

d'argent ammoniacal en opérant comme on vient de l'indiquer (M. BUNSEN).

DEUXIÈME GROUPE.

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

405. L'hydrogène sulfuré précipite d'une manière complète tous les métaux du deuxième groupe (*plomb, argent, mercure, cuivre, cadmium, bismuth*), que leur dissolution soit neutre, acide ou alcaline; ce précipité ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque; c'est sur cette propriété qu'est basée la séparation des métaux des deux premiers groupes.

Avant de chercher à déterminer chacun des métaux pouvant faire partie des sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut se rappeler que, lorsqu'une liqueur contient un sel de plomb, d'argent ou de mercure au minimum, l'acide chlorhydrique y produit un précipité blanc de chlorure. Nous avons déjà indiqué (368) la manière d'analyser ce précipité.

Il est évident, d'après cela, que si la liqueur primitive a été acidifiée par l'acide chlorhydrique, le sulfure d'argent et le protosulfure de mercure (Hg^2S) ne peuvent pas se trouver dans le précipité produit par l'hydrogène sulfuré, et n'ont, par conséquent, pas besoin d'être cherchés. Ce précipité ne peut, en effet, contenir, outre les sulfures de bismuth, de cuivre et de cadmium, que du bisulfure de mercure (HgS) provenant d'un sel de mercure au maximum, et du sulfure de plomb dû à la faible solubilité du chlorure de ce métal.

Si, au contraire, la liqueur ne contient pas de chlorures et qu'elle ait été acidifiée par l'acide nitrique avant d'être traitée par l'hydrogène sulfuré, tous les sulfures à la fois des métaux du deuxième groupe peuvent faire partie du précipité. Ordinairement, il est plus commode d'éliminer par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons fait, les sels de plomb, d'argent et de mercure au minimum; cependant, comme il peut se présenter des cas qui commandent l'exclusion de l'acide chlorhydrique, nous allons décrire la marche à suivre pour reconnaître tous les métaux du deuxième groupe dans le mélange de leurs sulfures.

406. Après avoir opéré, à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque, la dissolution complète de tous les sulfures du premier groupe, on jette le résidu sur un filtre et on le lave avec soin. Lorsque les essais préliminaires ou la coloration de la liqueur primitive conduisent à supposer dans ce résidu la présence du sulfure de cuivre, il faut avoir soin de le laver rapidement, et sans interruption, avec de l'eau distillée bouillante; sans cette précaution, le sulfure de cuivre s'oxyde au contact de l'air, se transforme en sulfate, et passe en quantité notable dans les eaux de lavage.

Les lavages terminés, on étale le filtre sur quelques feuilles de papier buvard, et l'on enlève avec une spatule de platine une quantité suffisante du précipité, pour la soumettre à l'action de l'acide nitrique pur¹ et bouil-

1. Dans ce traitement, il est important que l'acide nitrique soit entièrement exempt d'acide chlorhydrique.

lant. Tous les sulfures, à l'exception du sulfure de mercure, sont décomposés par l'acide nitrique : le métal s'oxyde et se dissout à l'état de nitrate, tandis qu'il se sépare du soufre, qui apparaît avec sa couleur jaune, par une digestion suffisamment prolongée, surtout lorsque le mélange ne contient pas de sulfure de mercure ou de plomb. Le sulfure de mercure n'est pas attaqué par l'acide nitrique bouillant¹, et reste entièrement dans le résidu, auquel il communique alors une teinte noire. Lorsque le sulfure de plomb se trouve également parmi les sulfures métalliques soumis à l'action de l'acide nitrique, la plus grande partie du plomb se dissout toujours à l'état de nitrate, mais une portion aussi se transforme en sulfate blanc insoluble. Ainsi, dans le cas le plus complexe, celui où le mélange des sulfures contient à la fois tous les métaux du deuxième groupe, l'action de l'acide nitrique produira les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE

BOUILLANT SUR LE MÉLANGE DES SULFURES DU DEUXIÈME GROUPE.

