorure ammonique et d'ammoniaque. Ils se colorent en brun foncé par l'addition de la potasse et du peroxyde d'hydrogène; en appliquant cette réaction, on évite de confondre le cobalt avec le nickel. Si l'on s'attend à trouver ce dernier élément en compagnie du cobalt, on peut revenir à la réaction précédente pour déceler dans les cristaux du phosphate double la présence du cobalt. A cet effet on lave légèrement le précipité avec de l'eau et on traite les cristaux par l'acide acétique et le rhodanure mercuri-ammonique. L'addition de chlorure zincique rend de bons services dans cette réaction. e

Pour séparer le magnésium, le zinc, et le nickel du cobalt (et du manganèse) on peut précipiter ces derniers par le peroxyde d'hydrogène dans la solution ammoniacale.

Par rapport à la précipitation par l'acide oxalique d'après M. HAUSHOFER, voir la réaction 12 *c*.

## Ni.

12

- a*. Précipitation par l'azotite potassique et l'acétate plombique. Limite: 0.000008 mgr. de Ni.
- b*. Précipitation sous la forme de phosphate ammonico-nickeleux. Limite: 0.00001 mgr. de Ni.
- c*. Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.001 mgr. de Ni.

*a*. L'azotite potassique ne produit aucun changement visible ni dans les solutions acides ni dans les solutions ammoniacales des sels nickeleux. Quand on ajoute de l'azotite potassique à une solution ammoniacale, on obtient un précipité blanc épais de sels plombiques insolubles; si maintenant on met une gouttelette d'acide acétique en contact avec ce précipité, le nickel se sépare à a



l'état du composé  $K_2 Ni Pb Az_6 O_{12}$ , se présentant sous l'aspect d'une poudre jaune qui se dépose en partie sur le sel plombique. On favorise la réaction en chauffant doucement. Le précipité est soluble dans l'eau et dans l'acide acétique chaud; il ressemble sous le rapport de la forme et de la couleur à l'azotite cobalti-potassique. Les sels barytiques, strontiques et calciques ont la même action que ceux du plomb, mais celle-ci est plus lente. En cas que le liquide contienne beaucoup d'un sulfate soluble, il faut employer un sel calcique au lieu d'un sel plombique, ce qui a pour effet que la réaction se tire à la longue et que le précipité est moins compact. 12. a

*b.* La précipitation exige beaucoup d'ammoniaque et de chlorure ammonique; elle réussit encore mieux avec le chlorure ammonique et le bicarbonate sodique. Les cristaux du phosphate ammonico-nickeleux sont plus courts que ceux du composé cobalteux; souvent leur coupe transversale se montre quadratique. Ils ne brunissent pas par l'addition du peroxyde d'hydrogène et de la soude caustique. De même les solutions nickeleuses ammoniacales ne subissent aucune oxydation par l'addition du peroxyde nommé. b

*c.* L'acide oxalique agit encore plus lentement sur les solutions des sels nickeleux que sur celles des sels cobalteux et la précipitation est en outre moins complète, même après une longue attente. La sensibilité de la réaction n'est que  $\frac{2}{5}$  de celle qu'on atteint avec les sels cobalteux. L'oxalate nickeleux se précipite à l'état pulvérulent en troublant la goutte d'essai tout entière et ressemble sous ce rapport à l'oxalate cuivrique. c

Un excès d'oxalate potassique donne lieu à la formation de cristaux pyramidaux. Tandis que les solutions ammoniacales des sels cobalteux, surtout en présence d'une grande quantité de chlorure ammonique, restent limpides pendant plusieurs heures, l'oxalate nickeleux se sépare après quelque temps de pareilles solutions sans avoir subi aucune altération sensible.

La méthode de LAUGIER pour la séparation du nickel et du cobalt qui se base sur cette différence et qui vient d'être préconisée de nouveau par M. HAUSHOFER, laisse beaucoup à désirer et met en tout cas fortement à l'épreuve la patience de l'observateur.

#### Zn.

- a.* Précipitation par le bicarbonate sodique. Limite: 0.00001 mgr. de Zn.
- b.* Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.0001 mgr. de Zn.
- c.* Précipitation par le rhodanure ammonico-mercurique. Limite: 0.0001 mgr. de Zn.
- d.* Précipitation par le ferricyanure potassique. Limite: 0.00005 mgr. de Zn.

15

*a.* Le bicarbonate sodique précipite dans les solutions acides, contenant du cadmium et du zinc, d'abord le cadmium sous la forme de globules fortement réfringentes de 2 microns. Bientôt on voit paraître un trouble floconneux de carbonate zincique qui s'éclaircit par l'addition d'un excès de bicarbonate sodique et se transforme en un amas de cristaux tétraédriques de la composition  $\text{Na}_6 \text{Zn}_3 \text{C}_{11} \text{O}_{33} + 8 \text{H}_2 \text{O}$ . **15. a**

La formation de ce composé est très propre à déceler le zinc à côté d'autres métaux à cause de la forme caractéristique des cristaux cités et de leur propriété d'adhérer fortement au verre. Le carbonate potassique produit des tétraèdres plus volumineux, ayant une tendance plus marquée à former des mâcles; le carbonate lithique donne lieu à la formation de cristaux encore plus grands et plus hérissés. Les sels ammoniques entravent à un haut degré la réaction et sous leur influence il se forme de petites globules de 6—10 microns. Les sels magnésiques occasionnent la séparation d'un précipité fin et granuleux. La présence du cadmium nuit à la formation des tétraèdres, quand la quantité de cet élément surpasse les 5 p. ct.

La manière dont se comportent les solutions ammoniacales diffère entièrement des phénomènes que présentent les solutions acides. Dès qu'on ajoute du carbonate sodique, le sel cadmique est précipité en grumeaux de 2—3 microns. La séparation du composé zincique commence après quelque temps à la marge de la goutte. D'abord on voit paraître des grains transparents très réfringents qui se développent rapidement pour devenir des tétraèdres d'une dimension allant jusqu'à 25 microns. Le cadmium ne trouble presque pas cette réaction. Le sel cobalteux se sépare à l'état floconneux, le sel nickeleux à l'état pulvérulent sans nuire à la réaction. Les sels calciques ont une influence à peine sensible. Par contre les sels magnésiques entravent le développement des tétraèdres et provoquent la formation de grains ronds et polyédriques. Une petite quantité de magnésium peut être précipitée de la solution ammoniacale par l'addition prudente de phosphate sodique, mais si le liquide contient beaucoup de magnésium, on fera mieux de précipiter le zinc et le cadmium à l'état de métaux ou d'oxalates. Après avoir éliminé la plus grande partie du sel magnésique, on dissout les métaux dans l'acide chlorhydrique ou les oxalates en évaporant avec un peu d'acide sulfurique et puis on suit la manière d'opérer comme je viens de la décrire.

*b.* L'acide oxalique précipite dans les solutions zinciques, même en présence d'une quantité considérable d'acide chlorhydrique, l'oxalate  $\text{Zn C}_2 \text{O}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$  en petits cristaux prismatiques de 20—25 microns. Ils sont un peu plus longs que les cristaux analogues de l'oxalate strontique et ont d'ordinaire des angles et **b**

des bords obtus. Les oxalates précipitent plus rapidement que l'acide oxalique et donnent des cristaux plus petits. L'oxalate zincique forme avec l'oxalate potassique et l'oxalate ammonique des sels doubles peu solubles, ayant la même forme que les composés analogues cobalteux et nickeleux. Il est très soluble dans l'ammoniaque et se sépare de la solution ammoniacale en rosettes magnifiques, touffues et frisées de 200—700 microns. L'oxalate ammonico-zincique se comporte de la même manière. Si le liquide contient beaucoup de sel magnésique, l'acide oxalique précipite un sel double; à partir de la marge l'on voit se développer des tables hexagonales très pâles de 40—60 microns; le chlorure ammonique les détruit. Les sels cadmiques n'ont aucune influence sur la séparation de l'oxalate zincique et sont masqués dans cette réaction par les sels zinciques. La cristallisation de l'oxalate zincique d'une solution ammoniacale est entravée à un haut degré par la présence du cadmium et plus encore du magnésium qui a pour effet la formation de petites globules informes au lieu de rosettes. 15. b

c. La forme primitive du rhodanure zincico-mercurique est une baguette rectangulaire. Sous cet aspect on voit paraître quelquefois le composé dans les solutions très diluées et en présence d'un grand excès de rhodanure ammonique. Les solutions quelque peu concentrées donnent des produits cristallins fourchus ou dendritiques souvent aussi courbés et panachés. La présence de sel magnésique ne nuit pas à la réaction, celle de sel cadmique a une influence à peine sensible mais tend à rendre moins complexes les formes du précipité. La manière dont se comportent les sels cobalteux a déjà été traitée sous l'article 11 b. c

d. Le ferrocyanure potassique précipite un composé gélatineux, le ferricyanure une combinaison jaune, pulvérulente et en cas que les solutions soient très diluées et qu'on ralentisse la réaction en faisant diffuser deux gouttes l'une dans l'autre, des tablettes quadratiques de 5—12 microns. Les sels magnésiques sont sans influence sur cette réaction sensible. Les sels cadmiques donnent sous des conditions identiques des cristaux de la même grosseur et de la même forme. d

Le *phosphate zincique* est soluble dans l'ammoniaque sans qu'il se sépare un phosphate double. Avec l'*arseniate* au contraire l'on obtient en solution ammoniacale des cristaux hémimorphes appartenant au système rhombique et ressemblant par rapport à la forme et à la grosseur au phosphate ammonico-magnésique. Le cadmium se comporte tout à fait comme le zinc.

Quant au *chromate zincique*, il est à remarquer qu'il ressemble au chromate strontique et est précipité sous les mêmes conditions. Il se dissout dans l'ammoniaque tout comme le chromate cadmique qui lui ressemble. Les sels magnésiques n'exercent aucune influence sur ces précipitations.

- a.* Précipitation par le bicarbonate sodique. Limite: 0.00001 mgr. de Cd.
- b.* Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.00034 mgr. de Cd.
- c.* Précipitation par le rhodanure ammonico-mercurique. Limite: 0.001 mgr. de Cd.
- d.* Précipitation par le ferricyanure potassique. Limite: 0.00003 mgr. de Cd.

*a.* La précipitation du cadmium, au moyen du bicarbonate sodique dont j'ai déjà parlé ci-dessus (13. *a*) n'a, à cause de la nature fine et granuleuse du précipité, pas de qualité démonstrative, à moins qu'elle ne soit provoquée dans une solution ammoniacale d'où l'on a éliminé auparavant le magnésium, le nickel, etc. par l'emploi de phosphate alcalin. Quand la quantité du précipité n'est pas trop minime, on peut recourir à la réaction *b.* comme moyen de contrôle.

*b.* L'acide oxalique précipite dans les solutions des sels cadmiques l'oxalate  $\text{Cd C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Les solutions exemptes de zinc donnent avec l'acide oxalique des rhombes très caractéristiques et des parallélépipèdes du système monoclinique de 40—80 microns qui éteignent la lumière polarisée sous un angle de 24°. Une quantité de 10 p. ct. de zinc nuit déjà considérablement à la réaction et quand le contenu en zinc monte jusqu'à 30 p. ct. on ne voit paraître que la forme du composé  $\text{Zn C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . L'évaporation d'une solution ammoniacale d'oxalate cadmique pur donne lieu à la cristallisation de baguettes et de tablettes; en présence des sels zinciques on ne voit paraître que des sphérolites qui n'ont rien de caractéristique. Les acides ralentissent la précipitation de l'oxalate cadmique et la même influence est exercée par les sels aluminiques, chromiques et ferriques. En même temps la grosseur des cristaux augmente jusqu'à 120 microns de diamètre et l'on voit paraître quantité de macles intercroisées. Si l'on ajoute du sulfate aluminique et en même temps un peu d'acide acétique, la plus grande partie du zinc peut être précipitée, tandis que le sel cadmique reste en dissolution et peut se séparer plus tard par l'addition d'oxalate potassique.

On opère beaucoup mieux en combinant les réactions *a* et *b* de la manière suivante: On précipite le cadmium d'une solution ammoniacale par le bicarbonate sodique; on soutire la liqueur qui contient la plus grande partie du zinc et l'on ajoute une goutte d'eau et un grain d'acide oxalique au précipité grenu.

La séparation au moyen de la potasse donne des résultats moins satisfai-

14. *b.* HAUSHOFER. loc. cit. p. 53.

sants; de même l'analyse au moyen du carbonate ammonique n'est pas suffisamment sûre. 14. b

c. Ce composé forme de gros prismes rectangulaires et des pseudopyramides. En présence des sels zinciques on n'observe que les formes du rhodanure zincico-mercureux. Le sel cadmique donne des cristaux mixtes d'un bleu clair avec les sels cobalteux. c

d. Le ferricyanure cadmique se présente sous la forme de cristaux jaunes cubiques de 3—4 microns, semblables à ceux du ferricyanure zincique. d

A propos du *chromate*<sup>1)</sup>, il est à remarquer que les sels de cadmium se comportent envers le bichromate potassique tout à fait comme les sels zinciques et strontiques. Pour avoir des cristaux bien formés, il faut ralentir considérablement la réaction comme dans le cas des sels zinciques.

La précipitation du cadmium à l'état de métal par le zinc<sup>2)</sup> est préférable à celle par le magnésium. Ce dernier métal précipite rapidement et complètement le zinc et le cadmium de leurs solutions acides. On peut extraire la plus grande partie du zinc contenu dans l'éponge métallique par l'acide acétique chaud.

#### Ce.

a. Précipitation par le sulfate sodique. Limite: 0.00002 mgr. de Ce.

b. Précipitation par le carbonate sodique. Limite: 0.00005 mgr. de Ce.

c. Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.00004 mgr. de Ce.

d. Précipitation par le ferrocyanure potassique. Limite: 0.0001 mgr. de Ce.

a. Le sulfate sodique donne une réaction sensible mais quelque peu lente avec les sels cériques. La précipitation est activée par un chauffage modéré. Le précipité blanc et pesant consiste en petits cristaux lentilliformes d'environ 5 microns. L'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique favorise la précipitation mais du reste un excès d'un acide fort est à éviter ou on doit neutraliser son influence par l'addition d'acétate magnésique. Le sulfate potassique précipite des solutions des sels cériques des disques ronds de 4—6 microns. Le sulfate thalleux précipite des tables incolores pseudo-hexagonales (appartenant probablement au système rhombique) qui peuvent acquérir des dimensions de 100 microns. Tous ces sulfates doubles se retrouvent avec de petites variations dans la série des sels lanthaniques et didymiques. a

<sup>1)</sup> HAUSHOFER. l. c. p. 54.

<sup>2)</sup> HAUSHOFER. l. c. p. 52.

*b.* Le carbonate sodique produit un précipité floconneux dans les solutions des sels céreux; un excès du réactif a pour effet que le précipité devient cristallin après quelque temps. Il se forme des globules hérissés de pointes de 20—30 microns, et à la marge de la goutte des rhombes très allongés de 20—30 microns. Ces derniers sont très caractéristiques pour le cérium et leur formation n'est pas empêchée par la présence des sels lanthaniques et didymiques. **15. b**

L'oxalate céreux et le sulfate céroso-sodique donnent de même avec un excès de carbonate sodique ces cristaux hérissés mais plus lentement que le sulfate céreux.

*c.* L'acide oxalique produit d'abord dans les solutions neutres et faiblement acides des sels céreux un précipité fin et pulvérulent. Bientôt des globules et de petites croix apparaissent dans le précipité; à une distance plus grande de l'acide oxalique l'on voit des sphérolites mats qui se développent en formant en partie des croix de 70—120 microns, en partie des quadrats de 30—50 microns. Le sel double avec l'oxalate potassique n'offre rien de caractéristique. **c**

*d.* Le ferrocyanure potassique précipite des grains transparents mesurant 4—6 microns, quelques-uns ronds, d'autres quadrangulaires et à angles arrondis. La réaction marche de même lentement quand on ajoute le ferrocyanure potassique au sulfate céroso-sodique. **d**

Je n'ai pas réussi à obtenir des résultats satisfaisants en essayant la réaction par formation du formiate, recommandée par M. HAUSHOFER <sup>1)</sup>. La cristallisation marchait lentement et les cristaux étaient confus. Par une calcination ménagée le sulfate cérique se transforme en sulfate céreux, l'oxalate céreux et le sulfate céroso-sodique mélangé de carbonate alcalin donnent de l'oxyde cérique non attaquant par l'acide azotique dilué. Par là il est possible de séparer approximativement dans des quantités minimales de sels cériques le cérium du lanthane et du didyme; en effet, en extrayant le produit de la calcination par l'acide azotique étendu, les sels de ces derniers éléments se dissolvent, tandis que l'oxyde cérique rouge-jaune reste indissous.

#### La

**16**

- a.* Précipitation par le sulfate sodique. Limite: 0.00004 mgr. de La.
- b.* Précipitation par le carbonate sodique. Limite: 0.00006 mgr. de La.
- c.* Précipitation par le l'acide oxalique. Limite: 0.00006 mgr. de La.
- d.* Précipitation par le ferrocyanure potassique. Limite: 0.0001 mgr. de La.

<sup>1)</sup> HAUSHOFER. l. c. p. 46.

*a.* La précipitation par le sulfate sodique marche lentement à une basse température dans les solutions diluées des sels lanthaniques; à partir de la marge de la goutte il se forme des baguettes de 10—12 microns arrondies aux bouts. Le mélange est très sensible à la chaleur; par le chauffage le liquide se trouble, devient laiteux et dépose un précipité pulvérulent permanent. — Les solutions lanthaniques se comportent envers le sulfate thalleux comme celles des sels céreux. 16. a

*b.* Le carbonate sodique produit un précipité floconneux presque gélatineux montrant au bout d'environ cinq minutes une tendance à devenir cristallin en contact avec un excès du réactif. Après une demi-heure tout est transformé en des cristaux hérissés semblables à ceux du carbonate céreux (15 *b*). Les agrégats épineux d'un diamètre de 40—70 microns consistent en tablettes très oblongues ténues et pâles qu'on trouve rarement isolées ou maclées. b

*c.* L'acide oxalique précipite les solutions d'azotate lanthanique en formant un dépôt pulvérulent (des grains de 3 microns) d'oxalate neutre; la poudre se change bientôt en aiguilles et en rhombes allongés d'un oxalate acide de 60 microns; ils sont ordinairement réunis en gerbes de 40—100 microns. c

*d.* Une petite quantité de ferrocyanure potassique précipite d'une solution d'azotate lanthanique de petits rhombes de 50 microns. Un excès du réactif donne lieu à la formation d'hexagones incolores isotropes de 30—40 microns et change les rhombes précipités au début en prismes mats ayant la forme de tonneaux. d

## Di

17

*a.* Précipitation par le sulfate sodique. Limite: 0.00007 mgr. de Di.

*b.* Précipitation par le carbonate sodique. Limite: 0.0001 mgr. de Di.

*c.* Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.0001 mgr. de Di.

*d.* Précipitation par le ferrocyanure potassique. Limite: 0.00015 mgr. de Di.

*a.* La précipitation marche encore plus lentement que dans les solutions lanthaniques. Le chauffage a un effet analogue à celui que j'ai décrit sous 16 *a*, mais le phénomène est moins saillant. La forme et la grosseur des petits cristaux sont les mêmes que celles du sel double lanthanique. La réaction avec le sulfate thalleux ne se distingue pas de celle avec le sulfate céreux.

*b.* L'assertion que le carbonate didymique n'est pas apte à prendre l'état cristallisé (Wurtz. Dictionnaire de Chimie) n'est pas tout à fait conforme à la vérité. Il est vrai que le précipité, produit par le carbonate sodique dans les solutions des sels lanthaniques, conserve plus longtemps sa nature floconneuse b

que les carbonates céreux et lanthanique. La cristallisation qui commence environ une demi-heure après la précipitation ne donne qu'un produit très chétif. On obtient des globules pâles incolores de 6—12 microns qui se réunissent peu à peu pour former des sphérolithes grenus de 20—40 microns, mais jamais des cristaux aciculaires ou des tablettes.

