

Si, dans l'essai au chalumeau, il se développe en même temps une odeur alliécée, il y a aussi de l'arsenic.

c. Précipité brun ou noir, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant..... } PLATINE ou OR.

396. Les caractères résumés dans le tableau précédent fournissent des notions très précises sur la nature du précipité que produit l'acide chlorhydrique avec la solution des sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Ils montrent, en effet, que ce précipité ne peut contenir à la fois tous les métaux du premier groupe, qu'autant qu'il laisse un résidu fixe par la calcination, et que sa couleur n'est pas jaune ou jaune orangé, mais d'un brun plus ou moins foncé. Dans ce dernier cas, on se borne, en général, à ne chercher dans le précipité que l'étain, l'antimoine et l'arsenic, et l'on a recours à la liqueur primitive de réserve pour y découvrir le platine ou l'or, à l'aide des réactions spéciales de ces métaux; par là, l'analyse se trouve beaucoup simplifiée. Toutefois, afin de ne rien omettre dans la méthode générale, nous allons indiquer la marche à suivre pour déterminer successivement tous les métaux du premier groupe, en opérant directement sur le mélange de leurs sulfures.

397. Les chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic étant susceptibles d'être volatilés par l'action de la chaleur, tandis que, dans ces circonstances, les chlorures d'or et de platine se décomposent en laissant le métal pour résidu, la transformation des sulfures de ces métaux en chlorures fournit un excellent moyen de séparation. Il importe, pour le succès de cette opération, que le mélange des sulfures soit desséché avec le plus grand soin

et de la manière la plus complète, avant d'être soumis à l'action du chlore. On introduit une certaine quantité du précipité bien sec dans la boule *d* d'un tube recourbé à angle droit (fig. 122); on met l'une des extrémités de

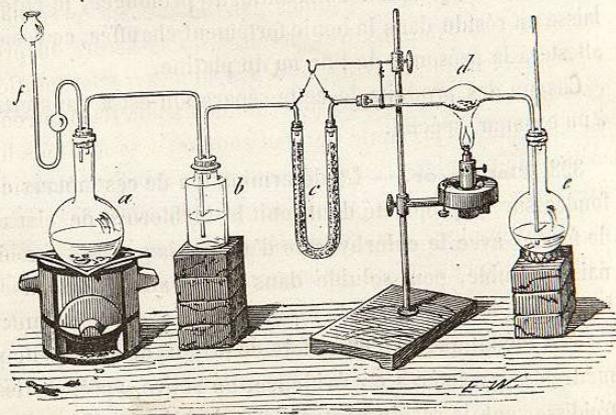


Fig. 122.

ce tube en communication avec un appareil dégageant du chlore, lavé et desséché, et l'on fait plonger l'autre extrémité dans une fiole *e* contenant de l'eau. La figure ci-dessus montre la disposition de l'appareil: *a*, ballon où se dégage le chlore; *b*, flacon laveur; *c*, tube en U rempli de fragments de chlorure de calcium pour dessécher le gaz; *f*, tube de sûreté.

Lorsque l'appareil a fonctionné pendant quelque temps, et qu'il est entièrement rempli de chlore, on chauffe la boule contenant la substance, légèrement d'abord, puis en élevant graduellement la température jusqu'au rouge sombre, pour chasser les dernières traces de matières volatiles.

L'attaque commence immédiatement et à froid; les chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic se volatilisent, passent à la distillation et sont reçus dans l'eau, qui les décompose et les dissout aussitôt.

Si, après une action suffisamment prolongée, le chlore laisse un résidu dans la boule fortement chauffée, ce résidu attestera la présence de l'or ou du platine.

Chacun des produits de cette séparation est à soumettre à un examen spécial.

398. **Platine, or.** — La détermination de ces métaux est fondée sur la propriété dont jouit le bichlorure de platine de former avec le chlorhydrate d'ammoniaque une combinaison double, peu soluble dans l'eau, ainsi que sur la propriété que possèdent les dissolutions d'or d'être réduites à l'état métallique par le sulfate de protoxyde de fer. Pour mettre ces caractères en évidence, on retire, après le refroidissement, le résidu contenu dans le tube à boule, et on l'attaque par l'eau régale. L'attaque terminée, on évapore pour chasser l'excès d'acide, puis on reprend par une petite quantité d'eau pour dissoudre les chlorures ainsi formés.