PARTIE INSOLUBLE DANS L'ACIDE NITRIQUE.	PARTIE DISSOUE DANS L'ACIDE NITRIQUE.
SOUFRE, jaune ou gris aggloméré.	PLOMB.....
MERCURE, à l'état de sulfure noir, floconneux.	ARGENT.....
PLOMB, à l'état de sulfate blanc et pulvérulent.	BISMUTH.....
	CUIVRE.....
	CADMIUM.....

} à l'état de nitrate.

1. Le sulfure de mercure pourrait être dissous par l'acide nitrique bouillant dans le cas où, par suite d'un lavage incomplet, il retiendrait de l'acide chlorhydrique.

L'action de l'acide nitrique est terminée lorsque, après une ébullition prolongée, il cesse de dégager des vapeurs rutilantes; on filtre alors la liqueur pour la séparer du résidu insoluble. On lave bien ce résidu et l'on réunit les eaux de lavage au liquide filtré.

407. Examen du résidu insoluble dans l'acide nitrique.

— Lorsque le résidu laissé par l'acide nitrique bouillant est léger et d'une couleur jaunâtre, il n'est ordinairement formé que de soufre provenant de la décomposition des sulfures. Chauffé dans un tube fermé par un bout, il doit, dans ce cas, fondre facilement, puis s'épaissir et brunir par une plus forte chaleur; grillé sur une plaque de porcelaine, il doit s'enflammer et se transformer complètement en acide sulfureux. Lorsque, au contraire, ce résidu est lourd, il peut, outre le soufre, contenir du sulfate de plomb; s'il est coloré en noir, il peut renfermer du sulfure de mercure.

Mercure. — On traite par quelques gouttes d'eau régale une quantité suffisante du résidu; la dissolution s'opère avec la plus grande facilité. Lorsque tout est dissous, ou que le résidu, noir d'abord, est devenu blanc ou jaune, on examine si une goutte de la liqueur acide, étant déposée sur une lame de cuivre bien décapée, forme à la surface du métal une tache blanche qui acquiert l'éclat métallique par le frottement, et disparaît par la chaleur. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique à la solution; on évapore presque à siccité, et l'on reprend le résidu par l'eau. Si la liqueur qu'on obtient ainsi contient du mercure, elle doit donner, avec le protochlorure d'étain, un

précipité blanc passant au gris par l'addition d'un excès de réactif.

Le mercure donnant lieu à deux séries de sels, il faut, après avoir reconnu la présence de ce métal, déterminer encore s'il est au maximum ou au minimum. A cet effet, on prend une petite quantité de la liqueur primitive de réserve, et on la traite par quelques gouttes d'acide chlorhydrique; si alors il se forme un précipité blanc, devenant noir par une addition d'ammoniaque, ce sera la preuve que la substance renferme un sel de protoxyde.

Dans une autre portion de la liqueur primitive on verse du protochlorure d'étain en faible quantité d'abord; si l'on obtient un précipité blanc, passant au gris par un excès de réactif, on peut être certain de la présence d'un sel de bioxyde. Dans le cas d'un mélange des deux espèces de sels de mercure, chacune des réactions précédentes se manifestera.

Lorsque, pour déterminer le degré d'oxydation du mercure, on ne peut pas se servir de la liqueur primitive, l'essai du sulfure au chalumeau (407) prend une grande importance, car, dirigé avec soin, il peut alors servir à résoudre la question.

Plomb. — Lorsque le résidu laissé par l'eau régale est blanc et dense, il doit contenir du sulfate de plomb. Pour s'en assurer, on l'essaye au chalumeau (410); on peut aussi, après l'avoir lavé, le traiter par du tartrate d'ammoniaque qui dissout le sulfate de plomb; la dissolution ainsi obtenue doit alors donner un précipité jaune avec le chromate de potasse. Si les réactions précédentes se mani-

festent, on peut être assuré de la présence du plomb dans la dissolution des nitrates.

