

permet souvent à l'expérimentateur de se prononcer sur la présence ou l'absence d'un grand nombre d'acides.

Les résultats auxquels on est conduit par l'application de la marche générale que nous allons décrire doivent toujours être contrôlés; avant d'admettre définitivement la présence d'un corps, il faut chercher à confirmer les résultats qu'on a obtenus pour chaque acide et chaque base, par les réactions indiquées dans la troisième partie de ce volume.

a. Recherche des bases ou des métaux¹.

386. **Emploi des réactifs généraux.** — Lorsque la liqueur proposée est neutre, on l'aiguise d'une petite quantité d'un acide minéral. L'acide dont on se sert pour cela est ordinairement l'acide chlorhydrique; cependant on y substitue quelquefois l'acide nitrique. Quand on fait usage d'acide chlorhydrique, il faut se rappeler que cet acide produit un précipité de chlorures dans les dissolutions des sels d'argent, de plomb et de mercure au minimum. Il faut éviter une addition d'acide trop forte, car elle pourrait entraver les réactions ultérieures.

La solution rendue acide est ensuite traitée successivement par l'*hydrogène sulfuré*, puis, après que ce premier réactif a produit tout son effet, par le *sulphhydrate d'ammoniaque*, et enfin par le *carbonate d'ammoniaque*. Ces trois réactifs permettent de classer tous les métaux en cinq groupes; cette division est fondée sur les propriétés des sulfures métalliques.

1. Les acides de l'arsenic trouvent leur place dans cette recherche, parce que l'arsenic se comporte comme un métal avec les réactifs généraux.

Il existe, en effet :

a. Une série de sulfures qui se précipitent par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution acidifiée par l'acide chlorhydrique.

b. Certains sulfures de la série précédente sont susceptibles de se combiner avec les sulfures alcalins pour former des sulfosels solubles dans l'eau. Par conséquent, si l'on met le précipité produit par l'hydrogène sulfuré en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque, celui-ci dissoudra les sulfures avec lesquels il peut entrer en combinaison, tandis que les autres sulfures formeront un résidu insoluble.

D'après cela, tous les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur légèrement acide peuvent être divisés en deux groupes : *métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque*, et *métaux dont les sulfures sont insolubles dans ce réactif*.

MÉTAUX PRÉCIPITABLES PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ
DANS UNE LIQUEUR LÉGÈREMENT ACIDE :

PREMIER GROUPE.	DEUXIÈME GROUPE.
Métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	Métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.
Antimoine.	Plomb.
Arsenic.	Argent.
Étain.	Mercure.
Or.	Cuivre.
Platine.	Cadmium.
	Bismuth.

c. Les sulfures d'une troisième série ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide, mais ils le sont toujours par un sulfure alcalin, aux dépens duquel

l'acide libre est neutralisé. Les métaux appartenant à ce groupe sont les suivants :

MÉTAUX QUI NE SONT PAS PRÉCIPITÉS PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ
DANS UNE LIQUEUR ACIDE,
MAIS QUI SONT PRÉCIPITÉS PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

TROISIÈME GROUPE.

Nickel.....	} précipités à l'état de sulfures.
Cobalt.....	
Fer.....	
Zinc.....	
Manganèse.....	} précipités à l'état d'oxydes.
Aluminium.....	
Chrome.....	

Il importe de noter ici que l'hydrogène sulfuré peut précipiter plusieurs de ces métaux quand ils sont en présence de métaux appartenant aux deux premiers groupes. C'est ce qui arrive surtout pour le zinc, si la liqueur ne contient pas une quantité considérable d'acide libre. Aussi, ne doit-on jamais négliger de rechercher ce métal dans le précipité produit, par l'hydrogène sulfuré, et particulièrement dans le sulfure de cuivre.

d. Enfin, les sulfures d'une quatrième catégorie sont solubles dans l'eau. Les métaux correspondant à ces sulfures ne seront donc précipités dans aucune circonstance, ni par l'hydrogène sulfuré ni par le sulfhydrate d'ammoniaque. Parmi ces métaux, les uns donnent des carbonates insolubles dans l'eau, les autres des carbonates solubles dans ce liquide; de là deux groupes :

MÉTAUX QUI NE SONT PRÉCIPITÉS NI PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ
NI PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE :

QUATRIÈME GROUPE.	CINQUIÈME GROUPE.
Métaux qui sont précipités par les carbonates alcalins.	Métaux qui ne sont pas précipités par les carbonates alcalins.
Baryum.	Potassium.
Strontium.	Sodium.
Calcium.	Ammonium.
Magnésium.	