17. b

*c.* Le précipité ressemble beaucoup à l'oxalate céreux mais est un peu moins dense et se transforme plus vite en des cristaux cruciformes et des globules hérissés.

c

*d.* Le ferrocyanure potassique produit dans les solutions des sels didymiques des précipités cristallins difficiles à décrire. Au début la précipitation s'accomplit de la même manière que dans les solutions des sels céreux (15 *d.*), mais bientôt l'on aperçoit des tables hexagonales plus grandes parmi lesquelles il y en a plusieurs à côtés concaves, puis encore des rosettes à six feuilles et à stries radiales qui se développent peu à peu en formant des étoiles et des dendrites gracieuses. Vues de côté, ces formations cristallines présentent l'aspect d'une boîte ronde à fond et à couvercle bombés; souvent, quand les faces terminales supérieures sont inégalement développées, elles rappellent les boutons de manchette. Les faces de  $\infty$  P sont d'ordinaire peu développées. Le diamètre de ces cristaux en forme de boîte ou de bouton peut atteindre les 60 microns; les exemplaires les plus gros ont une teinte d'améthyste très caractéristique, virant au gris. L'azotate didymique me fournit une fois des cristaux bien développés de la combinaison R. O. R. — R. La précipitation des solutions didymiques par le ferrocyanure potassique commence un peu plus tard et marche plus lentement que celle des sels lanthaniques. Elle est encore applicable au sulfate didymico-sodique qui, comme le sel céreux correspondant, est lentement décomposé par le ferrocyanure potassique.

d

On n'a pas trouvé jusqu'ici de réaction qui permette de distinguer le lanthane et le didyme dans les solutions de leur sels mélangés en toutes proportions. La séparation doit être exécutée en fondant les azotates, ce qui a pour effet la formation de l'azotate didymique basique insoluble. L'opération est encore possible avec 0.1 gr. des azotates mélangés et sur les produits obtenus on pourra appliquer avec succès les réactions décrites sous 16 et 17 *b.*

#### Y er Er.

18

*a.* Précipitation par l'acide oxalique.

*b.* Précipitation à l'état d'oxalate dans une solution ammoniacale. Limite: 0.00003 mgr. de Y.



*a.* Les cristaux qu'on obtient d'une solution neutre ou faiblement acide des sels yttriques par la précipitation au moyen de l'acide oxalique, sont très minimes, même en cas que la dilution ait été poussée très loin. L'addition de l'acide chlorhydrique en grande quantité donne lieu à la formation de cristaux cruciformes de 25 microns. La limite de la réaction est alors de 0.005 mgr. de Y. 18.a

*b.* Quand on dissout l'oxalate d'yttrium et d'erbium dans le carbonate ammonique ou quand on ajoute à une solution d'un sel d'yttrium et d'erbium du carbonate ammonique jusqu'à ce que le précipité se soit redissous et puis un peu d'oxalate ammonique ou d'acide oxalique, on peut transformer le précipité finement cristallisé en pseudo-octaèdres (ce sont probablement des cristaux du système tétragonal) de 10—25 microns en chauffant à diverses reprises et en renouvelant l'eau et le carbonate ammonique; ces pseudo-octaèdres ressemblent beaucoup à l'oxalate calcique; ils apparaissent à la marge de la goutte. La circonstance, que la cristallisation de l'oxalate s'accomplit dans des solutions ammoniacales, est très caractéristique pour cette réaction. Une réaction pour la séparation de l'yttrium et de l'erbium est encore à trouver. b

## Ba

19

*a.* Précipitation par l'acide sulfurique. Limite 0.000046 mgr. de Ba.

*b.* Précipitation à l'état de fluosilicate. Limite 0.00009 mgr. de Ba. Solubilité 1 : 3800.

*c.* Précipitation à l'état de chromate. Limite 0.00008 mgr. de Ba.

*d.* Précipitation à l'état d'antimonio-tartrate. Limite 0.00045 mgr. de Ba. Solubilité 1 : 243.

En outre on a encore proposé comme réactifs pour déceler le baryum, le ferrocyanure potassique <sup>1)</sup>, l'acide oxalique <sup>2)</sup>, l'acide tartrique <sup>3)</sup> et le carbonate ammonique <sup>4)</sup>.

*a.* Le sulfate barytique se dissout dans l'acide sulfurique chaud et cristallise par l'évaporation et le refroidissement de cette solution en tablettes rectangu- a

19. *a.* BEHRENS. loc. cit. p. 27. Ann. de l'Ec. Pol. de Delft I. p. 197. HAUSHOFER. loc. cit. p. 16.

19. *b.* BOŘICKÝ. loc. cit. p. 21.

19. *c.* HAUSHOFER. loc. cit. p. 17.

19. *d.* STRENG. Ber. d. oberh. Gesellsch. XXIV. p. 55.

<sup>1)</sup> STRENG. Neues Jahrb. f. Min. 1885. I. p. 39.

<sup>2)</sup> STRENG. l. c. HAUSHOFER loc. cit. p. 19.

<sup>3)</sup> STRENG. Neues Jahrb. f. Min. 1886. I. p. 56.

<sup>4)</sup> HAUSHOFER. loc. cit. p. 19.

laires de 5—12 microns et en squelettes en forme de X appartenant au système rhombique. Le sulfate calcique peut être éliminé auparavant en extrayant par l'eau bouillante. On fera bien d'évaporer presque entièrement l'acide sulfurique, ce qui s'effectue mieux sur un verre couvreur que sur le porte-objet et de diluer l'acide restant en y passant l'haleine en cas qu'il ne se présente pas de petits cristaux après le refroidissement. La réaction perd sa valeur en cas que le baryum soit accompagné du strontium, parce que le sulfate barytique se sépare dans cette réaction sous la forme cristalline du sulfate strontique<sup>1)</sup>.

19. a

Si une solution de chlorure barytique contient beaucoup de chlorure ferrique et d'acide chlorhydrique, le sulfate barytique précipité est, comme l'on sait, souillé par du sel ferrique et présente alors un aspect qui diffère totalement de celui que nous offre le sulfate pur. En outre la précipitation en ce cas est retardée considérablement — en effet quelquefois on obtient encore des cristaux au bout de deux heures — et la couleur du précipité vire au jaunâtre; celui-ci ne constitue pas des grains minimes mais des rhombes qui parfois atteignent des dimensions de 50 microns et dont les angles ne sont plus nettement accentués. On obtient des cristaux en rhombes pareils plus petits, quand le sel barytique est accompagné du chlorure chromique et du chlorure aluminique; au premier cas les rhombes ont une teinte verdâtre, au second cas il sont incolores.

b. Au lieu de l'acide hydrofluosilicique, préconisé par M. BOŘICKÝ, on peut se servir comme réactif du fluosilicate ammonique, sel facile à purifier par la sublimation fractionnée et qui, à l'état sec, n'attaque pas sensiblement le verre. Les solutions faiblement acides des sels barytiques sont précipitées rapidement et complètement par ce composé sous la forme de baguettes nettement développées de 40—70 microns se terminant en sommet dièdre. Il est à recommander d'opérer avec deux gouttes reliées par un fil; puis on prendra soin d'employer une quantité assez considérable d'acide acétique et pas trop peu du réactif. Quand la précipitation se fait lentement, on voit paraître des tablettes imitant une feuille de saule, s'unissant pour former des croix ou des têtes de chardon. D'après M. STRENG<sup>2)</sup> toutes ces formes peuvent être dérivées du rhomboèdre. Ni les sels de strontium, ni ceux du calcium ne sont précipités par ce réactif.

b

c. M. HAUSHOFER recommande le chromate potassique neutre pour précipiter les sels barytiques. En dehors de la difficulté d'obtenir de bons cristaux d'après

c

<sup>1)</sup> HAUSHOFER l. c. p. 16.

<sup>2)</sup> STRENG. Anleit. zum Bestimmen der Minerale p. 77.

cette méthode, la réaction n'est pas caractéristique, parce que les sels strontiques sont précipités en même temps. On fera bien de préférer le bichromate comme réactif et d'ajouter aux solutions barytiques acides de l'acétate sodique ou ammonique et à celles dont le contenu en acide est inconnu, de l'acétate et pas trop peu d'acide acétique. Sous ces circonstances le chromate barytique se précipite en forme de petits quadrats et rectangles jaune clair d'une dimension de 20 microns tout au plus. Le chromate strontique ne se précipite qu'après l'addition d'ammoniaque ou par le chauffage après une addition abondante d'acétate. Une précipitation quelque peu complète du baryum exige un temps considérable; on peut la hâter en chauffant doucement. Les sels calciques ne sont pas précipités, même pas par le chromate neutre. 19. c

*d.* Le tartre émétique ajouté aux solutions barytiques chaudes produit pendant le refroidissement la séparation de rhombes ténués et de tables hexagonales du composé  $\text{Ba}(\text{Sb}_2\text{O}_2)\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Il est de rigueur que les solutions soient neutres ou acidulées par l'acide acétique et exemptes de sel strontique, parce que celui-ci est précipité de la même manière; enfin elles doivent être exemptes autant que possible de sels calciques, magnésiques et alcalins parce qu'on est obligé, quand la quantité de baryte est très petite, d'évaporer presque jusqu'à siccité.

M. STRENG a recommandé le ferrocyanure potassique et l'acide tartrique comme réactifs spécifiques pour le baryum. A ce sujet je veux remarquer que, en présence du chlorure ammonique, les sels calciques sont de même précipités par le ferrocyanure potassique, même dans des solutions diluées, tandis que le sel double ferrocyanure potassico-barytique est soluble dans la proportion de 1:38, enfin qu'avec le baryum le strontium est encore précipité par l'acide tartrique, et que par là la cristallisation du tartrate strontique est troublée considérablement.

Quant à l'acide oxalique, il est bon de l'employer après l'addition d'une quantité modique d'acide azotique. Il précipite alors les sels strontiques et calciques. L'oxalate barytique ne se sépare qu'après l'évaporation très avancée (sous forme de prismes avec doma) ou après l'addition d'acétate sodique (des rhombes et baguettes de 20 microns). L'acide borique ralentit la précipitation du chlorure barytique par l'acide oxalique; l'oxalate se présente alors sous forme de fils courts courbés et rompus. Plus remarquable encore est l'action du chlorure aluminique et du chlorure ferrique sur la précipitation de l'oxalate barytique. Après que la réaction a été ralentie considérablement, on voit paraître, au lieu des baguettes courtes de l'oxalate normal, des faisceaux de cristaux capillaires courbés qui peuvent atteindre une longueur de 300 microns. La réaction sous cette forme est très caractéristique (comparez: Fe) et est à peine influencée

par la présence des sels strontiques et calciques. Quant à l'influence caractéristique du chlorure stannique sur la précipitation de l'oxalate barytique, voir l'article Sr.

Le carbonate ammonique précipite dans les solutions barytiques pures de petites étoiles très caractéristiques de 40 microns; mais en présence des sels strontiques, calciques ou magnésiques ce réactif est sans valeur, parce qu'on obtient alors des globules de 20 microns n'étant pas du tout caractéristiques.

## Sr.

20

- a.* Précipitation par l'acide sulfurique. Limite: 0.0002 mgr. de Sr. (Solubilité 1 : 1000).
- b.* Précipitation à l'état de chromate. Limite: 0.0008 mgr. de Sr.
- c.* Précipitation à l'état de tartrate. Limite: 0.0004 mgr. de Sr.
- d.* Précipitation à l'état de carbonate. Limite: 0.0004 mgr. de Sr. Solubilité 1 : 18000.

Outre ces réactions on a encore proposé la précipitation à l'état de stibio-tartrate <sup>1)</sup> et d'oxalate <sup>2)</sup>.

*a.* Le sulfate strontique se sépare d'une solution dans l'acide sulfurique concentré chaud sous la forme de rhombes et de rudiments cristallins cruciformes ayant la grandeur quadruple des formations cristallines du sulfate barytique. La réaction est très sensible et caractéristique pour le strontium, parce que l'on obtient exclusivement d'un mélange de parties égales de sulfate barytique et strontique des cristaux présentant la forme cristalline de ce dernier sel.

Le chlorure ferrique ralentit la précipitation du sulfate strontique à un moindre degré que celle du sulfate barytique. Si la quantité de fer est si considérable que la goutte d'essai jaunit fortement pendant l'évaporation, le sulfate strontique se sépare sous la forme de globules d'environ 10 microns qui se développent bientôt en devenant des cubes à angles arrondis ou parfois à flancs enfoncés. Parmi ceux-ci on distingue de petites baguettes et des faisceaux de baguettes de 30 microns. Un mélange avec parties égales de sel barytique ne change rien à l'état des choses. Le sulfate barytique se sépare pour la plus

20. *a.* BEHRENS Mikroch. Meth. p. 26. Ann. de l'Ec. Pol. de Delft I. p. 197.

20. *b.* HAUSHOFER l. c. p. 17, 121.

20. *c.* HAUSHOFER l. c. p. 85.

20. *d.* HAUSHOFER l. c. p. 85.

1) STRENG. Ber. d. oberhess. Ges. XXIV. 55.

2) STRENG. N. Jahrb. f. Min. 1885. I. 38.

grande partie *après* le sulfate strontique (pourvu que le fer et l'acide chlorhydrique soient présents en quantité suffisante) et se présente sous la forme de rhombes arrondis de 20—40 microns. Quant à la manière dont se comporte le sulfate calcique sous ces circonstances, voir 21. *a* 20. *a*

*b.* Remarquons d'abord que les solutions des sels strontiques sont précipitées par le chromate potassique et de même par le bichromate en cas qu'on ait ajouté une quantité suffisante d'un acétate et qu'on ait laissé assez de temps à la réaction pour s'accomplir. A la température ordinaire la précipitation commence au bout d'une demi-heure, mais, en présence de quantités considérables d'acide acétique, elle n'est pas encore terminée dans l'espace de quatre heures. Le chauffage hâte à un haut degré la précipitation, de sorte qu'elle commence déjà après une minute. *b*

La forme du chromate strontique diffère beaucoup de celle du chromate barytique; en effet l'on observe des globules jaunes fortement réfringentes de 20—30 microns qui, dans des conditions favorables, se développent en devenant des sphéroïdes à facettes de 100 microns; si le composé se sépare lentement, on aperçoit de gros prismes arrondis et élargis aux bouts en forme de crosse (longueur 20 microns, épaisseur 8—12 microns). La manière la plus expéditive d'obtenir les globules caractéristiques du chromate strontique, c'est de sursaturer le liquide acide après la séparation du chromate barytique en quelque point déterminé de la goutte par une gouttelette minimale d'ammoniaque. Un précipité quelconque se dissout en peu de temps et bientôt l'on voit se former dans le voisinage de la gouttelette les globules caractéristiques. Les solutions très diluées doivent être concentrées auparavant. En cas d'absence du zinc, les globules jaunes sont un indice sûr de la présence du strontium.

*c.* L'acide tartrique ne donne pas de réaction sensible pour la recherche du strontium, mais par contre on peut très bien se servir à cet effet d'un tartrate neutre (sel de Seignette). L'acide acétique libre ne nuit que très peu dans cette réaction. Les sels barytiques entravent le développement régulier des cristaux du tartrate strontique; ils entraînent les composés strontiques à l'état pulvérulent. C'est pourquoi la séparation du baryum au moyen du bichromate potassique ou du fluosilicate ammoniacal doit précéder la précipitation du strontium par l'acide tartrique. *c*

La recherche du strontium à l'état de tartrate reste cependant toujours précaire, parce que les tartrates de strontium et de calcium sont isomorphes et viennent à cristalliser presque en même temps. Une transformation en sulfate donne de mauvais résultats à cause des nombreux cristaux mixtes; on réussit mieux en ajoutant un peu d'acétate magnésique avant l'addition du sel de Seignette.

Ce dernier ralentit considérablement la précipitation du calcium et modifie la forme de son tartrate. En présence de l'aluminium, du fer et du chrome la réaction n'a aucune valeur. 20. c

*d.* A la température ordinaire le bicarbonate sodique fait naître dans les solutions strontiques des globules à fibres radiaux et à structure écaillée concentrique ayant un diamètre de 25 microns. Elle montrent de belles croix de polarisation et en même temps, par suite de leur double réfraction très considérable, des anneaux isochromatiques allant jusqu'au troisième ordre. Je n'ai pas obtenu par l'emploi du bicarbonate sodique les éventails et les gerbes décrits par M. HAUSHOFER qui se servait du carbonate ammonique comme réactif. Dans les mélanges avec les sels barytiques, calciques et magnésiques la forme du carbonate strontique est prédominante, mais cependant il n'est pas recommandable de rechercher de petites quantités de strontium à l'état de carbonate en présence d'un grand excès des sels nommés. d

*e.* Le tartre émétique réagit sur les sels strontiques de la même manière que sur les sels barytiques, mais la réaction est un peu moins sensible. e

*f.* L'acide oxalique donne une réaction très sensible qui s'accomplit même en présence de beaucoup d'acide azotique et produit des cristaux rhombiques (ou monocliniques ?) nettement terminés, d'un aspect octaédrique <sup>1)</sup> et d'une longueur de 20—40 microns. Seulement il est à regretter que la précipitation du calcium par l'acide oxalique ait les mêmes allures. La présence des chlorures aluminique, chromique et ferrique a une influence beaucoup moindre sur la précipitation de l'oxalate strontique que sur celle de l'oxalate barytique. Elle se borne, en effet, au ralentissement de la réaction et à provoquer le développement prédominant des faces  $\infty P$ , ce qui a pour conséquence que les cristaux prennent l'aspect de baguettes. f

Je veux fixer ici l'attention sur l'action très remarquable du chlorure stannique que j'ai déjà mentionnée brièvement en traitant du baryum. Si l'on ajoute ce sel à une solution acide qui, outre le baryum, le strontium et le calcium, ne contient pas d'autre métal précipitable par l'acide oxalique, l'on voit, après l'addition de ce dernier réactif, que l'ordre dans laquelle se séparent les composés cristallisables est entièrement changé. Tandis que dans les solutions acides non mélangées le calcium est précipité le premier, cet élément reste maintenant dans la dissolution. Si le liquide contient de l'acide chlorhydrique libre et que la quantité de sel barytique n'est pas *très* prépondérante dans le mélange, on

<sup>1)</sup> Ils présentent en général la combinaison  $\infty P.P$ ; en ajoutant beaucoup d'acide,  $\infty P$  devient prédominante; dans la plupart des cas c'est tout le contraire.

n'observe d'abord que la précipitation d'un oxalate double strontico-stannique en cristaux d'aspect octaédrique incolores, très nettement terminés et dont des dimensions sont de 60—100 microns. Ils présentent faiblement le phénomène de la double réfraction et appartiennent probablement au système tétragonal. 20. f

En cas qu'on ait ajouté beaucoup de chlorure stannique et d'acide oxalique, il arrive quelquefois que la réaction est intervertie. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique mis en liberté, les cristaux se ternissent, sont corrodés et disparaissent à la longue. Si la quantité de sel barytique est très considérable, les cristaux de l'oxalate double strontique se hérissent de courtes épines et peuvent devenir par là méconnaissables. On peut faire apparaître l'un après l'autre et à la suite du sel strontique les oxalates doubles du baryum et du calcium en neutralisant successivement la solution. Le sel barytique se sépare sous forme de croix et d'étoiles hexagonales atteignant des dimensions du 120 microns. Le sel calcique se montre à la fin; il se présente sous l'aspect de tablettes quadratiques chétives et de grains rondâtres de 10—25 microns. Les sels magnésiques n'exercent point d'influence sensible sur ces réactions, mais on fera bien d'éviter de grandes quantités de sels alcalins.

La limite pour le strontium est de 0.0008 mgr., pour le baryum de 0.0005 mgr. et pour le calcium de 0.00005 mgr..

## Ca

21

a. Précipitation à l'état de sulfate. Limite: 0.00004 mgr. de Ca. Solubilité 1 : 450.

b. Précipitation à l'état de tartrate. Limite: 0.00003 mgr. de Ca.

c. Précipitation par le ferrocyanure potassique. Limite: 0.000015 mgr. de Ca.

d. Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.00006 mgr. de Ca.