408. Examen de la partie soluble dans l'acide nitrique.

— La dissolution nitrique peut contenir tous les métaux du deuxième groupe, le mercure excepté. Avant de pousser plus loin les recherches, il faut, pour s'éviter un travail inutile, examiner si, dans le traitement des sulfures par l'acide nitrique, cet acide a réellement dissous quelque chose. A cet effet, on verse sur quelques gouttes de la liqueur acide un grand excès d'hydrogène sulfuré; s'il ne se produit pas de précipité, on n'a qu'à passer outre, et à procéder à la recherche des métaux du troisième groupe (401); si l'on obtient un précipité, il faut le traiter d'après les méthodes suivantes.

Plomb. — Parmi les métaux du deuxième groupe, le plomb étant le seul dont le sulfate soit insoluble, on verse dans la dissolution nitrique un léger excès d'acide sulfurique. S'il se produit ainsi un précipité blanc, immédiatement ou par l'agitation, il faut attendre qu'il se soit bien déposé, le jeter sur un filtre et le laver. La liqueur filtrée est mise de côté pour les recherches ultérieures. On verse sur ce précipité quelques gouttes d'ammoniaque, puis de l'acide tartrique; il doit se dissoudre immédiatement et en totalité, et la dissolution doit donner un précipité jaune avec le chromate de potasse.

Argent. — On verse l'acide chlorhydrique dans la liqueur filtrée; si elle contient de l'argent, il se formera immédiatement un précipité blanc, caillebotté, et la liqueur surna-

geante sera laiteuse. On ajoute alors un léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on agite fortement pour rassembler le précipité. Lorsque la liqueur est redevenue parfaitement limpide, on la sépare du précipité, et on lave celui-ci à plusieurs reprises par décantation. Il doit se dissoudre en totalité dans l'ammoniaque et être précipité de nouveau par l'acide nitrique.

Bismuth. — La liqueur, débarrassée du plomb et de l'argent, est mélangée avec un excès d'ammoniaque; si elle renferme du bismuth, il se formera un précipité blanc d'hydrate d'oxyde de bismuth. On filtre pour séparer la liqueur ammoniacale du précipité; celui-ci doit être lavé avec soin et desséché ensuite avec le filtre entre des doubles de papier buvard. On dissout une portion de ce précipité dans le moins possible d'acide chlorhydrique; la solution, étant mélangée avec une grande quantité d'eau, produira un trouble laiteux qu'une addition d'acide tartrique ne doit pas faire disparaître.

Cuivre. — Lorsque la liqueur contient du cuivre, la présence de ce métal est accusée par la belle coloration bleue de la dissolution ammoniacale. Pour confirmer cette indication, on prend une très petite quantité de la liqueur et l'on y verse d'abord un peu d'acide chlorhydrique, pour neutraliser l'excès d'ammoniaque et faire disparaître la coloration bleue, puis une ou deux gouttes de ferrocyanure de potassium. Il doit alors se former un précipité marron de ferrocyanure de cuivre.

Cadmium. — Il ne reste plus qu'à chercher le cadmium

dans le reste de la liqueur ammoniacale. Lorsque cette liqueur est incolore et ne contient par conséquent pas de cuivre, il suffit de l'acidifier par un léger excès d'acide chlorhydrique, et de la traiter ensuite par l'hydrogène sulfuré: il se formera alors un précipité d'un très beau jaune, tout à fait caractéristique, dans ces circonstances, pour le cadmium.

Lorsque, au contraire, la liqueur ammoniacale est colorée en bleu par la présence du cuivre, il faut y ajouter du carbonate d'ammoniaque en excès, chauffer le mélange et l'abandonner à lui-même pendant assez longtemps. La présence du cadmium est alors indiquée par la formation d'un précipité blanc. On laisse déposer ce précipité, on décante avec précaution la liqueur bleue surnageante, puis, après l'avoir bien lavé, on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution doit donner avec l'hydrogène sulfuré un beau précipité jaune.