On verse alors du chlorhydrate d'ammoniaque dans cette dissolution; s'il se forme un précipité jaune, cristallin, celui-ci indique la présence du *platine*.

On filtre ensuite pour séparer le précipité de la liqueur, et l'on ajoute à celle-ci du sulfate de protoxyde de fer; s'il se forme un précipité noir ou brun, on en conclut la présence de l'*or*.

399. **Étain, antimoine, arsenic.**

Première méthode. — Ces trois métaux, qui peuvent se

trouver dans la liqueur aqueuse où sont condensés les chlorures volatils, sont précipités de leur dissolution par une lame de zinc. Lorsqu'on renonce à la recherche de l'or et du platine, on peut immédiatement appliquer ce procédé au mélange des sulfures, sans avoir recours à l'action du chlore. Il faut, à cet effet, faire bouillir ces sulfures avec de l'acide chlorhydrique, et y ajouter, à plusieurs reprises, de très petites quantités de chlorate de potasse. La dissolution étant opérée, on filtre, et l'on met le liquide en contact avec une lame de zinc. De cette manière, l'étain, l'antimoine et l'arsenic sont rapidement réduits à l'état métallique, et se précipitent ensemble sous la forme d'une poudre noire. La séparation de ces trois métaux est basée sur l'action de l'acide chlorhydrique, qui n'attaque que l'étain et le dissout à l'état de protochlorure, ainsi que sur l'action de l'acide nitrique, qui donne avec l'antimoine un oxyde insoluble, et avec l'arsenic de l'acide arsénique soluble.

Étain. — La poudre noire précipitée par la lame de zinc est traitée d'abord par l'acide chlorhydrique bouillant, et la dissolution, séparée du résidu insoluble, est divisée en deux portions. Dans la première, on verse une solution d'hydrogène sulfuré qui doit y déterminer un précipité *brun* (protosulfure), et dans la seconde, du bichlorure de mercure qui doit occasionner un précipité *blanc* de calomel. Si ces deux réactions se manifestent, on peut être certain de la présence de l'étain.

Arsenic. — Le résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique, est lavé par décantation et soumis de nouveau, et

à plusieurs reprises, à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, jusqu'à ce qu'il soit entièrement dépouillé de toutes traces d'étain, ce que l'on reconnaît en versant dans la dernière eau de lavage de l'hydrogène sulfuré qui ne doit alors plus produire de précipité brun : on traite alors le résidu par l'acide nitrique bouillant. L'action étant terminée, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, et l'on reprend le résidu par une petite quantité d'eau. S'il reste une matière blanche insoluble, on la sépare du liquide à l'aide du filtre. On ajoute à ce liquide quelques gouttes d'une dissolution de nitrate d'argent ammoniacal : si ce réactif détermine alors la formation d'un précipité *rouge-brûlé* (arséniate d'argent), on en conclut la présence de l'arsenic.

Antimoine. — La matière blanche insoluble dans l'eau, après avoir été lavée avec beaucoup de soin, doit, sous l'influence de la chaleur, se dissoudre en totalité dans l'acide tartrique additionné d'acide chlorhydrique ; l'hydrogène sulfuré produira dans cette dissolution un précipité orangé qui est caractéristique pour l'antimoine.

400. *Seconde méthode.* — L'étain, l'antimoine et l'arsenic au maximum d'oxydation forment avec la soude des sels qui diffèrent par leur solubilité : l'arséniate de soude est soluble dans l'eau ; l'antimoniate de soude est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines ; le stannate de soude, insoluble dans l'eau, se dissout très bien dans une lessive de potasse et de soude caustique. Ces différences permettent d'effectuer rapidement la séparation des trois métaux.