Outre ces réactions M. BOŘICKÝ a proposé celle qui se base sur la formation du fluosilicate calcique et M. HAUSHOFER celle qui mène à la formation du carbonate calcique.

a. Le plus souvent on applique la précipitation par l'acide sulfurique ou par les sulfates alcalins. Elle laisse peu à désirer par rapport à la netteté, la sûreté et la sensibilité. Le sulfate calcique  $\text{Ca SO}_4$  se sépare de sa solution dans l'acide sulfurique concentré sous forme de prismes courts appartenant au système rhombique. La précipitation des sels calciques facilement solubles par l'acide sulfurique ou les sulfates produit toujours le sel  $\text{Ca SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$  en cristaux prismatiques du système monoclinique, dont la longueur varie de 15—90 microns. Ils mon-

21. a. BEHRENS Mikroch. Méth. p. 21. Ann. de l'Ec. Pol. de Delft T. I. p. 191, 192.

trent les facettes de la combinaison  $\infty P. \infty P \infty P$ , mais en outre, selon le contenu en acide de la solution, un aspect très différent. Les acides forts diminuent la sensibilité de la réaction et les quelques cristaux qui se séparent sont ténus, aciculaires et réunis en faisceaux ou en éventails. L'addition de l'acétate sodique ou ammonique provoque de nouveau la précipitation et la formation des prismes plats à faces terminales obliques ( $65^{\circ} 36'$ ) et des mâcles, connus sous la dénomination de cristaux en fer de lance, comme on les trouve représentés dans la nature par le gypse. Des solutions très diluées doivent être évaporées jusqu'à ce que la marge de la goutte commence à se dessécher; les cristaux se forment alors à partir de la marge d'une manière très caractéristique. De grandes quantités de sels alcalins nuisent à la réaction et c'est pourquoi il ne faut pas différer trop longtemps la recherche du calcium. Les chlorures aluminique, chromique et ferrique ralentissent la réaction à un haut degré et provoquent la formation de nombreux rudiments cristallins fortement raccourcis presque quadratiques et de globules arrondies de 10—15 microns à côté de quelques prismes incomplets. Sous ces circonstances il est impossible de décider si l'on a affaire au calcium ou au strontium. L'addition de l'acétate ammonique et le chauffage du liquide fortement dilué font cesser cette perturbation et après l'évaporation le sulfate se sépare sous sa forme normale. L'acide borique a la même action que le sel aluminique; en ce cas on sera forcé de recourir à la précipitation à l'état d'oxalate ou de carbonate calcique.

21. a

b. Le sel de Seignette sert de réactif; on en ajoute une granule à la goutte d'essai acidulée par l'acide acétique. En cas que la solution soit très diluée, il faudra attendre quelque temps que les gros cristaux rhombiques du tartrate calcique commencent à apparaître. Ceux-ci naissent dans le voisinage du réactif et acquièrent un volume assez considérable dans les solutions diluées. Des cristaux de tartrate calcique de  $80 \times 160$  microns ne sont pas rares. Ce sont des combinaisons du prisme et du doma, imitant souvent la pyramide. Parce que la précipitation marche plus lentement que celle du sulfate, les solutions concentrées donnent de même des cristaux bien terminés. Le sulfate calcique se dissout lentement dans la solution du sel de Seignette et au lieu des aiguilles et des baguettes du premier sel, on voit apparaître les cristaux relativement massifs du tartrate dont la formation peut par conséquent servir de contrôle de la réaction d.

b

Il est à regretter que cette réaction soit restreinte sous plusieurs rapports. Remarquons d'abord que les tartrates calcique [et strontique] sont isomorphes, et que les sels barytiques entravent la cristallisation des tartrates nommés. Les sels magnésiques ralentissent la cristallisation du tartrate calcique et donnent



lieu à la naissance de petits cristaux en forme de baguettes au lieu de gros cristaux pyramidaux. L'acide borique empêche la cristallisation des deux tartrates; il se forme un trouble à grain très fin, comme si l'on soumet à l'évaporation une solution acide du molybdate ammonique. La même action est due aux chlorures aluminique, chromique et ferrique. 21. b

c. L'addition d'une petite quantité de ferrocyanure potassique ne produit pas de précipité dans les solutions calciques; un excès du réactif précipite, même dans les solutions très diluées, des tables quadratiques (de 20—25 microns) d'un sel double. En ajoutant en même temps le chlorure ammonique, on provoque encore la précipitation dans les solutions extrêmement diluées. Les sels strontiques ne sont pas précipités par le réactif, les sels barytiques seulement en solution concentrée, sous la forme de rhomboèdres jaune pâle. c

d. Si l'on veut obtenir des cristaux bien terminés d'oxalate calcique à la température ordinaire, il faut opérer sur une goutte très acide du liquide calcifère. Ainsi l'on ajoute environ la moitié du volume de la goutte d'essai en acide acétique, mais il vaut mieux y substituer quelques centièmes d'acide azotique et plus encore à mesure que la solution calcique est plus concentrée. Du reste l'action ralentissante de l'acide se manifeste à un moindre degré dans les solutions des sels calciques que dans celles des sels strontiques. d

Les cristaux de l'oxalate calcique sont toujours minimes, c'est-à-dire environ 12—20 microns. Ce sont des pyramides tétraogonales bien terminées. — Les chlorures aluminique, chromique et ferrique n'exercent presque aucune influence sur la précipitation de l'oxalate calcique; il en est de même de l'acide borique. L'influence du chlorure stannique dont j'ai parlé sous l'article 20. f, est pareillement beaucoup moins saillante que dans la précipitation du baryum et du strontium à l'état d'oxalate.

e. Le *fluosilicate calcique*, obtenu par M. Bořický par l'emploi de l'acide hydrofluosilicique comme réactif et comme agent pour décomposer les minéraux, appartient aux sels très solubles et donne des cristaux dont la forme cristalline n'a rien de caractéristique et qui d'ordinaire sont mal terminés. e

f. Le *carbonate* est beaucoup plus caractéristique pour la recherche du calcium. On le précipite par le carbonate ammonique ou par le carbonate sodique. En employant ce dernier réactif on obtient à peine pendant quelques instants un précipité amorphe; bientôt il se forme des rhomboèdres qui accroissent parfois jusqu'à un diamètre de 25 microns. Aucun des carbonates rhomboédriques ne cristallise si bien ni si nettement que le carbonate calcique. Les sels aluminiques, chromiques et ferriques n'ont aucune influence sur la cristallisation; par contre les sels magnésiques, strontiques et barytiques entravent à un haut degré la cristallisation. f

- a.* Précipitation à l'état de chlorure: Limite 0.0003 mgr. de Pb. Solubilité 1 : 135.  
*b.* Précipitation à l'état d'iodure: Limite 0.0002 mgr. de Pb. Solubilité 1 : 235.  
*c.* Précipitation à l'état de sulfate. Limite: 0.00004 mgr. de Pb. Solubilité 1 : 22800.  
*d.* Précipitation à l'état de carbonate. Limite: 0.00006 mgr. de Pb.

En outre on a proposé comme réactions à cristaux celles qui se basent sur la formation d'oxalate <sup>1)</sup> et de chromate <sup>2)</sup>).

*a.* Le réactif le plus usité pour la précipitation du plomb, c'est l'acide chlorhydrique. En employant ce réactif, on fera bien de se rappeler qu'on pourra mettre en liberté de l'acide azotique et que cet agent dissout le chlorure plombique en proportion beaucoup plus forte que l'eau. Par suite de cette circonstance la réaction devient beaucoup plus sensible si l'on évapore le liquide et que l'on recristallise le résidu dans l'eau chaude. Le chlorure potassique a pour effet que les cristaux prennent l'aspect d'agrégats filiformes dont les éléments sont des baguettes réunis en X. Le chlorure ammonique peut empêcher totalement la formation de cristaux. En cas que le liquide contienne du chlorure stannique, bismuthique ou antimonique en quantité considérable, on ne peut dissoudre qu'une partie du plomb par l'addition d'eau ou d'acide chlorhydrique dilué.

*b.* Les cristaux de l'iodure plombique sont beaucoup plus petits que ceux du chlorure. Une solution chaude dépose pendant le refroidissement des tablettes hexagonales jaune citron de 20 microns. L'iodure plombique donne avec l'iodure antimonique et l'iodure bismuthique des précipités pulvérulents jaune orangé et même couleur de minium.

*c.* On peut précipiter le sulfate plombique par l'acide sulfurique et par les sulfates solubles dans les solutions des sels plombiques solubles dans l'eau ou l'acide azotique. Il présente alors l'aspect d'une poudre blanche et pesante d'un grain très fin. Il est plus cristallin, quand on l'obtient par l'oxydation du sulfure par la voie humide et souvent souillé par du soufre qui peut être chassé en chauffant avec précaution. D'après M. HAUSHOFER on l'obtient à l'état cristallisé, quand il se sépare de sa solution dans l'acide sulfurique, qu'on laisse

22. *a.* BEHRENS. Mikroch. Méth. p. 34.

22. *b.* HAUSHOFER. l. c. p. 28.

22. *c.* HAUSHOFER. l. c. p. 26.

1) HAUSHOFER. l. c. p. 29.

2) HAUSHOFER. l. c. p. 28.

refroidir dans l'exsiccateur. Une évaporation lente avec l'acide azotique mène plus vite et plus commodément au but et donne lieu à la formation de tables hexagonales et de rhombes pointus dont les côtés présentent souvent une courbure concave. Ces cristaux atteignent une longueur de 10 microns. 22. c

*d.* Le bicarbonate sodique précipite immédiatement les sels plombiques, sous forme de baguettes ramifiées de 12—20 microns très caractéristiques. Le carbonate ammonique exerce la même action après un espace de deux minutes. d

*e.* L'oxalate plombique se présente sous l'aspect de grains, de cristaux cruciformes de 20—30 microns et, si le composé est précipité de solutions chaudes, de baguettes rectangulaires de 40—60 microns. En présence du chlorure stanneux il se forme parfois des rosettes en croix de plus de 100 microns qui se morcellent après quelque temps. Pour la recherche du plomb la précipitation à l'état d'oxalate a peu de valeur. La limite de la réaction est à peu près de 0.0002 mgr. de Pb. e

La précipitation par le bichromate potassique comme réaction microchimique ne donne que des résultats médiocres à cause de l'opacité et de la ténuité du chromate plombique. La teinte jaune n'est pas du tout saillante, même quand on voit les grains très minimes à la lumière réfléchiée. Quand la quantité de plomb n'est pas trop petite, on peut rendre la réaction plus sensible en formant du chromate plombique basique. En ajoutant un peu de potasse caustique, l'on dissout localement une partie du précipité jaune et bientôt l'on voit, à la limite entre la solution et le précipité, des baguettes rouges de 25 et des sphéroïdes de même couleur de 35 microns. Quand on a ajouté trop de potasse, on fait diffuser une goutte d'acide acétique dans le liquide alcalin.

## Cu

23

*a.* Précipitation par l'azotite potassique et l'acétate plombique. Limite: 0.00003 mgr. de Cu.

*b.* Précipitation par le ferrocyanure potassique. Limite: 0.0001 mgr. de Cu.

*c.* Précipitation par le rhodanure ammonico-mercurique. Limite: 0.0001 mgr. de Cu.

*d.* Précipitation par l'iodure potassique et le sulfite sodique. Limite: 0.00005 mgr. de Cu.

*a.* On met la goutte d'essai qui servira à la recherche du cuivre, dans une goutte d'une solution concentrée d'azotite potassique, on sursature par l'acide acétique et l'on ajoute une granule d'acétate plombique. Puisque la réaction exige une quantité relativement considérable d'azotite et que le sel triple de a

cuivre, de plomb et de potassium n'est pas insoluble, on fera bien d'opérer sur des solutions aussi concentrées que possible. La meilleure manière d'agir, c'est de dissoudre l'essai cuprifère à l'état de sel sec dans la solution d'azotite potassique ou dans l'acide acétique dont on peut employer un excès assez considérable. Autour du sel plombique le liquide se colore en jaune, il se trouble et dans l'espace d'une ou de deux minutes il se forme des cubes à côtés très accentués de 10—25 microns. Des tablettes très minces sont transparentes et ont une couleur orangée ou brune. La teinte est si foncée que des cristaux de plus de 3 microns d'épaisseur semblent noirs. Ce composé, dont la composition n'est pas encore bien établie, se dissout en partie, en cas que l'azotite soit en excès, dans l'eau-mère chauffée et se sépare pendant le refroidissement sous forme d'octaèdres noirs brillants de 70 microns. La plus grande partie se décompose de telle manière qu'il reste des pseudomorphoses verdâtres qui, après le refroidissement, prennent une couleur jaune, brune et finalement noire. — Le chlorure ammoniac a peu d'influence sur la réaction. L'ammoniaque blanchit les cristaux noirs, l'acide acétique rétablit la couleur primitive. Au lieu du plomb on peut introduire dans le sel triple le baryum et le strontium, mais alors le précipité est d'un grain cristallin très-fin. L'azotate mercurieux est précipité sous les mêmes circonstances que les sels cuivriques; le précipité blanc est d'un grain cristallin très fin.

25. a

b. On dissout dans un excès considérable d'ammoniaque et l'on ajoute une granule de ferrocyanure potassique. A mesure que l'ammoniaque s'évapore, il se dépose un précipité cristallin jaune pâle de la composition  $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{N}_2 \text{H}_4 \text{Cu})_2 + \text{H}_2\text{O}$  prenant peu à peu une teinte rougeâtre. Il n'est pas facile d'obtenir des rhombes et des tablettes quadratiques bien définies et dans la plupart des cas l'on n'obtient que des panaches. Cependant celles-ci peuvent encore servir à une réaction belle et caractéristique; en effet, quand elles cessent de croître, il suffit d'ajouter une goutte d'acide acétique pour les voir prendre une teinte rouge-sang tout en conservant leur forme primitive.

b

c. Cette réaction donne des produits analogues à ceux qu'on obtient en traitant les sels cobalteux suivant la méthode décrite sous 11. b. Les cristaux du rhodanure cuprico-mercurique obtenus suivant cette même méthode sont vert brunâtre, plus échanrés et de moitié plus longs que ceux du composé cobalteux. Si une solution contient en même temps du cuivre et du cobalt, les cristaux bleus du composé cobalteux se déposent d'abord; plus tard on voit apparaître les cristaux verts de la combinaison cuivrique. Ils n'est pas rare que ceux-ci adhèrent aux agrégats cristallins bleus, mais jamais il ne se forme des cristaux mixtes. La réaction réussit le mieux dans les solutions acidulées par l'acide acétique. Elles est très caractéristique mais s'accomplit un peu lentement.

c

*d.* La précipitation du cuivre à l'état d'iodure cuivreux offre une réaction sensible mais incommode à cause de la ténuité du précipité. La solution concentrée d'un sel cuivrique est déjà précipitée par l'iodure potassique sous séparation d'iode libre; à l'état très dilué, au contraire, les solutions ne déposent l'iodure cuivreux qu'après l'addition de sulfite sodique et d'acide sulfurique. Le précipité est une poudre blanche cristalline; on n'a pas réussi à la transformer en des cristaux bien définis. 25.d

Hg. 24

### 1. Sels mercurieux.

*a.* Précipitation par l'acide chlorhydrique. Limite: 0.00025 mgr. de Hg.

*b.* Précipitation par le bichromate potassique. Limite: 0.0005 mgr. de Hg.

*a.* L'acide chlorhydrique produit dans les solutions des sels mercurieux la précipitation de fines aiguilles, semblables à celles du gypse, quand elles se séparent d'une solution acide. Ces aiguilles se morcellent en moins d'une minute pour former des grains si minimes qu'il faut un grossissement de 600 fois pour s'assurer que leur coupe transversale est quadratique. Dans les solutions très diluées la réaction devient plus perceptible par l'addition d'ammoniaque. Du reste le noircissement des sels mercurieux par l'ammoniaque suffit à les reconnaître. a

Ce phénomène est de même très frappant sous le microscope si l'on éclaire l'objet d'essai de dessus.

*b.* Le bichromate potassique produit dans les solutions des sels mercurieux, même en présence d'une quantité considérable d'acide azotique, un précipité pulvérulent rouge feu qui se redissout en partie dans le liquide acide pour faire place à des cristaux rouges en forme de croix, ayant des dimensions de 10—15 ou tout au plus de 25 microns. Cependant cette cristallisation ne s'accomplit pas toujours. b

Hg. 24

### 2. Sels mercuriques.

*a.* Précipitation par l'iodure potassique. Limite: 0.000075 mgr. de Hg.

*b.* Précipitation par le chlorure stanneux. Limite: 0.00005 mgr. de Hg.

*c.* Précipitation par le rhodanure ammonique et les sels cobalteux. Limite: 0.00004 mgr. de Hg.

*a.* L'iodure potassique produit dans les solutions des sels mercuriques un a

---

24. a. BEHRENS. l. c. p. 34.

précipité rouge écarlate d'iodure mercurique, soluble dans un excès du réactif en formant un liquide incolore. L'addition de sulfate cuivrique fait reparaître le composé mercurique. Celui-ci est même beaucoup plus magnifique pourvu que l'excès de l'iodure potassique ajouté ne soit pas exagéré. Il se présente sous la forme de tables quadratiques et de pyramides à coupe transversale quadratique. Les cristaux les plus petits paraissent noirs, les plus grands rouge ponceau à la lumière transmise. 25. a

*b.* Le chlorure stanneux donne une réaction très sensible avec le chlorure mercurique, mais celle-ci n'est pas si recommandable pour la recherche microchimique que la précédente, parce que le précipité est très ténu (Voir 24 *a*). b

*c.* Un procédé d'une netteté et d'une sensibilité extrêmes pour déceler les sels mercuriques est la réaction inverse de celle que j'ai décrite sous 11 *b*. On ajoute à la goutte d'essai du rhodanure ammonique et de l'azotate cobalteux et l'on obtient, selon la dilution du liquide, immédiatement ou après quelque temps, les cristaux bleus que j'ai décrits sous 11 *b*. Si le liquide contient du zinc ou du cadmium, les cristaux ont une couleur bleu pâle. Un excès du réactif ne nuit pas sensiblement. La réaction ne laisse rien à désirer. Il est de rigueur que le liquide ne contienne pas de bismuth ni de plomb. c

#### Au.

26

*a.* Précipitation par les chlorures stanneux et stannique. Limite: 0.002 mgr. de Au.

*b.* Précipitation par le sulfate thalleux. Limite: 0.06 mgr. de Au.

En outre on peut employer pour la recherche de l'or sa réaction envers le rhodanure ammonique.

*a.* Le précipité rouge très ténu que produit un mélange des chlorures stanneux et stannique dans les solutions des sels auriques se prête très bien à l'observation sous le microscope et beaucoup mieux que le précipité bleu qu'on obtient par l'addition de l'acide oxalique ou que le composé bleu noir qui se forme sous l'influence de l'azotate mercurieux. On met la solution des sels d'étain à côté de la goutte aurifère et on les fait confluer; au point de contact on voit alors apparaître une strie rouge bieu marquée. a

*b.* Au lieu de la cristallisation précaire du chlorure aurique déliquescent, proposée par M. HAUSHOFER (l. c. p. 50) je désire fixer l'attention sur la belle réaction qu'on obtient par la formation du chloroaurate thalleux. Si l'on introduit un granule de sulfate thalleux dans une solution aurique pas trop diluée (0.1 p. ct. d'or) on voit tout de suite croître sur sa surface un faisceau d'aiguilles jaune citron qui peuvent atteindre une longueur de plus de 1000 microns. b

L'affinité entre l'or et le thallium est si grande que le chlorure aurique dissout le chlorure thalleux même en présence de l'acide chlorhydrique, surtout à une température élevée. Cependant par le chauffage l'or est réduit facilement à l'état métallique par le sel thalleux. Sous cette circonstance on voit naître à côté des longues gerbes du chloroaurate thalleux des tablettes pâles hexagonales du chlorure thallique. Quand on introduit le chlorure aurique dans une solution du sulfate thalleux, le chloroaurate se sépare sous forme d'aiguilles isolées, terminées en pointes aux deux bouts. En cas que la solution soit trop diluée, on peut faire apparaître par l'évaporation les aiguilles à la marge de la goutte, mais alors on devra ménager la température afin de prévenir la réduction de l'or. Soit dit en passant que le chlorure mercurique donne avec le sulfate thalleux des aiguilles incolores de la même forme et des mêmes dimensions. 26. b

c. Les sels auriques se comportent envers le rhodanure ammonique comme les sels mercuriques. Une petite quantité de rhodanure ammonique donne avec les solutions auriques un précipité rouge pulvérulent et transparent. Dans un excès du réactif il se transforme en rosettes laineuses rouge pâle, solubles dans l'ammoniaque et très solubles dans une solution chaude de rhodanure ammonique. La solution incolore précipite les sels zinciques et cobalteux de la même manière que le rhodanure ammonico-mercurique. e

Le rhodanure zincico-aurique a une couleur jaune citron, le rhodanure cobalto-aurique est d'un bleu verdâtre foncé; les cristaux mixtes des deux composés nommés ont une teinte vert de mer. Les formes de ces combinaisons ressemblent à un haut degré à celles des composés mercuriques analogues. Les sels nickелеux ne sont pas précipités, conformément à la manière dont ils se comportent envers le rhodanure ammonico-mercurique.