On peut encore, par un autre procédé, arriver plus promptement au résultat. Il suffit de traiter la liqueur ammoniacale par un excès de cyanure de potassium, qui fera complètement disparaître la coloration bleue. Dans le mélange, qui peut contenir du cuivre et du cadmium, le cuivre n'est plus précipité par l'hydrogène sulfuré, tandis que le cadmium est précipité d'une manière complète.

409. Voici une autre méthode pour distinguer entre eux des métaux du deuxième groupe.

On commence par ajouter de l'acide chlorhydrique à la liqueur, afin de précipiter tout l'argent et la majeure partie du plomb sous la forme de chlorure. Ces deux métaux sont déterminés par les procédés déjà décrits (389).

Dans la dissolution, qui peut encore renfermer du plomb, du bismuth, du cadmium et du cuivre, on verse ensuite une solution de carbonate de potasse tant que ce réactif produit un précipité; puis on y ajoute un excès de cyanure de potassium, en chauffant le mélange. Le plomb et le bismuth restent alors précipités à l'état de carbonates, tandis que le cadmium et le cuivre se dissolvent à la faveur du cyanure de potassium, avec lequel ils forment des combinaisons doubles.

Après avoir bien lavé le précipité des deux carbonates, on le traite par l'acide sulfurique pour séparer le plomb du bismuth dont le sulfate est soluble. On vérifie ensuite, par les réactions mentionnées dans la marche précédente, si la dissolution sulfurique contient du bismuth et si le résidu insoluble est réellement du sulfate de plomb.

La liqueur contenant le cuivre et le cadmium à l'état de cyanures doubles est traitée par un excès d'hydrogène sulfuré. Sous l'influence d'une douce chaleur, le cadmium seul se précipite alors sous la forme de sulfure jaune, si le cyanure de potassium a été ajouté en quantité suffisante. En sursaturant ensuite la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité noir de sulfure de cuivre.

409^a. *Recherche des métaux du troisième groupe dans le précipité des sulfures des métaux du deuxième groupe.* — Lorsqu'on précipite par l'hydrogène sulfuré le cuivre, l'argent, le mercure, dans une liqueur acidifiée contenant du zinc, ou d'autres métaux du troisième groupe, ces derniers peuvent être entraînés en partie, et même en totalité. Il est alors nécessaire de rechercher directement

la présence de ces métaux, car des lavages réitérés à l'eau acidulée ne les enlèvent pas au précipité. Dans ce but, après avoir dissous les sulfures à examiner dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'eau régale, on évapore la solution à sec, à une chaleur très ménagée, pour expulser l'acide libre. Au résidu repris par l'eau on ajoute un excès d'hyposulfite de soude, et, si la liqueur est incolore et se maintient bien limpide, on y verse ensuite du carbonate de soude. Dans ces conditions, les carbonates alcalins ne déterminent aucun trouble, si la solution ne contient que du cuivre, de l'argent, ou du mercure (voy. n^o 191); mais ils précipitent au contraire d'une manière complète le zinc et les autres métaux du troisième groupe. Ce précipité (qui peut contenir des traces de cuivre) doit être recueilli, lavé et soumis au traitement qui sera décrit plus bas (voy. n^{os} 391 et suiv.). Si la solution des sulfures contenait de l'acide libre, elle deviendrait laiteuse, après l'addition de l'hyposulfite de soude, par suite d'un dépôt de soufre; il faut attendre alors qu'elle se soit éclaircie et décanter avant de verser le carbonate de soude¹ (G. CHANCEL).

410. *Contrôle au chalumeau.* — Voici les caractères que les métaux du deuxième groupe présentent au chalumeau.