Dans le cas des phosphates, des oxalates ou des fluorures, les métaux du quatrième groupe se précipitent par les sulfhydrates d'ammoniaque. En présence des sels ammoniacaux, la magnésie n'est pas précipitée par les carbonates alcalins.

On peut éviter la précipitation de l'alumine et des métaux du quatrième groupe à l'état de phosphates et d'oxalates, en éliminant d'abord les acides phosphorique et oxalique au moyen du nitrate acide de bismuth. L'application de cette méthode exige seulement que la substance soumise à l'analyse soit dissoute dans l'acide nitrique (voy. plus bas).

387. Ainsi, les vingt-cinq métaux dont nous avons à nous occuper peuvent être rangés, avec le concours de trois réactifs, en cinq groupes parfaitement tranchés. Tout le travail de l'analyse se réduit donc à découvrir et à distinguer des uns des autres les quelques métaux qui font partie d'un même groupe.

Voici un aperçu des effets produits par l'emploi successif, comme réactifs, de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque :

ACIDE CHLORHYDRIQUE	HYDROGÈNE SULFURÉ.		
	PRÉCIPITE DU SOUFRE et réduit à un degré d'oxydation inférieur	PRÉCIPITE A L'ÉTAT DE SULFURES, DANS UNE SOLUTION ACIDE	
		SULFURES solubles dans LE SULFHYDRATE d'ammoniaque.	SULFURES insolubles dans LE SULFHYDRATE d'ammoniaque.
<p>PRÉCIPITE A L'ÉTAT de CHLORURES</p>			
<p>PLOMB, blanc, cristallin, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'ammoniaque.</p>	<p>FER. Les sels des sesquioxides se décolorent en passant à l'état de sels de protoxyde.</p>	<p>ÉTAIN. Sels de protoxyde, brun; sels de bioxyde, jaune. La solution du protosulfure dans le sulfhydrate d'ammoniaque est précipitée par les acides à l'état de bisulfure jaune.</p>	<p>PLOMB, noir. ARGENT, noir. MERCURE, noir. Avec peu d'hydrogène sulfuré, les sels de bioxyde donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir par un excès d'hydrogène sulfuré.</p>
<p>ARGENT, blanc, caillé, soluble dans l'ammoniaque.</p>	<p>CHROME. Les chromates, jaunes ou rouges, passent à l'état de sels de chrome verts.</p>	<p>ANTIMOINE, orangé.</p>	<p>MERCURE, noir. Avec peu d'hydrogène sulfuré, les sels de bioxyde donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir par un excès d'hydrogène sulfuré.</p>
<p>MERCURE (protochlorure), blanc, pulvérulent, devenant noir par l'ammoniaque.</p>	<p>Il peut aussi se précipiter du soufre, si la liqueur renferme du chlore, du brome ou de l'iode libres, de l'acide sulfureux, de l'acide nitreux, des acides chlorique, hypochloreux, bromique, etc.</p>	<p>ARSENIC, jaune, soluble dans l'ammoniaque. La précipitation se fait surtout à chaud.</p>	<p>CUIVRE, noir. CADMIUM, jaune. BISMUTH, noir.</p>
<p>Dans une solution alcaline, l'acide chlorhydrique (ou l'acide nitrique) peut aussi précipiter la silice, l'acide borique, l'acide antimonique et plusieurs oxydes, cyanures et sulfures solubles dans les alcalis.</p>		<p>OR, brun-noir. PLATINE, noir.</p>	