## Pt.

22

## 1. Chlorure platineux.

a. Précipitation à l'état de chloroplatinite cuprammonique. (Sel de Millon et Commaille). Limite: 0.00006 mgr. de Pt.

a. On ajoute à la solution du sel platineux un peu de sulfate cuivrique, beaucoup de chlorure ammonique et enfin de l'ammoniaque en excès. Bientôt on voit paraître des aiguilles d'une couleur violette intense qui peuvent atteindre une longueur de 200 microns dans des solutions à 0.1 p. ct. de chloroplatinite potassique. Une solution contenant 0.01 p. ct. de ce sel donna encore après quelques minutes de courtes aiguilles d'une coloration distincte. Les sels palladeux ne donnent pas de réaction analogue. a

## 2. Acide chloroplatinique.

- a.* Précipitation par le chlorure potassique. Limite: 0.0006 mgr. de Pt.  
*b.* Précipitation par le chlorure rubidique ou césique. Limite: 0.0002 mgr. de Pt.  
*c.* Précipitation par le sulfate thalleux. Limite: 0.000004 mgr. de Pt.

*a.* Par rapport à la forme, à la couleur et à la grosseur des cristaux octaédriques du chloroplatinate potassique comparez la réaction 1. *a.* Le chlorure potassique réagit lentement dans les solutions diluées. Des solutions contenant 0.1 p. ct. du composé platinique ne donnent des cristaux avec le réactif nommé qu'après une évaporation jusqu'à ce qu'il reste moins que la moitié du liquide et encore il arrive souvent qu'ils ne paraissent que pendant le dessèchement. Même sous ces circonstances défavorables on obtient des cristaux d'une grosseur suffisante et bien terminés; en ce cas cependant la solution doit être autant que possible exempte de sels alcalins dont la cristallisation simultanée pourrait causer de la confusion.

*b.* Les solutions à 0.1 p. Ct. d'acide chloroplatinique sont encore momentanément précipités par le chlorure rubidique; les cristaux du chloroplatinate rubidique ont le tiers de la grosseur du sel potassique et cependant on les reconnaît encore facilement comme des octaèdres. Dans une solution contenant 0.03 p. ct. du composé platinique le chlorure rubidique réagit lentement; les cristaux paraissant après environ cinq minutes étaient très petits. Le chlorure césique produisit tout de suite un précipité de cristaux si petits qu'il fallait un grossissement de 250 fois pour reconnaître la forme cristalline.

M. HAUSHOFER avertit de ne pas confondre le chloroplatinate potassique avec le chloropalladate ou le chloroïridate. Un contenu de palladium a l'effet de colorer les chloroplatinates en brun, la présence de l'iridium de donner des cristaux rougeâtres; on s'en assure aisément en les comparant avec une préparation servant de contrôle. Du reste la présence du palladium est attesté facilement par l'iodure potassique.

*c.* La précipitation par le sulfate thalleux donne une réaction très sensible qui empêche en même temps de confondre le platine avec l'iridium. Les cristaux sont très petits (comparez 6. *c.*); les solutions concentrées ne donnent même qu'une poudre jaune. Une bonne réaction s'obtient encore après quelque attente à une dilution de 1:20000. L'acide chloroïridique est réduit par le sulfate thalleux; il se forme un précipité vert sale floconneux.



## Pd.

29.

- a.* Précipitation à l'état d'iodure. Limite: 0.0001 mgr. de Pd.  
*b.* Précipitation par le rhodanure ammonique et le sulfate thalleux. Limite: 0.00007 mgr. de Pd.

*a.* Un excès du réactif dissout le précipité en formant un liquide rouge brun. Le platine donne sous les mêmes circonstances une coloration vineuse et des octaèdres d'iodoplatinate potassique. Avec l'ammoniaque l'iodure palladeux donne de petites aiguilles rouge orangé et une solution incolore qui dépose l'iodure pallado-ammonique en rosettes jaune clair rectangulaires gracieusement ramifiées; leur dimension est de 20—30 microns. Un excès du réactif nuit, surtout un excès d'iodure potassique. Du reste on peut sauver un essai gâté en évaporant avec l'acide chlorhydrique.

*b.* Le rhodanure ammonique ne donne point de précipité. Dans la liqueur brune le sulfate thalleux produit un précipité abondant brun jaunâtre soluble dans l'eau chaude. Cette solution dépose de belles rosettes rectangulaires de 100 microns qui se développent en formant des tablettes chatoyantes. Les solutions très diluées donnent des prismes rectangulaires et des croix de 30 microns appartenant au système tétragonal ou rhombique. (Le platine donne sous ces circonstances de gros rhombes). La réaction s'accomplit encore à une dilution de l'azotate palladeux de 1 : 5000.

*c.* L'addition du cyanure mercurique et après de l'ammoniaque donne lieu à la formation de cubes incolores de 10 microns. La réaction n'est pas sensible; elle a pour limite 0.002 mgr. de palladium.

*d.* Quand on ajoute à une solution de palladium dans l'acide azotique de l'acétate calcique et après un peu d'acide oxalique, il se sépare, au lieu des pyramides tétragonales de l'oxalate calcique, des formations capillaires soyeuses brun jaunâtre, crépues aux bouts. La limite de la réaction est de 0.0005 mgr. de palladium. L'emploi de l'acétate strontique donne un résultat pareil mais avec l'acétate barytique on obtient de longues baguettes. Sous les mêmes circonstances l'oxalate calcique précipite dans les solutions platiniques une poudre cristalline, l'acétate strontique des baguettes courtes et l'acétate barytique des formations capillaires.

## Ir.

30

- d.* Précipitation par le chlorure rubidique ou le chlorure césique. Limite: 0.0003 mgr. de Ir.

Le chloroïridate ammonique se dissout dans l'eau avec une couleur rougeâtre et donne lentement avec le chlorure potassique des cristaux octaédriques rouge noirâtre d'environ 25 microns. Le chlorure rubidique précipite immédiatement une solution du chloroïridate ammonique en 300 parties d'eau; une solution dans 1500 parties d'eau ne dépose qu'après quelques minutes de petits octaèdres rouge cinnabre ayant un diamètre de 10 microns. Le chlorure césique précipite presque instantanément cette solution plus diluée; les cristaux sont très petits mais bien terminés. 30. a

#### Rh. 31

- a. Précipitation par l'azotite potassique. Limite: 0.00009 mgr. de Rh.
- b. Précipitation par le bioxalate potassique. Limite: 0.0004 mgr. de Rh.

a. L'azotite potassique (recommandé par M. GIBBS comme réactif pour déceler le rhodium) précipite les solutions acides aussi bien que les solutions ammoniacales. Le précipité d'azotite potassico-rhodique ressemble à l'azotite potassico-cobaltique; il consiste en des cubes jaunes de 2—4 microns, adhérant fortement au verre. La réaction s'accomplit encore à une dilution de 1 : 1000 du chlorure rhodique. a

b. La réaction relativement peu sensible envers les oxalates n'a de valeur que pour la séparation du rhodium des autres métaux. Le précipité constitue des aiguilles fines et courtes, semblables à celles de l'oxalate cobalteux. (Les sels de palladium donnent sous les mêmes circonstances de longs prismes déliés). b

c. Le ferrocyanure potassique réagit avec une sensibilité extrême sur les sels de rhodium. Le précipité floconneux jannâtre qui se colore en rose par l'addition de l'ammoniaque, n'est cependant caractéristique qu'en absence d'autres précipités colorés. c

#### Ru. 32

- a. Précipitation par le chlorure césique. Limite: 0.0008 mgr. de Ru.
- b. Coloration par le rhodanure potassique. Limite: 0.0012 mgr. de Ru.

a. La solution brun jaunâtre du ruthénium dans l'eau régale est précipitée par le chlorure césique. Le précipité brun rougeâtre à grain très fin est soluble dans l'eau chaude; la solution ne donne pas de cristaux nets à l'évaporation; il se reforme plutôt des grumeaux brun-rougeâtre de 3 microns. Le sulfate thalleux produit des grains jaunes de 4—5 microns. a

b. La coloration en rouge des solutions ruthéniques est applicable de deux manières diverses à la recherche microchimique. On concentre autant que pos- b

sible le liquide à essayer et on touche le milieu de la goutte d'essai avec un fil trempé d'une solution concentrée de rhodanure potassique. Si l'expérience ne réussit pas, on évapore avec précaution et l'on observe attentivement la marge de la goutte. La réaction est entravée non seulement par la présence des sels ferriques mais aussi par celle des composés cobalteux, platiniques et palladeux.

## Os.

55

*a.* Précipitation par le chlorure césique. Limite: 0.0001 mgr. de Os.

*b.* Précipitation d'osmite par le chlorure ammonique.. Limite: 0.0005 mgr. de Os.

*a.* Les solutions de l'acide osmique dans l'acide chlorhydrique donnent avec le chlorure césique un précipité blanchâtre, consistant en octaèdres jaune verdâtre clair de 10—30 microns. *a*

*b.* Quand on ajoute à l'acide osmique un excès de potasse caustique et après de l'azotite potassique ou de l'alcool, il s'ensuit une réduction lente du composé osmique sous formation d'osmite potassique, se séparant des solutions concentrées en octaèdres violets d'environ 50 microns. La sensibilité de la réaction peut être portée au quadruple, si l'on ajoute un grand excès de chlorure ammonique après la réduction complète. Par là l'osmite se transforme en bichlorure osmiotetrammonique  $\left( \begin{matrix} \text{Os} \\ \text{H}_{12} \end{matrix} \right) \left( \text{N}_4 \text{Cl}_2 \right)$  presque insoluble dans une solution concentrée de chlorure ammonique et se présentant sous la forme de baguettes jaune clair de 40—70 microns qui montrent une grande tendance à se développer en houppes et en dendrites. Après la séparation de ce composé, la présence de l'osmium peut encore être attestée par le ferrocyanure potassique qui produit une teinte rouge violet intense. — Dans les expériences avec l'acide osmique on fera bien de se garder, plus encore que dans les recherches sur les sels auriques, contre l'action réductrice des substances organiques. *b*

## Sn.

54

## 1. Chlorure stanneux.

*a.* Précipitation par le chlorure aurique. Limite: 0.00007 mgr. de Sn.

*b.* Précipitation par le chlorure mercurique. Limite: 0.00007 mgr. de Sn.

*c.* Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.001 mgr. de Sn.

Par rapport à *a* et *b* comparez les réactions 26. *a* et 25. *b*. Quant à la réaction *c* il est à remarquer que l'emploi de l'oxalate potassique au lieu de l'acide oxa-

34. *a.* HAUSHOFER. l. c. p. 154.

lique, augmente de beaucoup la sensibilité de la réaction. Les cristaux sont d'ordinaire défectueux et montrent la forme de la lettre H; cependant il sont suffisamment caractérisés par leur aspect et par des phénomènes de polarisation très prononcés. Quand une solution de chlorure stanneux contient de l'acide arsénique, une grande quantité de l'étain peut se soustraire à la recherche à l'état d'arséniate stanneux insoluble, même en cas qu'il y ait un grand excès d'acide chlorhydrique. 34

## 2. Chlorure stannique. 35

*a.* Précipitation par le chlorure césique. Limite: 0.00045 mgr. de Sn.

*b.* Précipitation par l'acide oxalique et l'azotate strontique. Limite: 0.0002 mgr. de Sn.

*a.* (Comparez 4. *a.*). Sous certaines circonstances une addition d'iodure potassique peut être favorable à la production des octaèdres jaune clair du chloriodostannate au lieu des cristaux incolores du chlorostannate. Si rien ne défend la concentration de la goutte d'essai et si la quantité d'acide chlorhydrique n'est pas considérable, on peut employer le chlorure rubidique et même le chlorure potassique qui donnent lieu à la formation de cristaux beaucoup plus gros. Pour le chlorure de rubidium la limite est située à 0.001 mgr., pour le chlorure potassique à 0.0025 mgr. de Sn. a

*b.* Les changements de forme que le chlorure stannique produit en contact avec les oxalates barytique et strontique ont déjà été traités sous les articles 19 et 20. Je n'ai rien à y ajouter, sinon que, en présence des acides libres, la sensibilité de la réaction est pour le moins dix fois plus grande, pourvu qu'on emploie les sels strontiques au lieu des sels barytiques. b

Le chlorure métastannique ne donne pas de bonnes réactions. L'acide métastannique doit être fondu avec la potasse caustique ou réduit par le magnésium afin de traiter le produit suivant la réaction 34. *a.*

## Ti. 36

*a.* Précipitation à l'état de fluotitanate potassique. Limite: 0.006 mgr. de Ti.

*b.* Précipitation à l'état de fluotitanate rubidique. Limite: 0.001 mgr. de Ti.

*a.* Le procédé le plus expéditif pour faire entrer en dissolution le titane, c'est de fondre avec le fluorure sodique et de dissoudre le produit fondu dans l'acide chlorhydrique. Le fluotitanate sodique est si soluble dans l'eau que la proposition de baser sur la formation de ce sel une réaction microchimique, peut à peine être a

---

36. *a.* HAUSHOFER. l. c. p. 131.

sérieuse. En ajoutant le chlorure potassique à la solution acide du fluotitanate sodique, le sel potassique correspondant beaucoup moins soluble se sépare très lentement des solutions diluées sous forme de rectangles, de cristaux octangulaires ou de tablettes oblongues hexagonales. Ces cristaux minces et pâles atteignent des dimensions de 60—90 microns. Ces données se rapportent à la précipitation dans des solutions acidulées. 36. a

*b.* Quand on ajoute du chlorure rubidique à une solution acide de fluotitanate sodique ou à une solution de tétrachlorure titanique contenant du fluorure ammonique et de l'acide chlorhydrique, la formation de cristaux commence dans l'espace de 2 minutes dans les liquides contenant 0.2 p. ct. d'acide titanique. Les cristaux mesurent 15—40 microns; ils ressemblent parfaitement aux cristaux du composé potassique. Le chlorure césique précipite instantanément dans la solution nommée des tablettes cristallines de 8—12 microns. b

Si l'on veut décomposer les minéraux titanifères par le carbonate sodique, il faut appliquer une température très élevée ou ajouter un peu de soude caustique. On extrait le produit par l'eau et l'on dissout le résidu en chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorure titanique se comporte envers les oxalates barytique et strontique comme le chlorure stannique.

Bien que ces réactions décèlent encore 0.0001 mgr. de titanium, elles ne sont pas recommandables, parce qu'elles font défaut en présence des sels stanniques et zirconiques.

#### Zr.

57

- a.* Précipitation par le bioxalate potassique. Limite: 0.00006 mgr. de Zr.
- b.* Cristallisation à l'état de fluozirconate potassique. Limite: 0.005 mgr. de Zr.
- c.* Précipitation à l'état de fluozirconate rubidique. Limite: 0.0005 mgr. de Zr.

*a.* Les solutions du sulfate zirconique ou du chlorure zirconique ne sont précipitées par l'acide oxalique que quand le liquide contient peu d'acide libre et que la dilution ne surpasse pas 1 : 200. Le bioxalate potassique précipite encore quand la quantité de sulfate zirconique est de 0.01 p. ct. Le précipité consiste en pyramides incolores de 20—60 microns, ressemblant à des octaèdres et appartenant probablement au système tétragonal. Elles ressemblent aux cristaux de l'oxalate strontique mais sont beaucoup plus solubles dans l'acide chlorhydrique. Les solutions contenant du titane ne sont précipitées par le bioxalate potassique qu'après l'addition d'acétate sodique; le dépôt se présente sous l'aspect de petites baguettes de 15 microns. — Quand on veut décomposer le zircon a

pour la réaction décrite, on suit le procédé décrit sous 36 *a*; on transforme finalement le fluozirconate sodique en sulfate par l'évaporation avec l'acide sulfurique. 57. *a*

*b*. La fusion de l'oxyde zirconique avec le fluorure potassique donne une masse microcristalline à demi vitreuse. La solution dans l'eau chaude dépose des prismes rectangulaires de 15—20 microns, peu solubles dans les acides chlorhydrique et fluorhydrique. *b*

*c*. En employant le sulfate ou le chlorure zirconique qu'on obtient de la même manière que le chlorure titanique, (comparez les réactions 36), l'addition de fluorure ammonique, d'acide chlorhydrique et de chlorure rubidique donne lieu exclusivement à la naissance d'octaèdres incolores fortement réfringents de 30—60 microns. Les solutions acides de la masse obtenue par la fusion avec le fluorure potassique donne de même avec le chlorure rubidique des octaèdres; à côté de ces cristaux il se dépose dans les solutions concentrées les prismes décrits sous *b*. *c*

La décomposition avec le carbonate sodique exige une température élevée et une fusion prolongée. Quand on extrait par l'eau chaude une masse obtenue par le chauffage d'une partie de zircon et de deux parties de carbonate sodique, on obtient une poudre pesante qu'on peut reconnaître à de forts grossissements comme un amas de tablettes hexagonales incolores et colorées faiblement en jaunâtre par une petite quantité d'oxyde platinique. La réaction réussit encore avec 0.005 mgr. de zirconium. Il est à regretter que les tablettes hexagonales soient si exigües et que l'on obtienne outre ces cristaux une masse prépondérante de zirconate sodique grumeleux qui entrave à un haut degré l'observation des tablettes caractéristiques.

La précipitation du sulfate zirconique par le sulfate potassique ne donna pas de réaction microchimique sensible.

#### Th.

58

*a*. Précipitation de la solution de sulfate thorique par le chauffage. Limite: 0.03 mgr. de Th.

*b*. Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.0001 mgr. de Th.

*c*. Précipitation par le carbonate ammonique et le sulfate thalleux. Limite: 0.00005 mgr. de Th.

*a*. On met sur un porte-objet, près de la marge, un verre couvreur et sur ce dernier la goutte d'essai. On chauffe rapidement jusqu'au point d'ébullition, on dérange les cristaux qui se forment à la marge avec un fil de platine et l'on pousse le verre couvreur sur la partie froide du porte-objet. On verra la goutte *a*

se remplir d'aiguilles fines du sel à 3 molécules d'eau ayant une longueur de 70—100 microns. Cette réaction est la plus commode et la plus sûre en cas que la quantité de thorium ne soit pas très petite. Les sulfates des métaux céritiques, surtout le sulfate lanthanique, se comportent d'une manière analogue, quand on chauffe des solutions concentrées. On évite de confondre le sulfate thorique avec ces derniers composés et avec le gypse — qui pourrait être déposé par la concentration de la solution — en ajoutant plus tard de l'ammoniaque et du carbonate ammonique (comparez *c*) qui précipitent le calcium et les métaux céritiques à l'état de carbonates. 38. a

*b.* L'acide oxalique produit dans les solutions des sels thoriques un précipité pulvérulent, peu soluble dans l'acide chlorhydrique et se dissolvant mieux dans l'ammoniaque et le carbonate ammonique. Des solutions très diluées donnent un oxalate cristallin à grain très fin qui, d'après M. HAUSHOFER (l. c. p. 128), forme des tablettes quadratiques. Dans une longue série d'expériences je n'ai obtenu ces tablettes qu'exceptionnellement. La grande majorité des cristaux étaient des baguettes longues de 4 microns. Des individus un peu plus gros s'obtiennent d'une solution de l'oxalate dans l'acide chlorhydrique chaud. b

*c.* Le carbonate thorique se dissout dans le carbonate ammonique et plus facilement quand on ajoute en même temps de l'ammoniaque caustique. Un peu de sulfate thalleux précipite de cette solution des rhombes incolores aigus et des pyramides plates à coupe transversale rhombique qui peuvent atteindre des dimensions de 30—40 microns. Des solutions très diluées déposent pendant l'évaporation à la marge de la goutte des rhombes de 4—10 microns. Les sels de béryllium, de zirconium et d'yttrium ne donnent pas de réaction analogue. Quant à l'uranium qui se comporte sous le dernier rapport comme le thorium, il s'en distingue par les réactions *a* et *b*. c

## Si.

39

*a.* Précipitation à l'état de fluosilicate sodique. Limite: 0.00005 mgr. de Si.