Avant de transformer ceux-ci en sels de soude, il faut parfaitement dessécher au bain-marie le mélange de leurs sulfures. Le précipité étant bien sec, on en prend une certaine quantité qu'on mélange intimement, dans un mortier, avec une partie de carbonate de soude effleuri et une partie de nitrate de soude ; ce mélange est alors projeté par petites portions dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge et contenant déjà 2 parties de nitrate de soude en fusion. La décomposition des sulfures est complète, et leur oxydation s'effectue avec vivacité ; on obtient ainsi un mélange de sulfate, de stannate, d'antimoniate et d'arséniate de soude. Après que toute réaction a cessé, on chauffe encore pendant quelques instants, puis on retire la masse du creuset, en la coulant sur une plaque de porcelaine si elle est fluide, ou en l'enlevant avec une spatule si elle est à l'état pâteux. Après le refroidissement, on pulvérise la masse, qui doit être parfaitement blanche, puis on la met en digestion avec de l'eau froide, et l'on favorise par l'agitation la dissolution des parties solides. Enfin, on laisse déposer le résidu insoluble et on le sépare de la liqueur à l'aide du filtre.

Arsenic. — Si la substance proposée contient de l'arsenic, ce métal se trouvera dans la liqueur filtrée à l'état d'arséniate de soude. Pour le mettre en évidence, il faut d'abord sursaturer légèrement la liqueur par de l'acide nitrique, et y ajouter du nitrate d'argent. Il peut ainsi se former un précipité blanc de chlorure d'argent, provenant de l'impureté des réactifs : dans ce cas, on agite fortement la liqueur pour rassembler le précipité, et l'on filtre ; la liqueur filtrée ne doit alors plus se troubler par une nou-

velle addition de nitrate d'argent. On y verse ensuite de l'ammoniaque étendue de 20 fois son volume d'eau, de manière cependant que les deux liquides ne se mélangent pas immédiatement; il suffit, pour cela, d'incliner le tube à réaction et de faire doucement couler l'ammoniaque le long des parois de verre. Après quelques instants, l'arséniate d'argent se sépare près de la ligne de séparation des deux liquides, sous la forme d'un nuage de couleur *rouge-brique* (voy. *Contrôle au chalumeau*, 383).

Étain et antimoine. — Le résidu blanc provenant du traitement de la masse fondue par l'eau froide, est entièrement formé de stannate et d'antimoniade de soude, ou de l'un de ces deux sels. Avant de soumettre ce résidu à un traitement ultérieur, il doit être débarrassé de la manière la plus complète de toutes les parties solubles, par des lavages réitérés avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'alcool. On le fait ensuite bouillir avec une lessive de potasse ou de soude caustique, puis on ajoute au mélange un volume égal d'alcool, et l'on abandonne le tout au repos. De cette manière, tout l'antimoniade de soude reste à l'état insoluble, tandis que le stannate qui peut l'accompagner se dissout dans la liqueur alcaline; on sépare celle-ci par le filtre, et on lave le résidu à l'eau alcoolisée, en évitant toutefois de mêler les eaux de lavage avec la liqueur filtrée.

Il ne reste plus alors qu'à caractériser l'étain et l'antimoine par les réactions suivantes: on sursature légèrement la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique, on y ajoute de l'hydrogène sulfuré et l'on chauffe; si elle renferme de l'*étain*, il se produit alors un précipité *jaune* de bisulfure.

Après avoir bien lavé le résidu d'antimoniade de soude, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, additionné d'acide tartrique, et l'on traite la solution par l'hydrogène sulfuré, en chauffant légèrement; la présence de l'*antimoine* se manifeste alors par la formation d'un précipité *orangé* de sulfure.

401. *Troisième méthode.* — Cette méthode est fondée sur la manière différente dont se comportent les chlorures et les sulfures des trois métaux avec le sesquicarbonate d'ammoniaque. Elle peut être employée lorsqu'il s'agit de découvrir des traces de l'un d'eux dans un mélange contenant les deux autres en grande quantité.

Le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas le chlorure d'arsenic. Ajouté à une solution de bichlorure d'étain, il la précipite entièrement, et le précipité ne se dissout pas par l'ébullition dans un excès de réactif. Si l'on verse le carbonate d'ammoniaque dans une solution de perchlorure d'antimoine, on obtient un précipité qui se dissout ordinairement à chaud dans un excès de réactif; dans certaines circonstances, cependant, il peut ne s'y dissoudre qu'en partie.

Le carbonate d'ammoniaque dissout assez facilement le sulfure d'arsenic, à une douce chaleur. Il ne dissout pas le bisulfure d'étain, même à l'ébullition; mais, s'il y a de l'arsenic en présence, le bisulfure d'étain peut, suivant les proportions du mélange, se dissoudre en partie ou même en totalité dans le carbonate d'ammoniaque. Quand au sulfure d'antimoine, il ne s'en dissout que des traces très faibles par la digestion avec ce réactif.