Mercure. — On a vu précédemment, dans le traite-

1. Ce procédé s'applique aussi très bien à l'essai du sulfate de cuivre du commerce, qui contient des quantités variables de sulfates de protoxyde de fer et de zinc. Par l'addition de l'hyposulfite de soude, la solution prend d'abord une coloration verte, mais devient incolore sous l'influence d'une quantité suffisante de réactif. Les carbonates alcalins accusent nettement dans cette liqueur la présence des moindres traces de zinc et de fer.

ment du mélange des sulfures par l'acide nitrique, que la formation d'un résidu noir et insoluble est l'indice presque certain de la présence du mercure. Pour acquérir une preuve complète, il faut, après l'avoir bien desséché, chauffer une petite quantité de ce résidu dans un tube fermé par un bout. Si le sulfure (HgS) soumis à l'essai provient d'un sel de mercure au maximum, il se sublime alors sans éprouver de décomposition. Le sulfure (Hg^2S) provenant d'un sel de mercure au minimum donne bien aussi le même sublimé; mais, dans ce cas, il se sublime en outre des globules de mercure métallique.

Chauffés dans un tube fermé par un bout en présence de la soude, ces deux sulfures se décomposent et donnent l'un et l'autre un sublimé de mercure.

Plomb. — C'est sous la forme de sulfate que le plomb est séparé des autres métaux du même groupe. Chauffé avec de la soude sur le fil de platine, le sulfate de plomb se dissout aisément et donne, dans la flamme d'oxydation, un verre limpide, qui devient jaunâtre et opaque par le refroidissement. Si on le chauffe avec de la soude sur le charbon, on obtient aussitôt un globule métallique malléable, entouré d'une auréole jaune d'oxyde.

Argent. — Le chlorure d'argent, chauffé avec de la soude sur le charbon, donne immédiatement un globule métallique malléable et très brillant, sans que le charbon se recouvre d'un enduit.

Bismuth. — L'oxyde, le carbonate et les autres combinaisons de ce métal, étant chauffés sur le charbon avec de

la soude, donnent aussitôt un globule métallique cassant, entouré d'une auréole d'un brun jaunâtre.

Cadmium. — Le sulfure et le carbonate de cadmium, mélangés avec de la soude et du cyanure de potassium, ne donnent pas de globule métallique sur le charbon. Le métal réduit se volatilise immédiatement et s'oxyde de nouveau; par suite de cette réoxydation, le charbon se recouvre d'un enduit jaune foncé.

Cuivre. — Le sulfure de cuivre sert à reconnaître la présence de ce métal, d'après la seconde méthode (409). Mélangé avec de la soude et du cyanure de potassium, et chauffé sur le charbon, il donne un globule rouge et malléable de cuivre métallique, sans formation d'enduit. Préablement grillé sur le charbon, et fondu ensuite avec du sel de phosphore sur le fil de platine, il donne, dans la flamme d'oxydation, un verre coloré en beau vert à chaud; cette teinte passe au bleu par le refroidissement. Dans un feu de réduction bien soutenu, ce verre est, à chaud, coloré en vert très foncé; mais, par le refroidissement, il devient brusquement opaque et d'une teinte rouge brun.

TROISIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque.

411. Après avoir, au moyen de l'hydrogène sulfuré, débarrassé la liqueur primitive de tous les métaux des deux premiers groupes, on procède à la séparation du troisième groupe à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque.

Avant d'entreprendre ce travail, il faut s'assurer que la liqueur contient encore des bases fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur une feuille de platine qu'on fait ensuite rougir; si alors on obtient un résidu non volatil, elle peut renfermer encore des bases appartenant aux trois derniers groupes. Pour en opérer la séparation, on commence par ajouter à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque, à moins qu'elle ne soit fort acide; puis on la sursature par l'ammoniaque, et, sans s'inquiéter du précipité que ce réactif peut produire, on verse dans la liqueur ammoniacale un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Par là se précipitent tous les métaux du troisième groupe (*nickel, cobalt, fer, zinc, manganèse, chrome, aluminium*), les uns à l'état de sulfures, les autres à l'état d'oxydes hydratés ou de phosphates; le précipité peut contenir, en outre, les métaux alcalino-terreux du quatrième groupe, dans le cas où la liqueur contient de l'acide phosphorique, oxalique ou fluorhydrique, mais il ne renfermera ni les borates des terres alcalines, ni de l'oxalate de magnésie, parce que la présence, dans la solution, du chlorhydrate d'ammoniaque s'oppose à la précipitation de ces combinaisons¹.