*b.* Précipitation à l'état de silicomolybdate rubidique. Limite: 0.000004 mgr. de Si.

*a.* On dissout la substance dans l'acide fluorhydrique ou dans le fluorure ammonique et l'acide chlorhydrique et l'on précipite par un excès de chlorure sodique. Le composé sodique a l'avantage sur tous les autres fluosilicates que ses cristaux sont faciles à observer. Ce sont des prismes, des tablettes et des étoiles hexagonales de 40—70 microns ou encore des rosettes à six rayons; tous ces cristaux se distinguent par des contours très accentués et par une coloration particulière rose pâle. Par contre le fluosilicate nommé à le désavantage que sa a

forme et sa couleur ressemblent beaucoup à celles de plusieurs autres fluosels sodiques, comme par exemple du fluotitanate, du fluozirconate, du fluostannate et du fluoborate<sup>1)</sup>. En cas qu'on suppose comme possible la présence simultanée du borium, du titane, du zirconium et de l'étain, on fera bien de provoquer plutôt la formation des fluosels potassiques. Le fluosilicate potassique cristallise en cubes pâles incolores dont la grosseur n'atteint que le quart de celle qui est propre aux cristaux hexagonaux du sel sodique. Pour la séparation du silicium et des autres éléments nommés on peut profiter de la volatilité du fluorure silicique. On distille la masse avec le fluorure ammonique et l'acide sulfurique; une goutte d'eau ou de solution d'acétate ammonique sert à absorber le gaz. Dans cette expérience on maintient la température au-dessous de 140°. Il est à remarquer que, si l'on a affaire à des substances qui, outre du silicium, contiennent encore du potassium, on voit déjà se séparer pendant la décomposition le fluosilicate potassique. 59. a

b. On fond la matière avec un volume quintuple de carbonate sodique, on dissout la masse fondue dans l'eau, on ajoute du molybdate ammonique et de l'acide azotique en excès et après un peu de chlorure rubidique. Si le liquide contient de l'acide phosphorique, il se sépare alors des grumeaux cristallins jaunes; s'il y a absence d'acide phosphorique, on chauffe à environ 70° afin de former du silicomolybdate<sup>2)</sup> et on obtient, même d'une quantité extrêmement petite d'acide silicique, les petits cristaux jaune pâle décrits sous 5. a. La réaction se recommande par une sensibilité extraordinaire; seulement il faut l'appliquer avec quelques précautions. Une solution acide de molybdate ammonique peut déposer après le chauffage des aiguilles d'un molybdate acide et donner par le dessèchement un dépôt de grains très ténus. La seule naissance d'un précipité grumeleux ou granuleux n'est donc pas une preuve directe de la présence du silicium; en outre il faut aviser, quand on veut pousser jusqu'à l'extrême la sensibilité de la réaction, que l'acide azotique attaque le verre à la température de l'ébullition. On s'en convainc aisément en chauffant une goutte du mélange de molybdate ammonique, d'acide azotique et de chlorure rubidique sur un porte-objet. C'est pourquoi l'on est forcé, en cas qu'il s'agisse d'expériences plus délicates, de chauffer sur du platine, d'évaporer jusqu'à ce qu'il reste un b

<sup>1)</sup> Le fluoborate est très soluble, le fluoaluminate a un grain très fin et est extrêmement pâle et transparent (il n'est pas hexagonal comme je l'ai indiqué auparavant); le fluoferrate forme des globules de 12 microns qu'on pourrait confondre facilement avec le fluosilicate.

<sup>2)</sup> Suivant une méthode un peu plus longue mais plus sûre, on chauffe afin de faire en même temps l'essai sur le phosphore et l'arsenic et l'on n'ajoute du chlorure rubidique qu'après le refroidissement. Par là on évite en outre la chance d'être induit en erreur par la séparation d'acide molybdique.



résidu minime, de faire bouillir avec de l'eau et de concentrer le liquide sur le porte-objet. En troisième lieu il est à remarquer que les acides arsénique, vanadique, niobique et tantalique et l'oxyde bismuthique donnent sous les mêmes circonstances des molybdates complexes de la même forme et de la même couleur; cependant ces dernières combinaisons se forment aussi dans les solutions de sels potassiques, tandis que l'acide silico-molybdique n'est pas précipité par les sels potassiques; enfin l'oxyde thorique se comporte envers l'acide molybdique en tout point comme l'acide silicique, tandis que la réaction de l'oxyde zirconique, l'acide titanique et l'oxyde stannique envers l'agent cité n'offre que quelque analogie avec celle que nous venons de décrire. 59. b

*c.* M. HAUSHOFER a tâché de baser une réaction microchimique pour déceler le silicium sur la propriété de la fuchsine, découverte et décrite par moi, de colorer l'acide silicique gélatineux dans les plaques usées. Cette réaction cependant n'est pas assez sensible pour ce but et n'a aucune valeur quand on a affaire à une gelée d'acide silicique suspendue dans un liquide, parce qu'il s'y sépare très facilement des pellicules de couleur d'aniline, adhérentes au verre, même si la liqueur ne contient aucune trace d'acide silicique gélatineux. En tout cas il faudra veiller à ce que cette matière adhère au verre, afin qu'on puisse, après la coloration complète de la préparation, la faire macérer pendant une demi-heure pour le moins, dans une quantité abondante d'eau. Soit dit en passant que le vert-malachite sert beaucoup mieux à teindre la gelée d'acide silicique que la fuchsine. c

## C.

40

*a.* Précipitation à l'état de carbonate strontique ou de carbonate calcique.

Limite: 0.0001 mgr. de C.

*b.* Expulsion d'acide carbonique à l'état gazeux. Voir sur le cyanogène: 53.

*a.* Dans les solutions des carbonates solubles l'acide carbonique peut être précipité par les sels calciques. Le précipité ténu et pulvérulent se transforme bientôt en petits rhomboèdres bien terminés (21. *f*). Le carbonate plombique prend plus vite l'aspect cristallin et forme des cristaux plus gros; si la précipitation s'accomplit rapidement, on obtient des baguettes et des macles de 15 microns en forme de X ou bien des agrégats ramifiés de ces formes; si la séparation des cristaux va plus lentement, l'on voit paraître des lentilles de 15 microns. a

Pour rendre le graphite, l'antracite et la houille accessibles à l'essai décrit, on peut les oxyder par la fusion avec le salpêtre. On triture la matière à examiner avec dix fois son volume en salpêtre, on peut alors amener la combustion

sur une lame de platine sans éprouver de perte. Le chauffage doit être ménagé et pas trop prolongé. Parce que, même en opérant avec une précaution extrême, il se forme toujours une quantité considérable d'azotite potassique et que l'acétate plombique peut produire avec ce sel un précipité pulvérulent, l'azotate strontique est préférable comme réactif pour précipiter l'acide carbonique. Le carbonate strontique se sépare sous la forme de globules, mesurant 6—12 microns. Comparez 20. *d.* 40. *a*

*b.* On peut expulser l'acide carbonique des carbonates insolubles par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique et on peut observer à l'aide du microscope les bulles de gaz qui s'échappent. Quand on est en droit de supposer la présence d'une *petite* quantité de carbonates, on fera bien de mettre l'objet dans une goutte d'eau sous un verre couvreur, de déposer une goutte d'acide chlorhydrique à la marge et d'absorber le liquide au côté opposé par une bande de papier à filtrer; la réaction commence bientôt et l'accumulation des bulles de gaz sous le verre couvreur donne une sensibilité beaucoup plus grande à la réaction. Sous la forme décrite celle-ci est déjà en usage depuis une série d'années dans l'examen des plaques usées et donne encore dans ce cas restreint l'avantage qu'on peut observer le développement local de l'acide carbonique. Par une modification de ce procédé on peut encore mieux localiser le phénomène; on enduit la préparation d'une mince couche de gélatine glycerinée fondue; après le refroidissement on couvre celle-ci d'une autre couche du même mélange auquel on a ajouté 10 p. ct. d'acide chlorhydrique. *b*

## Bo.

41

- a.* Précipitation à l'état de fluoborate potassique. Limite: 0.0002 mgr. de Bo.  
*b.* Sublimation avec le fluosilicate ammonique. (M. STOLBA). Limite: 0.0004 mgr. de Bo.

*a.* On dissout la substance à examiner dans l'acide fluorhydrique ou dans l'acide chlorhydrique additionné de fluorure ammonique et l'on précipite par le chlorure potassique. Les solutions quelque peu étendues ne sont précipitées que pendant l'évaporation. En ce cas les cristaux du fluoborate potassique sont mieux accentués et prismatiques, tandis que ce sont des rhombes très pâles si la précipitation s'accomplit dans un espace de temps relativement court. Les cristaux appartiennent, d'après M. HAUSHOFER, au système rhombique; par la troncature des angles on peut voir naître encore des formes hexagonales et octogonales. *a*

41. *a.* BEHRENS. loc. cit. p. 38.

En dissolvant les individus trop pâles et trop confus dans l'eau chaude on obtient après le refroidissement des cristaux mieux terminés. Au lieu du chlorure potassique on peut aussi employer le chlorure rubidique ou le chlorure césique. Ce dernier réactif augmente la sensibilité de la réaction; cependant la différence n'est pas très grande. Si le silicium est présent en quantité encombrante on peut en éliminer la plus grande partie en concentrant par l'évaporation ou en précipitant par le chlorure barytique. 41.a

*b.* La matière à essayer est mélangée à l'état solide avec son demi-volume de fluosilicate ammonique sec et chauffée de manière qu'on puisse recueillir le produit sublimé. Il n'est pas nécessaire d'exécuter cette opération dans des ustensiles de platine. On dissout le sublimé dans l'eau, on éloigne le silicium par la précipitation au moyen du chlorure barytique dans une solution acide et on essaie la réaction pour le bore décrite sous *a.* b

L'acide borique modifie plusieurs réactions à l'instar des sels aluminiques et ferriques. (Comparer les articles: Ba, Sr et Ca).

## Al.

42

*a.* Précipitation à l'état d'alun césique. Limite: 0.00035 mgr. de Al.

*b.* Précipitation par le fluorure ammonique. Limite: 0.0003 mgr. de Al.

*a.* On met un petit grain de chlorure césique à la marge de la goutte d'essai passablement concentrée ou on la touche par un fil trempé du sel en déliquescence. Si la goutte contient plus d'un p. ct. de sulfate aluminique, il se forme tout de suite des dendrites rectangulaires. En ce cas on n'a qu'à ajouter une gouttelette d'eau. Un petit excès d'acide sulfurique est favorable à la formation de cristaux, un grand excès d'acides forts diminue au contraire la sensibilité de la réaction. On fera bien d'éviter de même une forte dilution; en effet on obtiendra à peine de beaux octaèdres dans les solutions qui contiennent moins de 0.2 p. ct. d'aluminium. Les cristaux d'alun césique sont des octaèdres incolores, d'ordinaire très nettement terminés mesurant 40—90 microns. M. STRENG prescrit d'employer le sulfate césique au lieu du chlorure. La réaction marche alors plus vite et l'on n'a pas besoin d'ajouter un excès d'acide sulfurique. Le bisulfate potassique proposé par M. STRENG produit de beaux cristaux, mais par son emploi la réaction perd en sensibilité. — Les sels ferriques n'ont aucune influence nuisible, parce que l'alun ferrique cristallise très difficilement. a

*b.* Le fluorure ammonique ajouté en excès précipite dans les solutions alumi- b

42. *a.* BEHRENS. 1. c. p. 30. Ann. de l'Ecol. Pol. de Delft. T. I, p. 199.

riques pas trop diluées des octaèdres pâles bien terminés. Dans des liquides dilués ils se forment peu à peu à partir de la marge et peuvent atteindre des dimensions allant jusqu'à 60 microns. Ils se dissolvent assez bien dans l'acide azotique et paraissent de nouveau, quand on ajoute de l'acétate ammonique. Les fluorures potassique, rubidique et césique réagissent plus énergiquement que le fluorure ammonique, mais on obtient des cristaux beaucoup plus petits; les fluorures sodique et lithique produisent des précipités pâles à grain très fin. 42. b

La précipitation par le fluorure ammonique peut servir à la recherche de l'aluminium dans les solutions très diluées où elle mène beaucoup plus vite au but que l'emploi des sels césiques; mais il est de rigueur que les sels sodiques et ferriques soient absents. En général on préférera la réaction *a*.

*c*. On peut attester encore la présence de l'aluminium par la coloration de son hydroxyde. A cet effet on fera le mieux en se servant du rouge de Congo dont la solution aqueuse teint l'hydroxyde aluminique en rouge sang à la température ordinaire. La solution de la matière colorante agit mieux sur l'hydroxyde fraîchement précipité que sur l'hydroxyde desséché. c

#### Fe.

45

*a*. Précipitation par le ferrocyanure potassique. Limite: 0.00007 mgr. de Fe.

*b*. Précipitation par le fluorure ammonique. Limite: 0.0002 mgr. de Fe.

*c*. Précipitation par le chlorure barytique et l'acide oxalique. Limite: 0.0001 mgr. de Fe.

*a*. Le précipité bleu floconneux produit par le ferrocyanure potassique dans les solutions des sels ferriques se laisse très bien distinguer à des grossissements qui ne surpassent pas les 200 fois. La limite de la visibilité est située à une dilution de 1 : 5000 du sel ferrique. On se gardera d'ajouter un grand excès d'acides forts qui pourraient décomposer le ferrocyanure sous formation de bleu de Prusse. a

*b*. Le fluorure ammonique précipite les sels ferriques de la même manière que les sels aluminiques. Les cristaux octaédriques sont incolores; leurs bords sont un peu plus fortement accusés que ceux du composé aluminique. Les fluorures sodique et lithique précipitent des globules de 6—12 microns, le fluorure argentique une poudre jaune clair. La précipitation par le fluorure ammonique a une valeur plus grande pour les sels ferriques que pour les sels ammoniques, parce que la présence du fer dans les cristaux octaédriques peut être facilement attestée par l'ammoniaque. A cet effet on rince une fois avec de l'eau, on transporte les cristaux dans une goutte d'eau sur un porte-objet non verni, on absorbe l'eau au moyen de papier à filtrer et on la remplace par une goutte d'ammoniaque. Les b

octaèdres prennent alors tout de suite une couleur jaune brunâtre et se troublent tout en conservant leur forme. La transformation en bleu de Prusse donne un résultat moins satisfaisant. 43. b

c. Le chlorure ferrique modifie la précipitation du chlorure barytique par l'acide oxalique d'une manière très remarquable. Au lieu de baguettes courtes incolores il se forme d'ordinaire à la marge de la goutte des cristaux capillaires courbés et frisés de couleur brunâtre clair, réunis en faisceaux. Ils ont souvent une longueur de plus de 300 microns<sup>1)</sup>. On fera bien d'éviter un grand excès du réactif. c

Les sels aluminiques montrent encore ici une conduite analogue; en effet ils donnent lieu à la naissance de cristaux capillaires incolores. — Les sels strontiques donnent avec l'acide oxalique et le chlorure ferrique des prismes rectangulaires; la précipitation, au contraire, des sels calciques par l'acide oxalique n'est pas sensiblement influencée par les sels aluminiques et ferriques.

Les sels ferreux sont précipités par l'acide oxalique même dans les solutions contenant beaucoup d'acide chlorhydrique (HAUSHOFER l. c. p. 49). La précipitation marche très lentement et les prismes jaune verdâtre de l'oxalate ferreux ne sont pas très caractéristiques.

Le phosphate ammonico-ferreux ressemble au sel correspondant manganéux. Il se prête aussi peu que l'oxalate à une réaction microchimique, parce que la réduction des sels ferriques dans les petites gouttes offre quelques difficultés.

#### Cr.

44

a. Précipitation à l'état de chromate argentique. Limite: 0.000025 mgr. de Cr.

b. Précipitation à l'état de chromate plombique. Limite: 0.00002 mgr. de Cr.

a. Voir par rapport aux propriétés du chromate argentique: 7 b. a

Nonobstant une sensibilité un peu moindre, la réaction par l'azotate argentique mérite la préférence à cause de la tendance du chromate argentique de former dans les solutions faiblement acides de gros cristaux caractéristiques qu'on reconnaît aisément à côté des précipités du chlorure, du vanadate et d'autres composés argentiques peu solubles. Le chromate argentique se dissout facilement dans l'ammoniaque, moins bien dans l'acide azotique.

b. Voir sur le chromate plombique 22. f. b

Il est très difficile d'obtenir des cristaux. D'ordinaire l'on n'observe que la

---

<sup>1)</sup> La réaction de l'acide chloroplatinique envers le chlorure barytique et l'acide oxalique y ressemble à s'y méprendre.

formation d'un précipité pulvérulent, paraissant noir à la lumière transmise; 44. *b*  
c'est pourquoi la précipitation à l'état de chromate plombique n'est pas recommandable pour une réaction microchimique.

Les sels chromiques se transforment dans une solution ammoniacale en chromate par l'addition de peroxyde d'hydrogène. L'oxydation par la fusion avec le salpêtre et le carbonate sodique est moins commode mais plus sûre. Cependant en opérant ainsi on n'atteindra point la sensibilité indiquée ci-dessus. Je trouvai pour la limite comme moyenne de trois expériences une quantité de 0.0056 mgr. de Cr.

## V.

45

*a.* Précipitation à l'état de vanadate ammonique. Limite: 0.0003 mgr. de V.

*b.* Précipitation à l'état de vanadate argentique. Limite: 0.00007 mgr. de V.

*a.* Un excès de chlorure ammonique précipite dans les solutions alcalines de l'acide vanadique de petits cristaux en forme de lentille de métavanadate ammonique presque insoluble dans une solution saturée de chlorure ammonique. Les cristaux mesurent 12—20 microns; ils ont un pouvoir polarisant considérable à extinction rectiligne. *a*

*b.* Les solutions incolores des métavanadates se colorent en jaune par l'addition des acides. L'azotate argentique produit dans ces liquides acidulés un précipité jaune pulvérulent accompagné de baguettes très exiguës. Par le chauffage avec l'acide azotique le précipité se dissout; il se forme de nouveau par l'addition subséquente d'acétate sodique. L'acide acétique dilué dissout de même le précipité et, en réitérant cette opération, on peut obtenir le vanadate argentique sous la forme de baguettes orangées de 10 microns et de faisceaux et d'étoiles dont la longueur atteint jusqu'à 20 microns; ces cristaux sont faciles à distinguer du chromate argentique. *b*

On peut encore précipiter par l'acétate lithique des solutions si concentrées que l'addition d'une goutte d'acide acétique colore distinctement en jaune. On obtient de la sorte des rhombes jaunes peu solubles de 25—30 microns et des dendrites très ramifiées de 40—60 microns. Les cristaux en forme de rhombes du tétravanadate potassique et les cristaux de forme semblable du pyrovanadate thalleux <sup>1)</sup> se distinguent trop peu de ceux des composés analogues chromiques.

45. *a.* STRENG. Anl. z. Bestimm. d. Miner. p. 89.

<sup>1)</sup> HAUSHOFER. l. c. p. 134. 135.

## Nb.

46

*a.* Précipitation à l'état de niobate sodique. Limite: 0.0006 mgr. de Nb.

*a.* Le niobate sodique se présente sous l'aspect de baguettes incolores d'environ 30 microns, souvent réunies en agrégats étoilés, ressemblant aux cristaux du tantalate analogue. On l'obtient en fondant des minéraux contenant du niobium à une température élevée avec le carbonate sodique, plus facilement encore par la fusion avec la soude caustique. L'acide niobique qu'on extrait des minéraux par la fusion avec le bisulfate potassique après l'extraction de la masse fondue par l'eau chaude, donne le même sel, quand on le chauffe avec la lessive de soude, mais ordinairement il est souillé par un peu de tantalate, quelquefois aussi de tungstate et de stannate. Il se dissout dans 200 parties d'eau froide et 75 parties d'eau bouillante; il est très soluble dans un liquide contenant du fluorure ammonique et de l'acide chlorhydrique; cette solution n'est pas précipitée par les sels potassiques. (Marque distinctive par rapport au tantale). Dans les deux solutions la soude caustique précipite le niobate  $\text{Na Nb O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$  décrit ci-dessus. On peut encore obtenir des cristaux bien terminés des solutions du sel dans l'eau chaude, quand on emploie un excès de soude caustique. En absence d'alcali libre la solution donne par le refroidissement de petites aiguilles et des grumeaux de niobates sodiques acides.