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE			CARBONATE D'AMMONIAQUE	
PRÉCIPITE			PRÉCIPITE en présence du CHLORHYDRATE d'ammoniaque dans une solution neutre.	NE PRÉCIPITE PAS en présence du CHLORHYDRATE d'ammoniaque.
A L'ÉTAT DE SULFURES	A L'ÉTAT D'OXYDES	A L'ÉTAT DE PHOSPHATES ou D'OXALATES, si la liqueur renferme ces sels		
<p>NICKEL, noir; le précipité se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque (à excès d'ammoniaque); il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.</p>	<p>ALUMINIUM, blanc sale. CHROME, vert. Ces précipités sont solubles dans la potasse.</p>	<p>MAGNÉSIUM, blanc cristallin (seulement dans le cas des phosphates). BARYUM, blanc. STRONTIUM, blanc. CALCIUM, blanc. Tous ces précipités sont insolubles dans la potasse; les phosphates terreux sont solubles dans l'acide acétique; l'oxalate de chaux est insoluble dans l'acide acétique.</p>	<p>BARYUM, blanc. STRONTIUM, blanc. CALCIUM, blanc.</p>	<p>MAGNÉSIUM, est précipité par le phosphate de soude. POTASSIUM, SODIUM, AMMONIUM, ne sont pas précipités par le phosphate de soude.</p>
<p>COBALT, noir; le précipité est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.</p>	<p>FER, noir. Il n'est pas précipité s'il est à l'état de ferrocyanure.</p>	<p>ALUMINIUM, blanc, soluble dans la potasse (seulement dans le cas des phosphates).</p>		
<p>ZINC, blanc; le précipité est insoluble dans l'acide acétique.</p>	<p>MANGANÈSE, couleur de chair.</p>			

388. Pour que les réactifs généraux ne donnent pas de fausse indication, il faut :

1° Ajouter chacun des réactifs généraux en léger excès, afin que la précipitation soit complète.

Pour obtenir ce résultat, le réactif doit être ajouté à la liqueur goutte à goutte, aussi longtemps qu'une précipitation se manifeste. Comme la présence du précipité en suspension dans la solution, peut à cet égard laisser de l'incertitude, il faut agiter la liqueur pour rassembler le précipité. On verse ensuite une petite quantité du réactif dans la liqueur limpide surnageante, et l'on recommence cette opération tant qu'un nouveau précipité se forme. Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, il est facile de reconnaître si la précipitation est complète : il suffit de s'assurer si la liqueur, après quelques instants d'agitation, exhale encore une forte odeur d'œufs pourris.

En général, une chaleur modérée et l'agitation favorisent la formation et la précipitation des combinaisons insolubles. (Les dissolutions du platine et celles de l'acide arsénique ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'avec une extrême lenteur ; une température de 60 à 70 degrés favorise beaucoup ces précipitations et surtout celles de l'acide arsénique.) Aussi est-il avantageux d'exécuter ces réactions dans des tubes de verre mince fermés par un bout, qu'on puisse exposer directement à la flamme de la lampe à alcool ou à la chaleur d'une étuve ; ces tubes doivent avoir un diamètre tel que leur ouverture puisse être bouchée avec le pouce. On peut aussi faire usage de petits matras ou de fioles de verre et à fond plat.

Pour les précipitations par l'hydrogène sulfuré, on peut directement faire passer ce gaz dans la liqueur. Mais

comme, en analyse qualitative, on n'opère, en général, que sur de minimes quantités de matière, il est ordinairement plus commode de se servir d'une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré.

2° Laver à l'eau les précipités qui correspondent à chacun des groupes, afin de les débarrasser des métaux des autres groupes encore maintenus en dissolution. Ces lavages se font, suivant les circonstances, avec de l'eau froide ou chaude, sur un filtre ou par décantation. Dans ce dernier cas, on commence par décanter avec soin, du tube à réaction, tout le liquide nageant au-dessus du précipité ; puis on verse sur celui-ci de l'eau distillée et l'on agite ; lorsque le dépôt s'est bien formé, et que la liqueur est redevenue limpide, on décante de nouveau, et l'on recommence deux ou trois fois cette opération. On s'assure que le lavage est complet et que le précipité formé par les métaux d'un groupe n'est plus souillé de métaux appartenant à d'autres groupes, lorsque, par l'évaporation de quelques gouttes de la dernière eau de lavage sur une lame de platine, on n'observe pas de traces appréciables de résidu fixe.

Lorsque les lavages concernent des métaux très oxydables, tels que le cuivre, le fer, le manganèse, etc., il vaut mieux, pour prévenir l'oxydation, opérer avec de l'eau bouillante pure qu'avec de l'eau froide additionnée d'un peu d'hydrogène sulfuré ou de sulfhydrate d'ammoniaque.