Pour appliquer ces réactions à la séparation des trois

métaux, on opère de la manière suivante : On fait digérer le précipité de sulfures à 80 degrés, pendant une demi-heure, avec une solution saturée de sesquicarbonate d'ammoniaque. On obtient alors un résidu insoluble, pouvant contenir du sulfure d'antimoine, du sulfure d'étain et du soufre libre, ainsi qu'une solution renfermant tout l'arsenic (avec de légères traces d'antimoine Thouy), et une partie ou même la totalité de l'étain. On examine séparément le résidu *a* et la solution *b*.

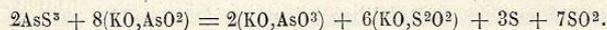
Le résidu *a* est lavé avec une solution de carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'acide chlorhydrique. On le fait dissoudre ensuite, à une douce chaleur, dans la plus petite quantité possible d'un mélange de 8 volumes d'acide chlorhydrique concentré et de 1 volume d'acide nitrique concentré; on mélange la solution dans une capsule, avec un grand excès de carbonate d'ammoniaque, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. S'il reste alors un précipité, celui-ci peut contenir de l'étain; la partie restée dissoute renfermera l'antimoine. Pour découvrir l'étain dans le précipité, on le dessèche, on l'incinère avec le filtre, et l'on fait fondre les cendres avec du cyanure de potassium; la masse fondue, étant reprise par l'eau, laisse un culot d'étain métallique; celui-ci, dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique, doit donner une liqueur précipitant en blanc par le bichlorure de mercure. Quant à l'antimoine, on le découvre dans la partie restée dissoute dans le carbonate d'ammoniaque, en sursaturant la liqueur par l'acide chlorhydrique, et en ajoutant de l'hydrogène sulfuré on doit alors obtenir un précipité orangé.

La solution *b*, contenant tout l'arsenic et une partie de

l'étain, doit être sursaturée par l'acide chlorhydrique et précipitée par l'hydrogène sulfuré; on trouve l'arsenic et l'étain en calcinant le précipité de sulfures avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude, d'après la marche indiquée plus haut (397).

402. *Quatrième méthode.* — On fait dissoudre le précipité de sulfures dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide nitrique, et l'on introduit la solution dans l'appareil de Marsh avec du zinc et de l'acide sulfurique dilué (voy. *Cinquième partie*). On fait d'abord passer le gaz dans une solution étendue d'acétate de plomb (afin d'absorber l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré), puis dans une solution de nitrate d'argent. Celle-ci précipite tout l'antimoine à l'état d'antimoniure d'argent, tandis que l'arsenic reste dans la liqueur à l'état d'acide arsénieux, et peut s'y découvrir à l'aide des réactifs usuels; l'excès d'argent en ayant été d'abord précipité par l'acide chlorhydrique. L'étain reste avec le zinc dans le résidu.

402 *a*. *Cinquième méthode.* — On peut aussi séparer l'arsenic d'avec l'antimoine et l'étain en faisant digérer à chaud le mélange des trois sulfures avec du bisulfite de potasse. Par là, l'arsenic seul se dissout à l'état d'arsénite de potasse; la liqueur, contenant du soufre en suspension, s'éclaircit par une ébullition prolongée, et renferme alors de l'hyposulfite de potasse :



Il faut faire bouillir jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit expulsé, puis séparer par le filtre les sulfures

d'antimoine et d'étain d'avec la solution d'arsénite. Pour mettre l'arsenic en évidence, il suffira de traiter la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, qui précipitera l'arsenic sous forme de sulfure. Les sulfures d'étain et d'antimoine sont entièrement exempts d'arsenic; on les séparera par l'une des méthodes précédemment décrites.