La teinture de noix de galle colore en rouge orangé l'hydrate de l'acide niobique en présence de l'acide chlorhydrique. Cette réaction a peu de valeur pour l'observation au microscope; elle n'est d'aucune utilité quand il s'agit de déceler le niobium en présence du tantale.

## Ta.

47

*a.* Précipitation à l'état de fluotantalate potassique. Limite: 0.006 mgr. de Ta.

*b.* Précipitation à l'état de fluotantalate sodique. Limite: 0.0012 mgr. de Ta.

*a.* Les solutions de l'acide tantalique dans l'acide fluorhydrique ou dans un mélange d'acide chlorhydrique et de fluorure ammonique donnent avec les solutions des sels potassiques un précipité du sel  $\text{K}_2 \text{Ta F}_7$ , peu soluble et cristallisé en prismes ténus, tandis que le fluoxyniobate potassique qui se forme sous les mêmes circonstances et qui n'exige que 13 parties d'eau pour se dissoudre, reste dans le liquide. Le fluotantalate potassique se présente sous l'aspect de baguettes d'une longueur considérable (50—200 microns). Il se dissout à la température ordinaire dans 160 parties d'eau. Malgré cette faible solubilité il se sépare très lentement; pour une précipitation complète on a au moins dix minutes à

attendre. La différence en solubilité du fluotantalate et du fluoxyniobate est beaucoup plus grande, quand on substitue au chlorure potassique le chlorure césique; il est à regretter que, en rapport avec ce fait, les baguettes du sel  $\text{Cs}_2\text{TaF}_7$  soient si petites; elles atteignent à peine une longueur de 1.5 microns. 47. b

*b.* Les solutions de l'acide tantalique dans un excès de soude caustique déposent par le refroidissement et par l'évaporation des tablettes et des rosettes du sel  $\text{Na}_3\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 25\text{H}_2\text{O}$  atteignant une longueur de 30—50 microns. Ces cristaux ressemblent sous le rapport de la forme et de la grosseur à ceux du fluosilicate sodique, mais ils sont incolores. Le tantalate sodique se dissout dans 162 parties d'eau chaude et 490 parties d'eau froide; il se sépare de cette dernière solution et de même d'une solution dans la potasse caustique par l'addition de soude caustique en vertu du fait que le sel est presque insoluble dans la solution concentrée de cet alcali. Des liqueurs ne contenant que peu d'alcali libre cristallisent encore plus mal que des solutions pareilles de niobate sodique, mais un fort excès de soude caustique n'a pas d'influence favorable sur la régularité de la cristallisation. En dehors des hexagones on voit paraître, surtout au début de la cristallisation, des baguettes et des aiguilles qu'on peut à peine distinguer des cristaux du niobate. En vertu de ce fait la réaction *a*, bien qu'elle soit moins sensible et qu'elle exige plus de temps, mérite la préférence. Enfin il est à remarquer que les cristaux du fluotantalate potassique sont déjà attaqués à la température ordinaire par la lessive de soude. b

En élevant la température on amène une transformation complète du sel nommé et pendant le refroidissement se déposent des cristaux de fluotantalate sodique.

## Bi.

48

- a.* Précipitation par le bioxalate potassique. Limite: 0.0003 mgr. de Bi.
- b.* Précipitation par l'iodure potassique et le chlorure rubidique. Limite: 0.00013 mgr. de Bi.
- c.* Précipitation par le bisulfate potassique. Limite: 0.0003 mgr. de Bi.
- d.* Précipitation du chlorure ou de l'iodure par l'eau. Limite: 0.0004 mgr. de Bi.

*a.* L'acide oxalique précipite dans les solutions des sels bismuthiques un précipité blanc pesant et pulvérulent. La précipitation s'accomplit plus vite et plus complètement par le bioxalate potassique. En élevant la température de la solution acide, le précipité se redissout en partie et pendant le refroidissement l'oxalate bismuthique cristallise sous forme de pyramides fortement réfringentes dont la a

47. b. HAUSHOFER, l. c. p. 104.



coupe transversale est quadratique et qui atteignent une longueur de 6—15 microns; on pourrait les confondre aisément avec les cristaux de l'oxalate calcique. Cette réaction donne encore un bon résultat à une dilution de 1 : 1000 de l'azotate bismuthique. 48. a

*b.* Les composés bismuthiques dissous dans l'acide chlorhydrique dilué donnent avec le chlorure rubidique des tablettes hexagonales, appartenant probablement au système rhombique, d'un diamètre de 200—300 microns; elles sont très minces et cependant bien définies et elles ont un pouvoir polarisant considérable. En présence des sels stanniques le bismuth est précipité après l'étain et se présente alors sous l'aspect de hexagones allongés. Pour les solutions qui contiennent plus que 0.2 p. ct. d'azotate bismuthique, l'emploi du chlorure rubidique suffit. Pour les dilutions plus fortes le chlorure césique est le réactif propre; il produit dans les solutions bismuthiques quelque peu concentrées un précipité cristallin. — Cette réaction qui se joint très commodément à la recherche de l'étain, est surtout très belle quand à la solution du chlorure bismuthique on ajoute un peu d'iodure potassique. L'iodure réagit plus lentement que le chlorure mais, nonobstant cela, sûrement et d'une manière caractéristique. La goutte d'essai donne jusqu'à dessèchement complet des bagues, des rhombes et des hexagones couleur de minium ou couleur rouge sang. Ils ne sont pas tout à fait si gros que les chlorures doubles correspondants. b

*c.* Comparez 1. c. La réaction n'est valable que pour les solutions qui contiennent au moins 0.2 p. ct. d'azotate bismuthique, mais elle est plus nette que celle que je viens de décrire sous *a*. c

*d.* La précipitation de l'azotate bismuthique par l'eau, préconisée par M. HAUSHOFER <sup>1)</sup> comme réaction microchimique, ne me semble pas recommandable. Elle met souvent la patience à l'épreuve et donne des images confuses. La même remarque s'applique à la précipitation par l'acide arsénique, recommandée par M. HAUSHOFER. Il vaut beaucoup mieux précipiter le chlorure bismuthique par l'eau, ce qui est encore possible en présence d'un excès assez considérable d'acide chlorhydrique. La réaction la plus saillante est fournie par l'iodure. Les iodures potassique et sodique produisent dans une solution de sel bismuthique un trouble couleur d'encre. En chauffant avec un petit excès du réactif, on voit se former un précipité rouge brun dans une solution jaune foncé. Cette dernière est précipitée en rouge foncé par l'addition d'une petite quantité d'acétate plombique. Ce dépôt rouge ne se forme dans les solutions diluées qu'après la dilution par l'eau; si la dilution est poussée très loin, on ne le voit paraître d

<sup>1)</sup> HAUSHOFER, l. c. p. 138,

qu'après l'évaporation. Dans une solution dans l'acide chlorhydrique l'eau précipite l'iodure bismuthique avec une couleur brun noirâtre qui devient rouge brunâtre par le chauffage, rouge foncé en présence de l'antimoine et rouge orangé en présence de l'étain.

Sb.

49

- a.* Précipitation du chlorure par le chlorure césique. Limite: 0.00016 mgr. de Sb.  
Précipitation de l'iodure par le chlorure césique. Limite: 0.00008 mgr. de Sb.
- b.* Précipitation par l'acide oxalique. Limite: 0.001 mgr. de Sb.
- c.* Précipitation à l'état de tartrate barytico-antimonique. Limite: 0.001 mgr. de Sb.
- d.* Précipitation à l'état d'antimoniante sodique. Limite: 0.0005 mgr. de Sb.

*a.* On opère de la même manière que pour la recherche du bismuth suivant la réaction décrite sous 48. *b.* Si l'antimoine est accompagné de bismuth en quantité sensible, ce métal se sépare avant l'antimoine. Les cristaux du chlorostibite atteignent une longueur de 300 microns si l'on emploie le chlorure rubidique et de 80 microns si l'on se sert du chlorure césique. Ce sont de minces tablettes incolores hexagonales à bords moins accentués que celles décrites sous 48. *b.* En employant l'iodure potassique en même temps que le chlorure césique, la sensibilité monte jusqu'au double et l'on obtient des tablettes d'une couleur orangée très vive. Comme les iodures doubles de l'antimoine se séparent plus tard d'une solution dans l'acide chlorhydrique dilué que ceux du bismuth on n'obtient pas de cristaux mixtes et la différence des couleurs est très saillante.

*b.* L'acide oxalique et le bioxalate potassique transforment l'hydroxyde antimonique et l'oxychlorure antimonique en oxalate antimonylique qui se présente sous l'aspect de cristaux filiformes très ténus, réunis en faisceaux et en pinceaux.

L'oxalate se dissout dans l'acide chlorhydrique; il est précipité de cette solution par l'eau sans avoir subi aucune altération. La réaction n'est pas très sensible mais très commode et s'accomplit promptement. En cas que l'on n'ait affaire qu'à l'antimoine, elle peut valoir pour caractéristique, mais si le liquide contient en même temps des sels d'étain, de plomb ou de bismuth, elle peut être masquée.

*c.* L'hydroxyde et l'oxychlorure antimonique se dissolvent dans une solution chaude de tartrate barytique. Pendant le refroidissement le liquide dépose des tablettes cristallines de stibiotartrate décrites sous 19. *d.* L'oxalate antimonylique donne une réaction pareille. Ces réactions sont toutes les deux plus longues et en même temps moins sûres et moins sensibles que celle décrite sous *a.* Si l'on

veut séparer auparavant l'antimoine à l'état de sulfure, comme le prescrit M. STRENG, la recherche de l'antimoine peut se faire sans réserve et la réaction peut être regardée comme caractéristique. 49. c

d. On ne connaît jusqu'ici aucune autre réaction pour constater la présence de l'acide antimonique. On fond la matière d'essai à la chaleur rouge vive avec cinq fois son volume en salpêtre jusqu'à ce que la moitié de ce sel se soit volatilisée, on dissout dans l'eau, on chauffe jusqu'à dissolution aussi complète que possible et on ajoute une granule de chlorure sodique à la liqueur clarifiée. La plupart des cristaux formés ont la forme de lentilles et une longueur de 20—50 microns; souvent ils se croisent à trois suivant les axes d'un octaèdre. A côté de ces individus, on remarque des baguettes qu'on pourrait prendre pour des cristaux de niobate sodique. d

## As.

50

### 1. Acide arsénieux.

a. Précipitation par l'acide azotique d'une solution alcaline. Limite: 0.0002 mgr. de  $As_2O_3 = 0.00014$  mgr. de As.

a. L'évaporation de solutions ammoniacales ne donne pas de cristaux caractéristiques. De même on n'obtient pas de bons résultats par la sublimation et par le refroidissement ou l'évaporation d'une solution dans l'acide chlorhydrique. Par contre on obtient quantité de petits octaèdres nettement terminés, quand on sursature par l'acide azotique une solution d'acide arsénieux dans un minimum de potasse caustique et qu'on évapore le liquide à une douce chaleur. La plupart des cristaux, et parmi ceux-ci les plus gros, naissent à la marge de la goutte. Ils se colorent en jaune par l'acide sulfhydrique sans perdre leur limpidité. a

Les arsénites calcique, magnésique et cuivrique n'ont aucune valeur pour les réactions microchimiques; il en est autrement de l'arsénite argentique. On obtient ce composé sous la forme de rhombes et d'aiguilles pointues couleur de soufre, si l'on ajoute *très* peu d'ammoniaque aux solutions mélangées de l'acide arsénieux et de l'azotate argentique. La longueur des cristaux monte jusqu'à 30 microns. Le précipité cristallin est soluble dans le moindre excès d'azide azotique et d'ammoniaque.

## As.

51

### 2. Acide arsénique.

a. Précipitation à l'état d'arséniate ammonico-calcique. Limite: 0.000035 mgr. de As.

*b.* Précipitation à l'état d'arsénimolybdate ammonique. Limite: 0.00022 mgr. de As.

*a.* L'oxydation de l'acide arsénieux, des arsénides etc. se fait le mieux au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate potassique. Un chauffage modéré suffit. On doit éviter un grand excès d'acide chlorhydrique, quand on veut précipiter l'acide arsénique à l'état de sel calcique, parce que le chlorure ammonique dissout ce composé. Cette précaution est inutile en cas qu'on veuille précipiter le sel magnésique. On sursature par l'ammoniaque, on chauffe doucement et l'on ajoute un peu de chlorure ou d'acétate calcique. La précipitation marche plus vite que celle du composé magnésique. Les cristaux de l'arséniate ammonico-calcique appartiennent au même type hémimorphique du système rhombique que ceux du phosphate ammonico-magnésique et de l'arséniate ammonico-magnésique; seulement ils sont plus gros et plus allongés. Une solution très diluée dépose comme forme prédominante des baguettes de 15 microns qui montrent à peine un aspect hémimorphique. La réaction est aussi sensible que celle par les sels magnésiques; elle offre en outre l'avantage qu'on ne sera pas induit à confondre l'arsenic avec le phosphore. Le point faible est la solubilité du sel double dans les solutions du chlorure ammonique.

*b.* La précipitation de l'arsénimolybdate ammonique ne commence à la température ordinaire qu'après un laps de temps considérable et marche très lentement. Au besoin on peut baser sur ce fait une méthode pour distinguer l'arsenic du phosphore; cependant la réaction *a*, qui en outre est beaucoup plus sensible, est sans aucun doute préférable à la formation de l'arsénimolybdate ammonique; en effet celle-ci a encore le désavantage qu'on peut confondre l'arsenic avec le vanadium et le bismuth qui donnent sous les mêmes circonstances des précipités d'une forme et d'une couleur pareilles. Enfin, quand la solution contient beaucoup de chlorure ammonique, on court encore la chance qu'il se forme des cristaux de silicomolybdate ammonique. (Comparez les articles: Si et Rb).

#### P.

*a.* Précipitation à l'état de phosphate ammonico-magnésique. Limite: 0.000008 mgr. de P.

*b.* Précipitation à l'état de phosphomolybdate ammonique. Limite: 0.000015 mgr. de P.

*a.* La réaction se prête surtout à la recherche des phosphates qu'on doit

52. *a. b.* BEHRENS, l. c. p. 33. Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft. T. I, p. 201.

décomposer par la fusion avec les alcalis pour obtenir un phosphate soluble. **52. a**  
 A côté d'une goutte de l'extrait aqueux on en met une autre, contenant du sulfate magnésique et du chlorure ammonique; on chauffe le porte-objet et on met les deux gouttes en contact l'une avec l'autre en ajoutant une goutte d'eau ou, en l'absence d'alcali fixe, une goutte d'ammoniaque. (Comparez du reste la réaction 8. a.).

b. Cette réaction est très commode, quand on a affaire à des solutions acides qui déposeraient des phosphates insolubles par l'addition d'ammoniaque; elle a surtout une grande valeur pour l'examen des plaques usées. On prépare le réactif en versant une solution de molybdate ammonique dans de l'acide azotique dilué doucement chauffé. Il est de rigueur que la liqueur ne dépose pas de grains cristallins jaunes par l'évaporation spontanée <sup>1)</sup>. La précipitation du phosphate ammonico-magnésique s'accomplit à la température ordinaire, mais elle est accélérée par le chauffage; seulement on court alors le danger d'obtenir en outre du silicomolybdate. (Comparez du reste la réaction 1. b).

Les cristaux du phosphomolybdate ammonique ont le même aspect que ceux du phosphomolybdate potassique.

Sur les plaques usées contenant de l'apatite ou du phosphorite, le mélange de molybdate ammonique et d'acide azotique donne une bonne réaction locale, quand on applique une *mince* couche du réactif. On emploie celui-ci en solution concentrée et surtout très acide afin d'obtenir une réaction prompte et énergique sans recourir au chauffage; en effet la localisation de la réaction serait entravée par la chaleur appliquée et ainsi on pourrait se tromper par la formation de silicomolybdate. A la température de l'ébullition l'orthoclase même est attaqué quelque peu par les acides azotique et chlorhydrique.

## Az.

**55**

a. Recherche des azotites au moyen de l'iodure potassique et de l'amylum.

Limite: 0.00025 mgr. de  $\text{HAzO}_3$ .

b. Précipitation de l'ammoniaque au moyen de l'acide chloroplatinique. Limite: 0.0001 mgr. de  $\text{H}_3\text{Az}$ .

c. Recherche des cyanures au moyen des sels de fer. Limite: 0.0007 mgr. de CAz.

a. La formation des azotites par réduction des azotates peut être effectuée par la voie humide au moyen du magnésium. L'opération peut être exécutée sur le porte-objet. On chauffe la solution neutre d'azotate potassique ou sodique

<sup>1)</sup> A des températures plus élevées il peut de former un peu de silicomolybdate.

pendant quelques minutes avec un peu de magnésium en poudre, en remplaçant de temps en temps l'eau évaporée. La réduction par la voie sèche est de beaucoup plus énergique. A cet effet on emploie un fil de nickel qu'on a couvert de plomb en le plongeant d'abord dans le chlorure ammonico-zincique et puis dans le métal fondu. On courbe en crochet le bout plombé et y fond l'azotate jusqu'à ce que le plomb se soit couvert d'une pellicule jaune. La chaleur rouge foncé est la température propre pour cette opération. On dissout la masse fondue dans un peu d'eau, on ajoute un petit excès d'acide sulfurique, un peu d'iodure potassique et quelques grains d'amylum. (Comparez du reste la réaction 62. f). En présence du fer et du manganèse il faut opérer avec beaucoup de précaution; en ce cas il vaut même mieux appliquer la réaction *b*.

55. a

*b*. Si l'on désire éviter la distillation de l'ammoniaque, on peut se servir de la réaction connue du chlorure mercurique envers les sels ammoniques en présence de la potasse caustique ou l'on peut encore intervertir la réaction pour la recherche du magnésium et le phosphore. — Le chlorure mercurammonique se précipite sous la forme d'une poudre blanche; à cause de cela la réaction, qui indique encore 0.00005 mgr. de  $H_3 Az$ , n'est pas facile à observer. Il en est de même du précipité jaune floconneux produit par le réactif de Nessler. Par contre la précipitation à l'état de phosphate ammonico-magnésique, exécutée de la manière suivante, donne une réaction sûre et saillante pour reconnaître les sels ammoniques <sup>1)</sup>. On ajoute à la goutte d'essai un peu de sulfate magnésique et l'on met à côté une autre goutte contenant du phosphate et du bicarbonate sodique, on chauffe doucement et l'on fait confluer les deux gouttes. En cas de présence de sels calciques, il faut employer le chlorure ou l'acétate magnésique et la soude caustique au lieu du bicarbonate sodique, mais alors on pourra à peine éviter la formation de flocons d'hydroxyde magnésique. (Limite: 0.00005 mgr. de  $H_3 Az$ ).

b

Si l'on a obtenu l'ammoniaque par distillation, tous les réactifs pour la recherche des sels potassiques peuvent servir à déceler les sels ammoniques, excepté l'acide hydrofluosilicique. A cause de son action prompte et de la netteté de la réaction, l'acide chloroplatinique mérite la préférence, quoique ce réactif soit encore surpassé sous le rapport de la sensibilité par le sulfate bismuthique. Les cristaux du chloroplatinate ammonique ressemblent en tout point à ceux du chloroplatinate potassique. — Afin d'éviter le rejaillissement du liquide pendant la distillation avec la soude caustique, on met un tampon d'amiante dans la capsule de platine. On se sert pour l'absorption des vapeurs d'un verre couvreur, portant une goutte d'acide sulfurique dilué à sa face inférieure et refroidi à la face de dessus

<sup>1)</sup> BEHRENS, l. c. p. 29. Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft T. I. p. 198.

par une goutte d'eau froide. — On peut se servir de la même méthode mais un peu modifiée pour déceler l'azote dans les azotates à l'état d'ammoniaque. A cet effet on distille l'objet d'essai avec la soude caustique et le zinc en poudre et l'on obtient de cette manière une réaction aussi sensible que celle qui se base sur la formation d'azotite. 53. b

*c.* La plupart des cyanures se décomposent par l'action de la potasse caustique. En ce cas il suffit de chauffer le liquide fortement alcalin avec une petite quantité d'un mélange de chlorure ferreux et ferrique en veillant à ce que la liqueur garde sa réaction fortement alcaline; après, on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué sans trop remuer. A mesure que l'hydroxyde ferrique se dissout, les flocons de bleu de Prusse apparaissent. Le cyanure mercurique exige une réduction sur du fer poli après l'addition de potasse caustique. La présence de platine accélère la réduction. c

## S.

54

*a.* Précipitation à l'état de sulfate calcique. Limite: 0.0002 mgr. de S.