On conçoit la nécessité d'observer les deux règles précédentes ; car, si les précipitations et les lavages n'étaient pas effectués d'une manière complète, les métaux appartenant à des groupes différents resteraient en partie mé-

langés les uns avec les autres, et donneraient ainsi lieu, dans les recherches, à des réactions complexes qui, mal interprétées, pourraient occasionner des erreurs.

Traitement des précipités produits par l'acide chlorhydrique.

389. Lorsque la liqueur primitive ne produit aucun précipité par l'addition de l'acide chlorhydrique, on peut être assuré de l'absence des sels d'*argent* et des sels de *mercure au minimum*, et la liqueur ne peut pas non plus contenir alors de grandes quantités de sels de *plomb*. Lorsqu'on obtient un précipité, et que celui-ci ne se redissout pas dans un excès d'acide, la substance peut contenir ces trois métaux; on recueille alors le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide, et l'on met à part la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, pour la soumettre au traitement par l'hydrogène sulfuré (391).

390. Les chlorures précipités par l'acide chlorhydrique présentent les caractères suivants :

Le *plomb* donne un précipité blanc, cristallin, soluble, surtout à chaud, dans une grande quantité d'eau. Une certaine quantité de ce chlorure reste dans la liqueur filtrée, et y est accusée par les réactions ultérieures.

L'*argent* donne un précipité blanc, caséux, noircissant à la lumière, insoluble dans l'eau et les acides, mais complètement soluble dans l'ammoniaque.

Le *mercure* fournit un précipité blanc, pulvérulent. Il est noirci par l'ammoniaque, qui le décompose.

Plomb. — Le précipité, bien lavé à l'eau froide, est mis

en digestion avec de l'eau bouillante: s'il contient du chlorure de plomb, celui-ci se dissoudra, et l'addition de l'acide sulfurique au liquide ainsi obtenu donnera naissance à du sulfate de plomb, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans le tartrate d'ammoniaque.

Mercure. — Sur le précipité lavé à l'eau bouillante on verse de l'ammoniaque; s'il contient du protochlorure de mercure¹, celui-ci sera décomposé et noircira; cette réaction ne réussit que si le protochlorure de mercure ne se trouve pas mêlé à une grande quantité de chlorure d'argent en présence de laquelle il se dissoudra entièrement dans l'ammoniaque.

Argent. — Si le précipité contient du chlorure d'argent, celui-ci, étant très soluble dans l'ammoniaque, se trouvera en totalité dans le liquide filtré provenant de l'expérience précédente, et sera de nouveau précipité par un excès d'acide nitrique.

391. *Contrôle au chalumeau.* — Il est toujours utile de vérifier par des essais au chalumeau les résultats fournis par la voie humide, surtout lorsque ces essais sont d'une exécution facile et présentent une grande netteté. Dans le cas qui nous occupe, ce contrôle se fera de la manière suivante :

A. On chauffe dans un tube fermé par un bout une petite quantité du précipité, après l'avoir intimement mé-

1. L'acide chlorhydrique ne précipite pas les sels de mercure au *maximum*, mais ceux-ci restent dans la liqueur acide et sont plus tard précipités par l'hydrogène sulfuré.

langé avec de la soude (fig. 121); le protochlorure de mercure, étant alors décomposé, met en liberté du mercure métallique qui vient se condenser en *a* sur les parois froides du tube, sous la forme d'un abondant sublimé gris, qu'il suffit de frotter avec une baguette de verre pour en réunir les particules excessivement ténues en globules plus visibles.

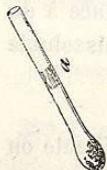


Fig. 121.

B. Une petite quantité du mélange du précipité avec de la soude est exposée, sur le charbon, au dard du chalumeau. S'il renferme du plomb, on obtient ainsi un culot malléable, entouré d'un enduit jaune.

C. On vérifie la présence de l'argent en soumettant à la coupellation le culot obtenu dans l'essai précédent. Cette coupellation s'effectue avec la cendre d'os sur le charbon (344). Après l'oxydation complète du plomb, il reste alors un petit grain métallique, blanc, brillant et malléable.