Le tableau suivant résume l'ensemble des phénomènes que peut produire le sulfhydrate d'ammoniaque dans une liqueur dont les métaux du premier et du second groupe ont déjà été éliminés par l'hydrogène sulfuré.

1. Le zinc, le fer, etc., doivent aussi être recherchés dans le précipité des sulfures des métaux du deuxième groupe, car ils peuvent être entraînés en totalité lorsqu'ils ne se trouvent qu'en proportion relativement faible (voy. 409^a).

PRÉCIPITÉ PRODUIT PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.		
A L'ÉTAT DE SULFURES.	A L'ÉTAT D'OXYDES.	A L'ÉTAT DE PHOSPHATES OU D'OXALATES quand la liqueur renferme ces sels.
NICKEL, <i>noir</i> ; le précipité se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque (à excès d'ammoniaque); il est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.	ALUMINIUM, <i>blanc volumineux</i> ; le précipité est de l'alumine hydratée (Al_2O_3). Il se dissout dans la potasse.	BARYUM, <i>blanc</i> ; précipité de phosphate ou d'oxalate de baryte.
COBALT, <i>noir</i> ; le précipité est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.	CHROME, <i>vert</i> ; le précipité est de l'oxyde de chrome hydraté (Cr_2O_3). Il se dissout dans la potasse.	STRONTIUM, <i>blanc</i> ; précipité de phosphate ou d'oxalate de strontiane.
FER, <i>noir</i> ; il n'est pas précipité s'il est à l'état de ferrocyanure.		CALCIUM, <i>blanc</i> ; précipité de phosphate, d'oxalate de chaux ou de fluorure de calcium.
ZINC, <i>blanc</i> ; le précipité est insoluble dans l'acide acétique.		MAGNÉSIUM, <i>blanc cristallin</i> . La magnésie n'est précipitée qu'à l'état de phosphate. Tous ces précipités sont insolubles dans la potasse. Les phosphates alcalino-terreux sont solubles dans l'acide acétique; l'oxalate de chaux est insoluble dans l'acide acétique.
MANGANÈSE, <i>couleur de chair</i> ; il est soluble dans l'acide acétique.		ALUMINIUM, <i>blanc</i> ; précipité de phosphate d'alumine soluble dans la potasse.

On voit par l'inspection du tableau précédent que, lorsque le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque est *blanc*, il ne peut pas contenir du fer, du cobalt, ou du nickel; la recherche de ces trois métaux devient alors superflue. Si le précipité blanc est entièrement soluble dans un excès de potasse caustique, il ne peut être formé que d'alumine pure ou phosphatée et d'oxyde de chrome. Mais s'il est insoluble dans la potasse ou s'il ne s'y dissout qu'en

partie, il peut, à l'exception du fer, du cobalt et du nickel, renfermer tous les autres composés précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, car la coloration particulière de l'oxyde de chrome et du sulfure de manganèse n'est pas appréciable dans une quantité considérable d'un précipité blanc.

Une teinte *noire* est, au contraire, l'indice certain de la présence du fer, du cobalt et du nickel, ou de l'un de ces métaux; mais, dans ce cas, les recherches devront embrasser à la fois tous les composés précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque inscrits dans notre tableau. L'analyse d'un semblable mélange est délicate et exige beaucoup de soin et d'attention.

On recueille sur un filtre le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque et on le lave convenablement. La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, est mise de côté pour servir à la recherche des métaux des deux derniers groupes.

Les lavages terminés, on étale le filtre sur quelques feuilles de papier, et on enlève le précipité pour en faire plusieurs parts.

On prend une portion du précipité et on la met en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

412. *Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique.* — Si le précipité ne se dissout pas entièrement dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'il laisse un résidu noir floconneux, on peut être à peu près certain de la présence du *cobalt* ou du *nickel*, dont les sulfures sont très peu solubles dans les acides faibles. Dans ce cas, il faut sé-

parer le résidu de la liqueur par filtration ou par décantation.