*b.* Précipitation à l'état d'alun césique. Limite: 0.00012 mgr. de S.

*c.* Précipitation à l'état de sulfate plombique. Limite: 0.00006 mgr. de S.

*a.* Les sulfures doivent être fondus avec le carbonate sodique et le salpêtre, les sulfates insolubles exigent la décomposition par la fusion avec le carbonate sodique. On épuise la masse fondue par l'eau et on ajoute un petit excès d'acide acétique. On se sert comme réactif soit du chlorure, soit de l'acétate calcique. (Comparez du reste la réaction 21. *a*). La limite d'une réaction instantanée correspond à une dilution du sulfate sodique de 1:400. En cas que les liquides soient encore plus dilués, de grandes quantités de sels alcalins nuisent à la sûreté de la réaction. a

*b.* La recherche de l'acide sulfurique au moyen des chlorures césique et aluminique est plus longue que la méthode décrite sous *a*, mais par contre elle fournit des cristaux plus gros et elle est d'une sensibilité plus grande. La limite d'une réaction instantanée correspond de même à une dilution du sulfate sodique de 1:400. C'est surtout dans les solutions très diluées et chargées de sels alcalins que ressortit la valeur de cette réaction. Celle-ci n'est pas seulement déterminée par la faible solubilité et la cristallisabilité prononcée de l'alun césique mais aussi par la grosseur et la forme caractéristique des cristaux. (Comparez du reste: 42. *a*). b

*c.* La limite de la réaction instantanée de l'acide sulfurique sur les sels plombiques correspond à une dilution du sulfate sodique de 1:40000. (Comparez du c

reste: 22. c). La réaction est un peu longue et exige une observation minutieuse; nonobstant cela, elle est d'une application étendue à cause de sa grande sensibilité et de la possibilité d'opérer dans des solutions très acides.

## Se.

55

- a. Réduction de l'acide sélénieux par le magnésium. Limite: 0.0001 mgr. de Se.  
 b. Précipitation par l'iodure potassique. Limite: 0.001 mgr. de Se.

a. La réduction de l'acide sélénieux au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, méthode préconisée par M. STRENG<sup>1)</sup>, exige plusieurs heures et mène à une dilution très considérable. En rapport avec ce fait il indique comme limite de la réaction 0.02 mgr. de sélénium. En employant le zinc ou plutôt le magnésium comme agent réducteur dans des solutions contenant de l'acide acétique ou un peu d'acide chlorhydrique libre, la sensibilité monte jusqu'au centuple pour le moins. Le sélénium se dépose en couche dense sur le magnésium. En dissolvant après quelques minutes, lorsque à une douce chaleur la coloration n'augmente plus à la lumière réfléchie, le magnésium par l'acide chlorhydrique, il reste, en cas que la teneur en sélénium soit de 0.05 p. ct., des moules rouges, cohérentes et transparentes, des copeaux métalliques. Si le contenu est au dessous de 0.02 p. ct., on obtient des flocons rouges.

J'ai essayé en vain de sublimer ce précipité; la quantité considérable de sels magnésiques exerçait évidemment une influence nuisible sur le succès de l'opération. De même mes expériences ayant pour but d'obtenir du sélénium sublimé par le chauffage de sélénites et de séléniates avec le chlorure ammonique, et de baser sur cette opération une réaction microchimique, ne réussirent pas. Par contre il est très bien possible, quand la quantité de sélénium est assez considérable (0.02 mgr.), d'obtenir cet élément à l'état de couche rouge en sublimant les séléniures et la boue des chambres de plomb sous l'accès restreint de l'air. On exécute la sublimation sur une lame de platine; un verre couvreur qui n'a pas besoin d'être refroidi, sert à condenser le sélénium; on le met sur un petit triangle en fil métallique mince ou en fil de verre ployé à la lampe.

b. L'iodure potassique précipite les solutions de l'acide sélénieux sous formation de tétraiodure de sélénium en poudre rouge vif. Dans les solutions des séléniates la réaction ne s'accomplit qu'après le chauffage avec l'acide chlorhydrique. Cet iodure se sublime plus facilement que le sélénium, le produit ne se distingue pas par la couleur du sélénium. Avec un excès d'iodure potassique ou

<sup>1)</sup> STRENG. Neues Jahrb. f. Mineral. 1886. I. 51.



sodique il forme des cristaux en forme de bagues et des tablettes rouge orangé ou rouge sang qu'on pourrait confondre avec l'iodure antimonique. Ils se décomposent par l'eau sous séparation de tétraiodure sélénique. 55. b

La mixture magnésique produit dans les solutions de l'acide sélénieux un précipité incolore cristallin à grain très fin. (Limite: 0.01 mgr. de Se.)

L'acide sélénique et les séléniates solubles réagissent sur les sels calciques tout comme l'acide sulfurique. Les cristaux de séléniate calcique ne sont décomposés par l'acide chlorhydrique qu'après une évaporation réitérée.

## Te.

56

a. Réduction par le magnésium. Limite: 0.006 mgr. de Te.

b. Précipitation à l'état du chlorotellurite césique.  $Cs_2TeCl_6$ . Limite: 0.0003 mgr. de Te.

c. Précipitation par l'iodure potassique. Limite: 0.0006 mgr. de Te.

a. La réduction de l'acide tellureux par l'acide sulfureux <sup>1)</sup> a les mêmes défauts que celle de l'acide sélénieux. En faisant agir le zinc ou le magnésium sur les solutions de l'acide tellureux, on obtient des pellicules et des écailles minces de tellure qui montrent une couleur brun grisâtre intense à la lumière transmise. La présence du sélénium, même en quantité considérable, est masquée par celle du tellure; elle ne s'atteste non plus par une sublimation subséquente. De l'autre côté la présence du tellure est masquée par celle de l'arsenic.

b. Les solutions de l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique ne sont précipitées par les chlorures potassique et rubidique que quand elles sont très concentrées. Le chlorure césique donne une réaction beaucoup plus sensible et à peine entravée par un grand excès d'acide chlorhydrique. Les cristaux du composé  $Cs_2TeCl_6$  sont des octaèdres jaunes de 10—30 microns. Ils se distinguent du chloroplatinate césique par leur grosseur, leur pouvoir réfringent moins considérable et la décomposition en contact avec l'eau. On ne peut pas les recristalliser dans l'eau mais très bien dans l'acide chlorhydrique. Ils noircissent par le contact avec l'iodure potassique, ce qui les distingue du sel analogue stannique.

c. Les solutions alcalines de l'acide tellureux ne subissent aucun changement par l'addition de l'iodure potassique, mais en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution contenant un *peu* d'iodure, on la voit jaunir, et par l'évaporation il se forme aux bords une bande brune d'un éclat métallique dont la couleur

<sup>1)</sup> HAUSHOFER, l. c. p. 124.

56. *c* passe au noir par la dessiccation. Si l'iodure potassique est ajouté en quantité plus considérable, la liqueur prend une teinte brun jaunâtre et l'on voit se séparer quantité de rhombes, de grains hexagonaux et de baguettes mesurant 10—20 microns; ces cristaux, noirs à la lumière transmise, paraissent rouge brun à la lumière incidente; probablement ils consistent en tétraiodure de tellure. En présence du bismuth cette réaction perd sa valeur. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution contenant un séléniate et un tellurate et en même temps de l'iodure potassique, il se précipite d'abord du tétraiodure de tellure; plus tard le tétraiodure de sélénium se sépare pendant le chauffage sous forme d'un anneau rouge. On peut déceler de petites quantités de sélénium en séchant et en sublimant le précipité, parce que le tétraiodure de tellure exige une température plus élevée pour se volatiliser que le tétraiodure de sélénium.

## Mo.

57

- a.* Précipitation à l'état de phosphomolybdate. Limite: 0.0001 mgr. de Mo.  
*b.* Précipitation à l'état de molybdate thalleux. Limite: 0.00033 mgr. de Mo.

*a* *a.* Comparez, par rapport aux propriétés du phosphomolybdate ammonique les réactions 52. *b* et 53. *b* et par rapport à celles du sel analogue potassique la réaction 1. *b*. Parce que les phosphomolybdates sont solubles dans un excès de phosphates alcalin, il faut veiller surtout à ce qu'on n'ajoute que le minimum strictement nécessaire de phosphate sodique. Hormis les phosphomolybdates potassique et ammonique, il faut encore prendre en considération le phosphomolybdate thalleux, parce que ce corps et le composé nommé sous *b* peuvent être transformés l'un dans l'autre. Les cristaux granuleux de ce sel thalleux sont plus petits, ils ont une teinte jaune plus intense que ceux du composé ammonique, il adhèrent fortement au verre et le précipité se prête donc très bien à la séparation et à l'accumulation de l'acide molybdique. Enfin il me faut encore faire mention d'un précipité jaune d'un aspect semblable qu'on obtient quelquefois en chauffant le molybdate thalleux avec de l'acide azotique sans ajouter un phosphate. Il semble que c'est un molybdate thallique analogue aux silico-molybdates et, selon les circonstances, un molybdate thalli-potassique ou thallo-thallique.

*b* *b.* Dans les solutions de molybdates contenant un excès d'alcali, le sulfate thalleux précipite des tablettes hexagonales incolores et miroitantes, parfois aussi

57. *a.* HAUSHOFER, l. c. p. 97.

des baguettes minces qui se réunissent sous un angle de  $120^\circ$ . Elles appartiennent au molybdate thalleux  $Tl_2 Mo O_4$  préparé par M. OETTINGER<sup>1)</sup>. Les tablettes hexagonales ont un diamètre de 30—60 microns; elles miroitent fortement et elles sont si minces qu'elles donnent à la lumière réfléchie de vives couleurs d'interférence, allant du bleu grisâtre du premier ordre jusqu'au vert du second ordre. Les baguettes minces montrent de même des couleurs très vives. Quelquefois elles se déposent, en guise d'un réseau régulier et gracieux, sur les tablettes hexagonales. Le procédé le plus propre à provoquer cette réaction belle et caractéristique, c'est d'introduire une granule de sulfate thalleux dans une solution contenant environ 0.1 p. ct. d'acide molybdique et un petit excès de soude caustique. Les tablettes se déposent alors d'abord en forme d'un conglomérat hérissé sur le sulfate thalleux; elles sont assez solubles dans l'eau chaude mais ne gagnent rien par la recristallisation. L'acide azotique les détruit promptement. Par le chauffage de la solution acide il se précipite une poudre jaune de molybdate thalique. L'addition de phosphate sodique donne lieu à la formation de phosphomolybdate thalleux. Par contre il se forme du molybdate thalleux, quand on soumet le phosphomolybdate à l'action de la soude caustique. La limite d'une séparation instantanée de molybdate thalleux correspond à une teneur en acide molybdique de 1 : 5000.

Les sels plombiques produisent avec les solutions alcalines de l'acide molybdique des tablettes semblables mais moins éclatantes. Dans les solutions acides ils produisent des tablettes quadratiques qui peuvent servir à déceler le molybdène à défaut d'autres réactions meilleures.

La coloration en rouge cramoisi produite par les rhodanures et le zinc ou le magnésium dans les solutions acides de l'acide molybdique (C. D. Braun) se laisse très bien observer à de faibles grossissements et peut quelquefois trouver une application dans la recherche du molybdène et du tungstène.

#### Tu.

- a. Précipitation d'acide tungstique par les acides plus forts. Limite: 0.0016 mgr. de Tu.
- b. Précipitation à l'état de phosphotungstate. Limite: 0.00012 mgr. de Tu.
- c. Précipitation à l'état de tungstate thalleux. Limite: 0.00008 mgr. de Tu.

a. La coloration caractéristique de l'anhydride tungstique ressort de la manière la plus saillante, quand on chauffe l'hydrate blanc avec l'acide chlorhy-

<sup>1)</sup> Zeischr. f. Chem. u. Pharm. 1864, 440.

drique. Les conditions à remplir sont un chauffage jusqu'à 100° et la nature compacte du précipité. De légers flocons et de la poudre fine ne prennent qu'une faible teinte jaunâtre; c'est pourquoi l'expérience ne réussit pas avec une quantité d'acide tungstique moindre que 0.01 mgr. On n'aperçoit aucun indice d'un changement de structure. Le précipité, devenu jaune, est floconneux comme auparavant et consiste en granules très petits. Il faut bien faire attention à ce fait, afin de ne pas être induit en erreur par du phosphomolybdate et de pareils composés. Si on ne réussit pas à provoquer la coloration en jaune, on peut se baser pour la recherche et la séparation de l'acide tungstique, sur la différence en solubilité dans l'acide azotique. De cette manière on peut encore isoler 0.002 mgr. d'acide tungstique. L'apparition de petits rhombes doit être attribuée à la formation de tungstates acides; en ce cas il faut chauffer de nouveau avec un acide plus fort, évaporer à siccité et extraire à chaud avec de l'acide dilué. 58. a

b. Ce composé se présente sous l'aspect de petits cristaux incolores, ressemblant par rapport à la forme et la grosseur, à ceux des phosphomolybdates; de même je n'ai rien à ajouter concernant la manière d'agir pour la formation du précipité, comme je l'ai décrite sous l'article 57. Les solutions qui contiennent en même temps du molybdène et du tungstène, déposent des cristaux mixtes dont la teinte dépend de leur teneur en acide molybdique. b

c. Voir ce qui a été dit sur le molybdate thalleux sous l'article 57. Les tablettes hexagonales du tungstate thalleux atteignent quelquefois un diamètre de 400 microns; elles ressemblent en tout point à celles du molybdate. Chauffées avec l'acide azotique et une trace de phosphate sodique elles se transforment en des granules incolores de phosphotungstate.

Les tungstates barytique et calcique que M. HAUSHOFER <sup>1)</sup> a considérés comme caractéristiques pour l'acide tungstique, ne forment que de petits cristaux chétifs qu'on peut distinguer à peine de ceux des molybdates correspondants. Il faut attacher une valeur beaucoup plus grande au tungstate ammonique <sup>2)</sup> dont les cristaux laissent à la calcination de l'acide tungstique d'une couleur bleu verdâtre caractéristique. Pourtant pour la préparation des cristaux de ce sel il faut du moins 0.1 mgr. d'acide tungstique, de sorte qu'il est à peine question de baser une réaction microchimique sur la propriété décrite du composé cité.

1) HAUSHOFER, l. c. p. 144, 145.

2) HAUSHOFER, l. c. p. 146.

## U.

59

- a.* Précipitation par l'acétate sodique (d'après M. STRENG v. 2. *a*). Limite: 0.0006 mgr. de U.
- b.* Précipitation par le sulfate thalleux dans une solution ammoniacale. Limite: 0.0001 mgr. de U.

*a.* La sensibilité indiquée ci-dessus n'appartient à la réaction par l'acétate sodique qu'en cas que l'évaporation puisse être poussée presque jusqu'à siccité. La limite de la réaction instantanée est située entre 0.5 et 1 p. ct. d'acétate uranylique. *a*

*b.* Quand on dissout l'acétate uranylique dans le carbonate ammonique et quand on met dans le liquide un grain de sulfate thalleux, celui-ci se couvre de cristaux courts et aigus; à une distance plus grande il se forme des rhombes limpides bien terminés de 30—70 microns. Ils ont une teinte jaune pâle, montrent de vives couleurs de polarisation et éteignent en long. — Cette réaction s'accomplit encore à des dilutions beaucoup plus considérables que la précédente et se montre encore avec une netteté suffisante à une concentration de 1:5000. Comme moyen de contrôle on peut employer la réaction envers le ferrocyanure potassique et l'acide acétique; les cristaux se dissolvent et à leur place il se forme des grains rouge brun. Pour exclure les sels cuivriques, on peut se servir de carbonate sodique au lieu de carbonate ammonique; cependant en ce cas les cristaux de l'acétate thallo-uranylique sont moins simples et pas si bien terminés. *b*

## Cl.

60

- a.* Précipitation par le sulfate thalleux. Limite: 0.0001 mgr. de Cl.
- b.* Précipitation par l'azotate argentique. Limite: 0.00005 mgr. de Cl.
- c.* Précipitation à l'état de chloroplatinate thalleux. Limite: 0.000004 mgr. de Cl.
- d.* Précipitation à l'état de chloroplatinate potassique. Limite: 0.0007 mgr. de Cl.

*a.* Le chlorure thalleux forme des cubes fortement réfringents, décrits plus amplement sous 6 *a*. La sensibilité de cette réaction rapide et commode peut être augmentée considérablement par les sels platiniques. (Voir la réaction *c*). Au lieu du sulfate thalleux on peut employer l'acétate ou l'azotate plombique, mais alors la sensibilité descend jusqu'à  $\frac{1}{5}$  de celle que j'ai indiquée et les longues aiguilles du chlorure plombique sont beaucoup moins caractéristiques que les cubes saillants du chlorure thalleux. *a*

*b.* M. HAUSHOFER emploie l'ammoniaque, M. STRENG l'acide chlorhydrique pour dissoudre le chlorure argentique. Là où il n'y pas lieu, pour d'autres raisons, d'éviter l'emploi d'un dissolvant alcalin, l'ammoniaque mérite indubitablement la préférence. (Comparez du reste 7. *a*). 60. *b*

*c.* Comme agent pour cette réaction et la suivante on emploie le sulfate platinique. On doit l'appliquer avec précaution, afin de ne pas embrouiller la réaction par la cristallisation de sulfates doubles platiniques. On commence par essayer la réaction *a* et, si elle ne réussit pas, on ajoute un peu de sulfate platinique. Les cristaux de chloroplatinate thalleux sont encore plus petits que ceux du chlorure argentique et également bien terminés. *c*

*d.* Cette réaction est peu sensible mais très saillante par les cristaux magnifiques et relativement gros du chloroplatinate, et en outre par la possibilité de trouver le chlore et le brome dans une même goutte d'essai. Le sulfate potassique et l'azotate potassique sont également propres pour l'emploi. On devra éviter encore ici un excès des réactifs, surtout du sulfate platinique. *d*

Br. 61

*a.* Précipitation par le sulfate thalleux. Limite: 0.00016 mgr. de Br.

*b.* Précipitation à l'état de bromure argentique. Limite: 0.00005 mgr. de Br.

*c.* Précipitation à l'état de bromoplatinate thalleux. Limite: 0.000006 mgr. de Br.

*d.* Précipitation à l'état de bromoplatinate potassique. Limite: 0.00024 mgr. de Br.

*e.* Précipitation par le chlorure aurique et le sulfate thalleux. Limite: 0.0007 mgr. de Br.

*f.* Coloration de grains d'amylum. Limite: 0.002 mgr. de Br.

*a.* Les cristaux du bromure thalleux ressemblent sous le rapport de la forme et des propriétés optiques à ceux du chlorure, mais il n'ont que le quart de leur grosseur. Ils se dissolvent moins facilement dans l'eau chaude et cependant on peut sans difficulté recristalliser le composé dans ce liquide. *a*

Le bromure plombique ne se distingue pas du chlorure, ni par la forme, ni par sa conduite envers l'eau.

*b.* Le bromure argentique est moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure. La cristallisation donne par conséquent un produit moins abondant et les cristaux n'ont que la moitié de la grosseur de celle du chlorure. Du reste il ne se distinguent pas entre eux par rapport à la forme et à la couleur. *b*

---

60. *b.* HAUSHOFER, l. c. p. 117. STRENG, Ber. d. oberhess. Ges. XXIV. 54.