392. Lorsque la liqueur primitive est *alcaline* aux papiers réactifs, la sursaturation par l'acide chlorhydrique ou nitrique peut déterminer la précipitation de plusieurs corps, d'abord maintenus en dissolution par l'ammoniaque, par un alcali fixe, par un sulfure ou un cyanure alcalin. Ce précipité peut être composé de *silice* gélatineuse, d'*acide borique* en paillettes, d'*alumine* ou d'*oxyde de zinc* en flocons volumineux. L'alumine et l'oxyde de zinc se redissolvent dans un excès suffisant d'acide; l'acide borique se dissout dans une grande quantité d'eau. Pour mettre en évidence la silice, il faut la rendre insoluble par l'évaporation à siccité et la calcination du résidu; en repre-

nant ce résidu par l'acide chlorhydrique bouillant, et étendant d'eau, on a une liqueur qu'on soumet ensuite à l'analyse.

L'acide chlorhydrique peut également précipiter, d'une dissolution alcaline, du *sulfate de plomb*, et d'une dissolution ammoniacale, du *chlorure d'argent*.

Une liqueur qui doit son alcalinité aux sulfures alcalins peut, par l'addition d'un acide, précipiter à l'état de sulfures tous les *métaux du premier groupe* (étain, antimoine, arsenic, or, platine). Cette précipitation est alors accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré, reconnaissable à l'odeur d'œufs pourris et à la coloration brune ou noire qu'il communique à une bande de papier imprégnée d'acétate de plomb.

Enfin, dans une liqueur rendue alcaline par les cyanures alcalins, l'acide chlorhydrique peut précipiter des *cyanures de nickel, d'argent, etc.* Dans ce cas, il se dégage de l'acide cyanhydrique, dont l'odeur caractéristique peut cependant être masquée par celle de l'hydrogène sulfuré, si la liqueur contient en même temps des sulfures. Pour pouvoir déterminer avec certitude la présence ou l'absence des cyanures, il faut alors, dans un essai spécial, détruire d'abord le sulfure au moyen du chromate de potasse, et ensuite seulement ajouter l'acide chlorhydrique.

D'après cela, lorsqu'une liqueur alcaline, par l'addition d'un acide minéral, donne un précipité sur la nature duquel on ne peut pas se prononcer immédiatement, il faut, pour pouvoir lui appliquer la méthode générale, la concentrer par l'évaporation, la faire bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique afin de détruire les sulfures et les cyanures doubles, étendre d'eau et soumettre à l'analyse la

liqueur filtrée. Si, dans ce traitement, on obtient un résidu insoluble, celui-ci est essayé au chalumeau, désagrégé par la fusion avec du carbonate de soude, et analysé séparément.

Traitement de la liqueur par l'hydrogène sulfuré.

393. Après avoir acidifié la liqueur primitive, on la sursature par l'hydrogène sulfuré, soit en y ajoutant ce réactif en solution aqueuse, soit en y faisant passer le gaz jusqu'à refus; tous les métaux des deux premiers groupes sont alors précipités d'une manière complète à l'état de sulfures. Si l'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité, on en conclut l'absence de tous ces métaux, et l'on peut alors passer outre pour ne chercher dans la liqueur que les métaux des trois derniers groupes.

Toutefois, il est à noter que l'hydrogène sulfuré exerce également une action sur les solutions de certains métaux n'appartenant pas aux deux premiers groupes, métaux dont il ramène les oxydes à un degré inférieur d'oxydation aux dépens de son hydrogène, le soufre devenant libre. Ainsi, même en l'absence des métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus, l'hydrogène sulfuré déterminera un précipité si la liqueur contient des *sels de fer au maximum* ou des *chromates*; mais ce précipité de soufre, qui communique à la liqueur un aspect laiteux, diffère beaucoup par l'aspect des précipités de sulfures, et ne saurait être confondu avec eux. Il faut se rappeler que par l'addition de l'hydrogène sulfuré, beaucoup de corps non métalliques peuvent également donner un précipité de soufre; tels sont : le *chlore*, le *brome* et l'*iode libres*; l'*acide*

sulfureux, l'*acide nitreux*, l'*acide chlorique*, l'*acide hypochloreux*, l'*acide bromique*, etc.