403. *Contrôle au chalumeau.* — Les caractères pyrognostiques de plusieurs métaux du premier groupe sont si nets et si faciles à saisir, qu'il faut toujours chercher à les mettre en évidence, avant de se prononcer sur les résultats fournis par la voie humide.

a. Arsenic. — Les réactions des matières arsénicales au chalumeau sont, en général, si sensibles qu'elles indiquent souvent des traces d'arsenic. La volatilité de ce corps, qui permet de le sublimer dans un tube et de le faire passer d'un point à un autre, sa transformation en acide arsénieux également sublimable, l'odeur alliagée qu'il développe pendant cette oxydation, toutes ces propriétés sont si tranchées que, dans la plupart des cas, la présence de l'arsenic est accusée par les premiers essais préliminaires. Lorsque, par une raison ou par une autre, ces essais n'ont pas été exécutés, ou n'ont pas fourni de résultat certain, il devient indispensable de contrôler par le chalumeau les résultats de la voie humide; car on ne peut affirmer avec certitude la présence de l'arsenic dans une combinaison, qu'autant qu'il a été tiré en nature, et qu'on a constaté sur le métal libre les propriétés qui le caractérisent.

Examen du sulfure d'arsenic. — Quand, dans le cours

de l'analyse, on a obtenu un précipité qu'on suppose être formé en totalité ou en partie de sulfure d'arsenic, il faut le soumettre aux essais suivants: une partie du précipité, étant complètement desséchée, est mêlée avec 5 ou 6 fois son poids d'un mélange bien sec, composé de parties égales de carbonate de soude et de cyanure de potassium¹. On met le tout dans un petit tube, renflé en boule par un bout (fig. 123), et on le chauffe fortement sur la lampe à alcool. Si le mélange contient du sulfure d'arsenic, il se formera alors en *a* une glace métallique d'arsenic. Ce résultat étant obtenu, on coupe le petit matras à la naissance du col, et on chauffe la glace métallique avec précaution et en inclinant le tube. Par ce grillage, l'anneau doit disparaître en répandant une odeur alliagée, et se transformer en acide arsénieux qui viendra se déposer sur les parties froides du tube sous la forme d'un sublimé blanc et cristallin.

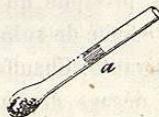


Fig. 123.

Examen des dissolutions d'arséniates. — On a vu précédemment (397) que, pour reconnaître l'arsenic, on peut le transformer en arséniate de soude et déterminer l'identité de ce sel au moyen du nitrate d'argent, qui le précipite en rouge-brique. Pour acquérir à cet égard une entière certitude, il faut précipiter par l'acétate de plomb une petite quantité de la dissolution d'arséniate, dessé-

1. Tout précipité qu'il s'agit de fondre sur le charbon avec du cyanure de potassium doit être parfaitement lavé et desséché. Il importe surtout qu'il ne contienne pas les plus légères traces d'acide nitrique; sans cette précaution, on s'exposerait à de violentes détonations.

cher le précipité entre des doubles de papier buvard, et l'exposer ensuite sur le charbon au dard du chalumeau. On obtient ainsi un globule de plomb arsénical qui, pendant longtemps, et chaque fois qu'on le chauffe à la flamme intérieure, répand l'odeur alliécée si caractéristique pour l'arsenic.

b. Antimoine. — Il se reconnaît toujours par voie humide au précipité qu'il produit avec l'hydrogène sulfuré. Ce précipité de sulfure présente au chalumeau les caractères suivants : Chauffé dans un tube ouvert par les deux bouts, il dégage de l'acide sulfureux par ce grillage, en même temps que les parois du tube se recouvrent d'un dépôt blanc et pulvérulent. Pendant cette oxydation il ne se développe pas d'odeur alliécée. Si l'on mêle le sulfure d'antimoine avec de la soude et du cyanure de potassium, et qu'on soumette ce mélange sur le charbon à l'action de la flamme réductrice, on obtient des globules cassants d'antimoine métallique ; le métal réduit dégage en même temps des vapeurs qui se réoxydent immédiatement à l'air, et se déposent en partie sur le charbon sous la forme d'une auréole blanche, en partie autour du globule métallique à l'état d'aiguilles cristallines et déliées.

c. Étain. — Grillé dans un tube ouvert par les deux bouts, le précipité formé par l'hydrogène sulfuré dans les dissolutions d'étain dégage de l'acide sulfureux et produit de l'oxyde d'étain qui, au lieu d'être entraîné sur les parois du tube, comme dans le cas du sulfure d'antimoine ou d'arsenic, reste déposé en totalité autour de l'essai. Mélangé avec du carbonate de soude et du cya-

nure de potassium, le sulfure d'étain donne, sur le charbon et dans la flamme intérieure, un globule d'étain métallique, sans que le charbon se recouvre d'une auréole. Ce globule est malléable, à moins de contenir de l'antimoine.