*c.* Ce composé forme de très petits cristaux qu'on ne distingue nettement qu'à un grossissement de 400 fois. Ils ne se distinguent, ni par la forme, ni par la couleur, des cristaux du chloroplatinate. 61. c

*d.* Le bromoplatinate potassique cristallise en octaèdres orangés et encore avant le chloroplatinate. Celui-ci se sépare presque exclusivement à la marge, celui-là au milieu de la goutte d'essai. Un excès du réactif doit être évité. La réaction momentanée se manifeste encore à une teneur de 0.3 p. ct. de bromure potassique. d

*e.* Quand on ajoute du chlorure aurique et du sulfate thalleux à un liquide contenant une quantité pas trop petite d'un bromure, il se sépare d'abord du bromoaurate thalleux. Des solutions assez concentrées (1 p. ct. de bromure potassique) donnent une poudre orangée cristalline qui se dissout par élévation de température et fait place à de gros prismes orangés paraissant à la marge de la liqueur. On fera bien d'éloigner de l'acide azotique et de ne pas pousser trop loin le chauffage, parce que alors il se forme facilement du chlorure thallique. En outre la quantité de chlorure aurique ajoutée doit être appropriée à celle du bromure, parce que autrement il se forme trop de chloraurate. On obtient encore une réaction instantanée à une teneur de 0.3 p. ct. de bromure potassique. e

*f.* Cette réaction est commode et caractéristique, mais peu sensible. On acidule le liquide contenant un chlorure et un bromure par l'acide sulfurique et on ajoute quelques grains d'amylum. En ajoutant ensuite quelques grains d'azotite potassique, on met en liberté du brome, teignant bientôt en jaune clair ou en orangé les grains d'amylum. Si l'on a affaire à des solutions contenant moins de 0.2 p. ct. de bromure potassique, on aura à attendre quelques minutes; en ce cas il est bon de couvrir la goutte d'essai par un verre de montre plat. f

## I.

62

- a.* Précipitation par le sulfate thalleux. Limite: 0.00017 mgr. de I.
- b.* Précipitation par l'azotate argentique. Limite: 0.00017 mgr. de I.
- c.* Précipitation par l'azotate palladeux. Limite: 0.0001 mgr. de I.
- d.* Précipitation à l'état d'iodoplatinate potassique. Limite: 0.0002 mgr. de I.
- e.* Précipitation à l'état d'iodure mercurique. Limite: 0.0002 mgr. de I.
- f.* Coloration de l'amylum. Limite: 0.00017 mgr. de I.

*a* et *b.* Les deux précipités se distinguent par leur teinte jaune; cependant la simultanéité de la précipitation et la ressemblance des formes rendent très difficile la distinction du brome et de l'iode au moyen de cette réaction. On peut au besoin extraire le bromure thalleux à la température de l'ébullition ou a

le bromure argentique par l'ammoniaque qui dissout si peu d'iodure argentique, que la solution ne le dépose pas en cristaux nets après l'évaporation. On fait mieux de recourir à une des réactions suivantes. 62. b

*c.* Ce composé se présente sous l'aspect d'un précipité floconneux noir brunâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et d'iodure potassique. Comme moyen de contrôle on peut transformer le précipité en iodure de palladammonium jaune. (Voir: 29. a.) c

*d.* En présence des sels platiniques même les solutions assez diluées des iodures prennent une couleur caractéristique vineuse et déposent après quelque temps, et plus vite par le chauffage, un précipité noir pulvérulent d'iodure platinique. Si l'iodure potassique est en quantité suffisante, le dépôt de l'iodure platinique ne se forme pas, mais à sa place l'on voit paraître des octaèdres couleur de graphite d'iodo-platinate potassique, ressemblant par rapport à leur grosseur aux cristaux du chloroplatinate; cette cristallisation précède celle du bromoplatinate. La limite de la réaction instantanée correspond à une dilution de l'iodure potassique de 1 : 800. d

*e.* Le chlorure mercurique sert de réactif dont un excès ne nuit pas. La réaction est sensible et caractéristique. On fera bien d'examiner à la lumière incidente le précipité, paraissant noirâtre à la lumière transmise. (Voir du reste la réaction 25. a.) e

*f.* La coloration des grains d'amylum par l'iode est si intense, que dans des solutions quelque peu concentrées d'iodure, elle passe bientôt du bleu au noirâtre. Dans les solutions très diluées on obtient des teintes bleu grisâtre. En présence d'une quantité considérable d'acide sulfurique, la teinte de l'amylum iodé s'éclaircit et passe au rouge vineux. On opère avec l'azotite potassique comme je l'ai indiqué sous 61. f. f

Si le brome est présent en quantité relativement petite avec l'iode, on ne distingue que la couleur de l'amylum iodé et il faut détruire celle-ci afin de rendre visible la réaction du brome. On y réussit le mieux par l'acide chlorhydrique et une granule de chlorate potassique; dans le voisinage de ce dernier, l'amylum blanchit ou devient jaune ou orangé en présence du brome. Plus tard la couleur jaune diminue pour devenir plus forte à une distance plus grande.

## Fl.

63

*a.* Précipitation à l'état de fluosilicate sodique. Limite: 0.002 mgr. de Fl.

*b.* Précipitation à l'état de fluosilicate barytique. Limite: 0.0007 mgr. de Fl.

*a.* Voir 39. a par rapport aux arguments pour le choix du fluosilicate sodique. a



Les mesures de précaution indiquées dans cet article ne viennent pas en ligne de compte pour le cas présent où il n'est pas question du silicium. Dans la plupart des cas on sera obligé de distiller avec l'anhydrique silicique et l'acide sulfurique, afin d'éliminer l'action des sulfates encombrants et la formation d'autres fluorures. Les silicates fluorifères qui ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique, exigent un traitement préparatoire par la fusion avec le carbonate sodique et l'évaporation avec l'acide acétique. Si l'on peut éviter la distillation, la limite de la réaction correspond à 0.00004 mgr. de Fl. 63. a

*b.* A une précipitation rapide on obtient des aiguilles de 12—20 microns, si la cristallisation est plus lente, des baguettes de 40—70 microns. Comparez: la réaction 19. *b.* La réaction est trois fois plus sensible que la précédente. Au cas le plus favorable elle accuse encore 0.000015 mgr. de Fl. b

#### TABLEAU SYNOPTIQUE DES RÉACTIONS.

N.B. Les chiffres de la deuxième colonne signifient les nombres d'ordre des éléments traités dans le mémoire; ceux qui suivent les formules des composés précipités, indiquent les limites de la sensibilité pour l'unité de poids, c'est-à-dire un micromilligramme = 0.001 milligramme de l'élément recherché.

|    |        |  |
|----|--------|--|
| Ag | 7      | Préc. à l'état de Ag Cl : 0.1 mmgr.; préc. à l'état de Ag <sub>2</sub> Cr O <sub>4</sub> : 0.15 mmgr.  |
| Al | 42     | Préc. par Cs Cl : 0.35 mmgr.; préc. par H <sub>4</sub> Az Fl : 0.3 mmgr.   |
| As | 50, 51 | Préc. à l'état de As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.14 mmgr.; préc. à l'état d'arséniate ammonico-calcique 0.035 mmgr.; préc. à l'état d'arseni-molybdate ammonique : 0.22 mmgr.  |
| Az | 53     | Préc. à l'état d'amylum iodé : 0.25 mmgr. de H Az O <sub>3</sub> ; préc. à l'état de (H <sub>4</sub> Az) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub> : 0.1 mmgr. de H <sub>3</sub> Az; préc. à l'état de H <sub>4</sub> Az Mg Po <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O : 0.05 mmgr. de H <sub>3</sub> Az; préc. à l'état de bleu de Prusse : 0.07 mmgr. de C Az. |
| Au | 26     | Préc. par Sn Cl <sub>2</sub> : 2.0 mmgr.; préc. par Tl <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> : 10 mmgr.  |
| Ba | 19     | Préc. par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.05 mmgr.; préc. à l'état de Ba Si Fl <sub>6</sub> : 0.09 mmgr.; préc. à l'état de Ba Cr O <sub>4</sub> : 0.08 mmgr.; préc. à l'état de stibio-tartrate : 0.45 mmgr.; préc. par H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Sn Cl <sub>4</sub> : 0.5 mmgr.                                       |

|    |        |  |
|----|--------|--|
| Be | 9      | Préc. par $K_2 C_2 O_4$ ; 0.08 mmgr.   |
| Bi | 48     | Préc. par $C_2 H_2 O_4$ : 0.3 mmgr.; préc. par $Rb Cl$ : 0.3 mmgr.; préc. par $K H S O_4$ : 0.3 mmgr.; préc. par $K I$ et $H_2 O$ : 0.4 mmgr.  |
| Bo | 41     | Préc. à l'état de $K Bo Fl_4$ : 0.2 mmgr.  |
| Br | 61     | Préc. à l'état de $Tl Br$ : 0.16 mmgr.; préc. à l'état de $Ag Br$ : 0.05 mmgr.; préc. à l'état de $Tl_2 Pt Br_6$ : 0.006 mmgr.; préc. à l'état de $K_2 Pt Br_6$ : 0.24 mmgr.; préc. à l'état de $Tl Au Br_4$ : 0.7 mmgr.; préc. à l'état d'amylum bromé: 2.0 mmgr. |
| C  | 40     | Préc. à l'état de $Pb C O_3$ ; préc. à l'état de $Sr C O_3$ : 1.0 mmgr.  |
| Ca | 21     | Préc. à l'état de sulfate: 0.04 mmgr.; préc. à l'état de tartrate: 0.03 mmgr.; préc. par $K_4 Fe Cy_6$ : 0.015 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ : 0.06 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ et $Sn Cl_4$ : 0.05 mmgr.  |
| Cd | 14     | Préc. par $Na H C O_3$ : 0.01 mmgr.; préc. par $C_2 H_2 O_4$ : 0.34 mmgr.; préc. à l'état de rhodanure cadmico-mercurique: 1.0 mmgr.; préc. par $K_6 Fe_2 Cy_{12}$ : 0.03 mmgr.  |
| Ce | 15     | Préc. par $Na_2 SO_4$ : 0.02 mmgr.; préc. par $Na_2 C O_3$ : 0.05 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ : 0.04 mmgr.; préc. $K_4 Fe Cy_6$ : 0.1 mmgr.   |
| Cl | 60     | Préc. à l'état de $Tl Cl$ : 0.1 mmgr.; préc. à l'état de $Ag Cl$ : 0.05 mmgr.; préc. à l'état de $Tl_2 Pt Cl_6$ : 0.004 mmgr.; préc. à l'état de $K_2 Pt Cl_6$ : 0.5 mmgr.   |
| Co | 11     | Préc. par $K Az O_2$ : 0.1 mmgr.; préc. à l'état de rhodanure cobalto-mercurique: 0.3 mmgr.; préc. à l'état de $Co H_4 Az PO_4 + 6 H_2 O$ : 0.02 mmgr.   |
| Cr | 44     | Préc. à l'état de $Ag_2 Cr O_4$ : 0.025 mmgr.; préc. à l'état de $Pb Cr O_4$ : 0.02 mmgr.  |
| Cs | 4      | Préc. par $Sn Cl_4$ : 1.6 mmgr.; préc. à l'état de silicomolybdate: 0.25 mmgr.   |
| Cu | 23     | Préc. à l'état de $K_2 Cu Pb (Az O_2)_6$ : 0.03 mmgr.; préc. par $K_4 Fe Cy_6$ : 0.1 mmgr.; préc. à l'état de rhodanure cuprico-mercurique: 0.1 mmgr.; préc. à l'état de $Cu_2 I_2$ : 0.05 mmgr.   |
| Di | 17     | Préc. par $Na_2 SO_4$ : 0.07 mmgr.; préc. par $Na_2 CO_3$ : 0.1 mmgr.; préc. par $C_2 H_2 O_4$ : 0.1 mmgr.; préc. par $K_4 Fe Cy_6$ : 0.15 mmgr.   |
| Fe | 43     | Préc. par $K_4 Fe Cy_6$ : 0.07 mmgr.; préc. par $H_4 Az Fl$ : 0.2 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ et $Ba Cl_2$ : 0.1 mmgr.  |
| Fl | 63     | Préc. à l'état de $Na_2 Si Fl_6$ : 2.0 mmgr.; préc. à l'état de $Ba Si Fl_6$ : 0.7 mmgr.   |
| Hg | 24, 25 | Préc. par $H Cl$ : 0.25 mmgr.; préc. par $K_2 Cr_2 O_7$ : 0.5 mmgr.; préc. par $K I$ : 0.075 mmgr.; préc. par $Sn Cl_2$ : 0.05 mmgr.;  |

|    |        |  |
|----|--------|--|
|    |        | préc. à l'état de rhodanure cobalto-mercurique: 0.04 mmgr.   |
| I  | 62     | Préc. à l'état de Tl I: 0.17 mmgr.; préc. à l'état de Ag I: 0.17 mmgr.; préc. à l'état de Pd I <sub>2</sub> : 0.1 mmgr.; préc. à l'état de K <sub>2</sub> Pt I <sub>6</sub> : 0.2 mmgr.; préc. à l'état de Hg I <sub>2</sub> : 0.2 mmgr.; préc. à l'état d'amylum iodé: 0.17 mmgr. |
| Ir | 30     | Préc. par Rb Cl: 0.3 mmgr.   |
| K  | 1      | Préc. à l'état de K <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub> : 0.5 mmgr.; à l'état de phosphomolybdate: 0.3 mmgr.; préc. par Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 0.2 mmgr.  |
| La | 16     | Préc. par Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.04 mmgr.; préc. par Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 0.06 mmgr.; préc. par H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0.06 mmgr.; préc. par K <sub>4</sub> Fe Cy <sub>6</sub> : 0.1 mmgr.                                       |
| Li | 3      | Préc. par (H <sub>3</sub> Az) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 0.36 mmgr.; préc. par H <sub>3</sub> Az Fl: 0.25 mmgr.  |
| Mg | 8      | Préc. à l'état de Mg H <sub>3</sub> Az PO <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O: 0.0012 mmgr.  |
| Mn | 10     | Préc. par K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0.5 mmgr.; préc. à l'état de Mn H <sub>3</sub> Az PO <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O: 0.3 mmgr.; préc. à l'état de Mn O <sub>2</sub> : 0.2 mmgr.  |
| Mo | 57     | Préc. à l'état de phosphomolybdate: 0.1 mmgr.; préc. à l'état de Tl <sub>2</sub> Mo O <sub>4</sub> : 0.033 mmgr.   |
| Na | 2      | Préc. par l'acétate uranylique: 0.8 mmgr.; préc. par (H <sub>3</sub> Az) <sub>2</sub> Si Fl <sub>6</sub> : 0.16 mmgr.; préc. par Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 0.04 mmgr.  |
| Nb | 46     | Préc. par Na O H: 0.6 mmgr.  |
| Ni | 12     | Préc. à l'état de K <sub>2</sub> Ni Pb (Az O <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> : 0.008 mmgr.; préc. à l'état de Ni H <sub>3</sub> Az PO <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O: 0.01 mmgr.  |
| Os | 33     | Préc. par Cs Cl: 0.1 mmgr.; préc. à l'état de Os H <sub>12</sub> Az <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> : 0.5 mmgr.   |
| P  | 52     | Préc. à l'état de Mg H <sub>3</sub> Az PO <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O: 0.008 mmgr.; préc. à l'état de phosphomolybdate: 0.015 mmgr.  |
| Pb | 22     | Préc. à l'état de Pb Cl <sub>2</sub> : 0.3 mmgr.; préc. à l'état de Pb I <sub>2</sub> : 0.2 mmgr.; préc. à l'état de Pb SO <sub>4</sub> : 0.04 mmgr.; préc. à l'état de Pb CO <sub>3</sub> : 0.06 mmgr.; préc. à l'état de Pb C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0.2 mmgr.            |
| Pd | 29     | Préc. par K I et H <sub>3</sub> Az: 0.1 mmgr.; préc. H <sub>3</sub> Az Cy S et Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.07 mmgr.  |
| Pt | 27, 28 | Préc. par Cu Cl <sub>2</sub> et H <sub>3</sub> Az: 0.06 mmgr.; préc. à l'état de K <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub> : 0.6 mmgr.; préc. à l'état de Rb <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub> : 0.2 mmgr.; préc. à l'état de Tl <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub> : 0.004 mmgr.               |
| Rb | 5      | Préc. à l'état de silicomolybdate: 0.7 mmgr.   |
| Rh | 31     | Préc. par K Az O <sub>2</sub> : 0.09 mmgr.; préc. par K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0.4 mmgr.   |
| Ru | 32     | Préc. par Cs Cl: 0.8 mmgr.; préc. par K Cy S: 1.2 mmgr.  |
| S  | 54     | Préc. par Ca Cl <sub>2</sub> : 0.2 mmgr.; préc. par Cs Cl et Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> : 0.12 mmgr.; préc. par Pb (Az O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.006 mmgr.  |

|    |        |  |
|----|--------|--|
| Sb | 49     | Préc. par Cs Cl: 0.08 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ : 1.0 mmgr.; préc. par le tartrate barytique: 1.0 mmgr.; préc. à l'état de $Na_2 H_2 Sb_2 O_7 + H_2 O$ : 0.5 mmgr.  |
| Se | 55     | Préc. par Mg: 0.1 mmgr.; préc. par KI: 1.0 mmgr.   |
| Si | 39     | Préc. à l'état de $Na_2 Si Fl_6$ : 0.05 mmgr.; préc. à l'état de silicomolybdate rubidique: 0.004 mmgr.  |
| Sn | 34, 35 | Préc. par Au $Cl_3$ : 0.07 mmgr.; préc. par Hg $Cl_2$ : 0.07 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ : 1.0 mmgr.; préc. à l'état de $Cs_2 Sn Cl_6$ : 0.45 mmgr.; préc. par Sr $(Az O_3)_2$ et $H_2 C_2 O_4$ : 0.2 mmgr.                   |
| Sr | 20     | Préc. par $H_2 SO_4$ : 0.2 mmgr.; préc. à l'état de Sr Cr $O_4$ : 0.8 mmgr.; préc. à l'état de Sr $C_4 H_4 O_6 + 4 H_2 O$ : 0.4 mmgr.; préc. à l'état de Sr $CO_3$ : 0.4 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ et Sn $Cl_4$ : 0.8 mmgr. |
| Ta | 47     | Préc. à l'état de $K_2 Ta Fl_7$ : 6.0 mmgr.; préc. par Na O H: 1.2 mmgr.   |
| Te | 56     | Préc. par Mg: 6.0 mmgr.; préc. par Cs Cl: 0.3 mmgr.; préc. par KI: 0.6 mmgr.   |
| Th | 38     | Préc. par $H_2 C_2 O_4$ : 0.1 mmgr.; préc. par $(H_4 Az)_2 CO_3$ et $Tl_2 SO_4$ : 0.05 mmgr.   |
| Ti | 36     | Préc. à l'état de $K_2 Ti Fl_6$ : 6.0 mmgr.; préc. à l'état de $Rb_2 Ti Fl_6$ : 1.0 mmgr.  |
| Tl | 6      | Préc. à l'état de Tl Cl: 0.16 mmgr.; préc. à l'état de Tl I: 0.03 mmgr.; préc. à l'état de $Tl_2 Pt Cl_6$ : 0.008 mmgr.  |
| Tu | 58     | Préc. à l'état de Tu $O_3$ : 1.6 mmgr.; préc. à l'état de phosphotungstate 0.12 mmgr.; préc. à l'état de $Tl_2 Tu O_4$ : 0.08 mmgr.  |
| U  | 59     | Préc. par Na $C_2 H_3 O_2$ : 0.6 mmgr.; préc. par $(H_4 Az)^3 H (C O_3)_2$ et $Tl_2 S O_4$ : 0.1 mmgr.   |
| V  | 45     | Préc. par $H_4 Az Cl$ : 0.3 mmgr.; préc. par Ag Az $O_3$ : 0.07 mmgr.  |
| Y  | 18     | Préc. par $H_2 C_2 O_4$ : 5.0 mmgr.; préc. par $(H_4 Az)_2 C_2 O_4$ et $H_3 Az$ : 0.03 mmgr.   |
| Zn | 13     | Préc. par $Na_2 CO_3$ : 0.01 mmgr.; préc. par $H_2 C_2 O_4$ : 0.1 mmgr.; préc. à l'état de rhodanure zincico-mercurique: 0.1 mmgr.; préc. par $K_6 Fe_2 Cy_{12}$ : 0.05 mmgr.  |
| Zr | 37     | Préc. par K H $C_2 O_4$ : 0.06 mmgr.; préc. à l'état de $Rb_2 Zr Fl_6$ : 0.5 mmgr.   |