Il importe que la solution ne contienne ni trop ni trop peu d'acide libre, pour que l'hydrogène sulfuré précipite complètement les métaux des deux premiers groupes, et les sépare nettement de tous les autres métaux. Ainsi, dans une liqueur très acide, le plomb, le bismuth, et surtout le cadmium, ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, ou ne le sont que d'une manière incomplète. Si au contraire la solution contient trop peu d'acide libre, plusieurs métaux du troisième groupe, et particulièrement le zinc, se précipitent en même temps que les métaux du premier et du deuxième groupe. Il vaut mieux, cependant, se placer dans cette dernière condition, et rechercher ensuite le zinc dans le précipité produit par l'hydrogène sulfuré (voy. plus bas).

Le tableau suivant résume tous les phénomènes qui se rapportent à l'action de l'hydrogène sulfuré sur les métaux en dissolution dans une liqueur acide. A côté de chaque métal on trouve indiquée la couleur propre à son sulfure. A la vérité, cette couleur, souvent bien caractéristique pour un métal en particulier, perd de son importance lorsque plusieurs métaux d'un même groupe se trouvent ensemble. Cependant il est toujours bon de l'avoir présente à l'esprit, car, dans bien des cas, elle peut fournir des indications utiles. D'ailleurs, si l'on peut supposer avec raison l'existence d'un sulfure à couleur claire dans un mélange de couleur foncée, il n'y a jamais lieu de chercher dans un précipité blanc ou de couleur claire la présence d'un métal dont le sulfure serait noir ou d'une autre couleur aussi tranchée.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LA LIQUEUR PRIMITIVE ACIDIFIÉE.		
PRÉCIPITÉ DE SULFURES		PRÉCIPITÉ DE SOUFRE ET RÉDUCTION à un degré inférieur d'oxydation.
SOLUBLES dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	INSOLUBLES dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	
PREMIER GROUPE.	DEUXIÈME GROUPE.	
<p>ÉTAIN. (au max. <i>jaune</i>, (au min. <i>brun</i>.) La solution du protosulfure d'étain dans le sulfhydrate d'ammoniaque est précipitée par les acides à l'état de bisulfure d'étain <i>jaune</i>.</p> <p>ANTIMOINE : <i>orangé</i>.</p> <p>ARSENIC : <i>jaune</i>, soluble dans l'ammoniaque. La précipitation se fait surtout à chaud.</p> <p>OR : <i>brun noir</i>.</p> <p>PLATINE : <i>noir</i>.</p>	<p>PLOMB : <i>noir</i>.</p> <p>ARGENT : <i>noir</i>.</p> <p>MERCURE : <i>noir</i>. Avec peu d'hydrogène sulfuré, les sels de mercure au maximum donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir par un excès d'hydrogène sulfuré.</p> <p>CUIVRE : <i>noir</i>.</p> <p>CADMIUM : <i>jaune</i>.</p> <p>BISMUTH : <i>noir</i>.</p>	<p>FER. Les sels de fer au maximum sont réduits au minimum et la dissolution se décolore.</p> <p>CHROME. Les chromates, jaunes ou rouges, passent à l'état de sels de chrome verts.</p>

Traitement du précipité produit par l'hydrogène sulfuré.

394. Lorsque l'action de l'hydrogène sulfuré est terminée, on attend que le précipité se soit déposé; on décante ensuite la liqueur limpide surnageante, et on lave avec soin le précipité, en se conformant à cet égard aux règles prescrites plus haut (388). On réunit les eaux de lavage au liquide décanté pour traiter le tout ultérieurement par le sulfhydrate d'ammoniaque (411).

On examine ensuite la solubilité du précipité dans le sulfhydrate d'ammoniaque, en en mettant une très petite quantité en digestion avec un excès de ce réactif. Si la dissolution ne semble pas s'effectuer, il y a lieu de chercher si le précipité est en effet tout à fait insoluble, ou s'il est dissous seulement en partie dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Pour s'en assurer, on sépare la liqueur par le filtre après l'avoir étendue d'eau, et l'on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique. Si cet acide ne produit qu'un trouble laiteux, dû à du soufre¹ mis en liberté, c'est une preuve que le précipité de sulfures, produit par l'hydrogène sulfuré, n'a rien abandonné au sulfhydrate d'ammoniaque. Dans ce cas, une petite quantité de la liqueur, évaporée à sec dans une capsule de platine, ne laissera aucun résidu fixe après la calcination au rouge. Au contraire, si le sulfhydrate d'ammoniaque tient en dissolution des sulfures, l'acide chlorhydrique les séparera sous la forme d'un précipité *floconneux* et *coloré* qui ne peut jamais être confondu avec le trouble laiteux occasionné par le soufre.