d. Or et platine. — On a vu précédemment (394) qu'en traitant par le chlore gazeux le mélange des sulfures du premier groupe, on retrouve l'or et le platine dans le résidu non volatil. Pour examiner celui-ci, on en fait fondre une très petite quantité avec du plomb pauvre, et l'on soumet ensuite cet alliage à la coupellation en suivant les indications données plus haut (344). Si de cette manière, après le départ, on obtient un *bouton jaune et brillant*, on a affaire à de l'or pur ; si ce bouton est blanc jaunâtre ou gris, il contient à la fois de l'or et du platine. Dans le cas où le résidu est du *platine* pur, la coupellation ne donne pas un bouton métallique, mais on n'obtient qu'une masse infusible de platine contenant encore beaucoup de plomb. En ajoutant à cette masse une petite quantité d'or, on parvient en général à achever la coupellation et à obtenir un bouton dont la couleur est plus ou moins rapprochée de celle du platine. Souvent cependant il n'est pas possible d'enlever ainsi au platine tout le plomb avec lequel il est allié ; dans ce cas, il faut enlever la masse de la coupelle et la chauffer sur le charbon en présence d'acide borique vitreux, dans l'extrémité du dard bleu du chalumeau. Par là le plomb s'oxyde et se dissout dans l'acide borique, et l'on obtient finalement un bouton d'or et de platine qui, après le refroidissement, reprend l'état métallique.

404. *Détermination du degré d'oxydation de l'étain et de l'arsenic.* — Cette détermination ne peut être faite qu'au moyen de la liqueur primitive de réserve.

Lorsque cette liqueur, rendue acide, ne contient, à part l'étain, aucun autre métal précipitable par l'hydrogène sulfuré, ce réactif indique immédiatement le degré d'oxydation de l'étain, car il en précipite en brun les sels au minimum, et en jaune les sels au maximum. Mais ordinairement l'hydrogène sulfuré ne peut pas être employé pour cet objet. On traite alors une petite portion de la liqueur de réserve par le bichlorure de mercure; si elle contient de l'étain au minimum, il se forme un précipité blanc de protochlorure de mercure. Dans le cas où la présence de certains corps empêche l'emploi, pour cette réaction, du bichlorure de mercure, on a recours au chlorure d'or; celui-ci, dans les solutions des sels d'étain au minimum, additionnés à froid d'un peu d'acide nitrique, produit un précipité ou une coloration due à la formation du pourpre de Cassius.

Pour déterminer si l'arsenic contenu dans une substance y existe à l'état d'acide arsénique, on traite une petite portion de la liqueur primitive par du nitrate d'argent, si elle est neutre, ou par du nitrate d'argent ammoniacal¹, si elle est acide, ou si elle contient de l'acide arsénique libre. Cet acide donne alors un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

Dans une autre portion de la liqueur primitive, on cherche l'acide arsénieux en mettant à profit l'action ré-

1. Le nitrate d'argent ammoniacal se prépare en versant goutte à goutte de l'ammoniaque dans une dissolution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se soit complètement redissous; il faut éviter un excès d'alcali.

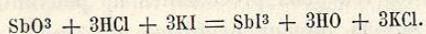
ductrice qu'il exerce sur le sulfate de cuivre; à cet effet, on commence par rendre la liqueur alcaline au moyen d'un excès de potasse caustique, puis on y ajoute quelques gouttes de sulfate de cuivre, et l'on fait bouillir le mélange; si la liqueur contient un arsénite, celui-ci se transformera immédiatement en arséniate restant en dissolution, tandis qu'il produira un précipité rouge de protoxyde de cuivre. Cette réaction, extrêmement sensible, surtout si l'on a évité l'emploi d'un excès de sulfate de cuivre, n'a de valeur qu'autant que la liqueur ne contient aucune autre substance réductrice, qui exercerait évidemment sur le sel de cuivre une action tout à fait semblable.

Lorsque les réactions précédentes ne peuvent pas être observées sur la liqueur primitive elle-même, il faut précipiter la combinaison arsénicale par l'hydrogène sulfuré, laver avec soin le précipité, le faire bouillir avec de l'oxyde de bismuth, puis filtrer la liqueur pour la séparer du sulfure de bismuth nouvellement formé. La liqueur filtrée contient alors les acides de l'arsenic régénérés. On la divise en deux portions: dans l'une, on cherche l'acide arsénieux à l'aide du sulfate de cuivre, et, dans l'autre, l'acide arsénique au moyen du nitrate d'argent.

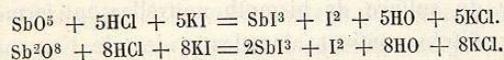
404^a. *Détermination du degré d'oxydation de l'antimoine.* — Les trois degrés d'oxydation de l'antimoine, à savoir, l'oxyde d'antimoine, SbO^3 , l'acide antimonique, SbO^5 , et l'oxyde salin ou antimoniate d'antimoine, $SbO^3, SbO^5 = 2SbO^4$, peuvent être distingués les uns des autres à l'aide de l'acide iodhydrique et du nitrate d'argent ammoniacal.

Tous ces oxydes, même quand ils ont subi une forte calcination, se dissolvent facilement, sous l'influence de la chaleur, dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'iodure de potassium. Mais, tandis que l'oxyde SbO^3 fournit une liqueur d'un jaune clair entièrement exempte d'iode libre, l'acide antimonique SbO^5 et l'oxyde salin Sb^2O^8 mettent en liberté de l'iode qui se dissout dans l'excédent d'iodure de potassium. Cela tient à ce qu'il existe seulement un iodure d'antimoine SbI^3 , correspondant à l'oxyde d'antimoine SbO , et que, dans tous les cas où le périodure devrait se produire, on obtiendra du proto-iodure et de l'iode libre ($\text{SbI}^3 + \text{I}^2$).

Avec l'oxyde d'antimoine SbO^5 on aura :



L'acide antimonique SbO^5 et l'oxyde salin Sb^2O^8 donneront au contraire :



Si la quantité d'acide antimonique contenue dans la substance essayée n'est pas trop faible, la présence de l'iode mis en liberté se manifestera déjà, pendant l'ébullition du liquide, par la formation de vapeurs violettes; mais il sera aisé d'en déceler les moindres traces par l'agitation de la liqueur avec un peu de sulfure de carbone qui se colorera en violet ou en rouge-améthyste.

Il est bien entendu que l'acide chlorhydrique dont on se sert dans ces essais doit être exempt de chlore, et l'iodure de potassium exempt d'iodate. •

La réaction précédente caractérise nettement l'oxyde SbO^3 , et ne permet pas de le confondre avec les deux autres degrés d'oxydation de l'antimoine. Pour distinguer l'un de l'autre, l'acide antimonique SbO^5 et l'oxyde salin Sb^2O^8 , on a recours au nitrate d'argent ammoniacal; avec l'acide antimonique seul, ce réactif n'éprouve aucune altération, mais au contact de l'oxyde SbO^5 , soit libre, soit combiné avec l'acide antimonique (comme dans l'oxyde salin $\text{SbO}^3, \text{SbO}^5$), il est réduit et donne de l'oxydure d'argent noir. Pour faire l'essai, il faut délayer la matière blanche que l'on veut examiner dans un peu d'eau, en déposer une goutte sur une soucoupe de porcelaine et la dessécher. Si la tache blanche est formée d'oxyde salin Sb^2O^8 , elle noircira aussitôt qu'on l'aura humectée avec la solution d'argent, et chauffée légèrement.

Cette réaction peut être utilisée pour déterminer si les taches fournies par l'appareil de Marsh sont arsénicales ou antimoniales. Une tache antimoniale légèrement humectée avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,42 disparaît lorsqu'on chauffe légèrement. Si, sans faire bouillir l'acide, on le fait évaporer en soufflant fortement sur l'endroit humecté, le résidu que l'on obtient est formé en majeure partie par de l'oxyde d'antimoine SbO^3 , et donne une tache noire au contact du nitrate d'argent ammoniacal. Traitée de la même manière, une tache arsénicale fournit, suivant la durée de l'action de l'acide, de l'arsénite d'argent jaune, ou de l'arséniate de couleur rouge-brique.

Pour rechercher l'arsenic ou l'antimoine en présence de l'étain, on commence par les séparer à l'aide du procédé décrit plus haut (402^a), et on les traite par le nitrate