Lorsque le précipité de sulfures se dissout entièrement dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il ne peut contenir que les métaux du premier groupe (*étain, antimoine, arsenic, or, platine*); lorsque, au contraire, il est tout à fait insoluble dans ce réactif, aucun de ces métaux ne peut en faire partie, et il ne peut être formé que des métaux du second groupe (*plomb, argent, mercure, cuivre, cadmium, bismuth*). Dans les deux cas, il est inutile de traiter tout le précipité

1. Ce soufre provient du sulfhydrate d'ammoniaque, qui en renferme toujours en dissolution une certaine quantité, lorsqu'il est préparé depuis quelque temps.

par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais on le soumet immédiatement aux essais ultérieurs pour y chercher les métaux du premier groupe (395), ou ceux du deuxième groupe (405).

Enfin, quand le précipité se dissout en partie seulement dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il contient à la fois des métaux des deux groupes. Il faut alors en opérer la séparation : à cet effet, on verse un excès de sulfhydrate d'ammoniaque sur le précipité parfaitement lavé, et l'on chauffe le mélange modérément, sans faire bouillir. Lorsqu'on a quelque motif de supposer dans le précipité la présence du sulfure de cuivre, qui se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut remplacer ce réactif par du sulfure de sodium ou de potassium¹.

Après une digestion suffisamment prolongée du précipité avec le sulfure alcalin, on ajoute de l'eau, et l'on sépare le liquide par filtration, ou par décantation. Le résidu, lavé avec soin, ne renferme plus que des sulfures appartenant au deuxième groupe, et doit alors être traité comme nous l'indiquerons plus bas (405). Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, contient, à l'état de sulfures, les métaux du premier groupe dont nous allons faire connaître le traitement.

1. Il est à remarquer que plusieurs sulfures solubles dans les sulfures alcalins ne se dissolvent dans le sulfhydrate d'ammoniaque qu'autant que ce réactif est chargé de soufre. Ce cas se présente surtout pour le protosulfure d'étain, qui se dissout très difficilement dans le sulfhydrate d'ammoniaque pur. Mais si ce réactif est jaune et contient, par conséquent, un excès de soufre, le protosulfure d'étain est transformé en bisulfure, dont la dissolution s'opère aisément. Cette dissolution étant saturée par un acide, on obtient un précipité de bisulfure d'étain mêlé à du soufre.

PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

395. On ajoute de l'acide chlorhydrique étendu à la solution des sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque, de manière à rendre la liqueur légèrement acide. Par là, les sulfures dissous à la faveur du sulfure alcalin se précipitent et apparaissent avec leur couleur propre. Cependant cette couleur est toujours plus claire par suite du mélange du précipité avec une quantité plus ou moins considérable de soufre libre.

Avant d'appliquer à ce précipité les méthodes de séparation pour y découvrir successivement chacun des métaux du groupe, il faut, en se guidant par la couleur qu'il présente, le soumettre aux divers essais indiqués dans le tableau suivant; on arrive ainsi plus promptement au résultat, en évitant souvent des recherches inutiles.

CARACTÈRES DES SULFURES SOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

- | | |
|--|------------|
| a. Précipité <i>jaune</i> , soluble en totalité dans l'ammoniaque. Chauffé sur une plaque de porcelaine, il se volatilise en totalité. Ce précipité ne contient que de l'arsenic..... | } ARSENIC. |
| b. Précipité <i>jaune</i> ou <i>orangé</i> , fixe ou volatil seulement en partie. Mélangé avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium, et chauffé au chalumeau sur le charbon, il fournit un grain métallique <i>cassant</i> | |
| Le métal est <i>malléable</i> ; dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné d'eau, il donne une solution qui précipite en blanc par le bichlorure de mercure. | } ÉTAIN. |