Cobalt. — A l'aide du chalumeau on peut, immédiatement et avec une entière certitude, déterminer la présence du cobalt, par la coloration si caractéristique qu'il communique aux perles. Il suffit pour cela de fondre une parcelle du résidu avec du borax, sur le fil de platine; si le résidu contient du cobalt, on obtiendra une perle colorée en beau bleu, à chaud et à froid, dans les deux flammes. Cet essai doit toujours se faire sur une très petite quantité de matière; sans cette précaution, le cobalt donnerait une perle si foncée, qu'elle paraîtrait noire et opaque.

Nickel. — On dissout le résidu dans l'eau régale, on évapore presque à sec, et l'on reprend par l'eau; on ajoute à la dissolution du cyanure de potassium en quantité suffisante pour que le précipité qui se forme d'abord se redissolve; puis on fait bouillir pendant quelques instants la liqueur alcaline. Si alors l'acide sulfurique, ajouté goutte à goutte à cette liqueur, y produit un précipité blanchâtre, on peut être certain de la présence du nickel.

413. *Partie soluble dans l'acide chlorhydrique.* — Outre les *phosphates*, les *oxalates* et les *fluorures*, cette liqueur peut contenir du *chrome*, du *fer*, de l'*alumine*, du *zinc* et du *manganèse*, ainsi que des traces de nickel et de cobalt. Il faut la précipiter par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, recueillir le précipité sur un filtre, et le laver à l'eau bouillante.

Chrome. — Lorsque, par les essais préliminaires ou par la coloration jaunée, verte, violette ou rouge de la liqueur, on peut supposer dans le précipité la présence du chrome, il faut commencer par éliminer ce corps. A cet effet, on fait fondre une partie du précipité, bien desséché, dans un creuset de porcelaine, avec deux parties de nitrate de potasse et deux parties de carbonate de soude. Tout le chrome se transforme ainsi en acide chromique et reste en combinaison avec l'alcali. Mais, si le précipité contient du manganèse, il se fera également une certaine quantité de manganate alcalin qu'il faut avant tout détruire; on y parvient facilement en faisant bouillir la masse fondue avec un mélange de parties égales d'eau et d'alcool: l'alcool décomposera le manganate en précipitant de l'oxyde de manganèse, et la liqueur colorée alors en jaune ne contiendra plus que du chromate.

Pour démontrer dans cette liqueur la présence de l'acide chromique, il faut, après l'avoir filtrée, la mélanger avec de l'acétate de plomb; celui-ci doit donner naissance à un précipité d'un beau jaune.

Le résidu insoluble dans le mélange d'eau et d'alcool bouillant renferme les oxydes des autres métaux du même groupe, et doit se dissoudre en totalité dans l'acide chlorhydrique; pour découvrir ces métaux, il faut soumettre la liqueur ainsi obtenue aux réactions indiquées plus bas.

On peut aussi, pour découvrir le chrome, suivre une autre marche qui est préférable à la précédente. Au précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque, et qui ne doit pas être desséché, on ajoute du bioxyde de plomb puce et une lessive assez concentrée de potasse caustique;

on fait bouillir le mélange pendant quelque temps, puis on filtre et on lave le résidu à l'eau bouillante. Dans le cas du chrome, la liqueur filtrée est colorée en beau jaune, car l'oxyde de chrome, en présence du bioxyde de plomb et de la potasse caustique, se transforme en chromate de plomb, qui reste en dissolution dans la liqueur alcaline. Il suffit alors d'ajouter à celle-ci un excès d'acide acétique pour en précipiter du chromate de plomb jaune.

Les liqueurs acides, débarrassées du chrome par l'une des deux méthodes précédentes, doivent de nouveau être neutralisées par l'ammoniaque et précipitées d'une manière complète par le sulfhydrate. Le précipité sera traité comme suit.

Manganèse. — On prend une très petite portion du précipité et on la mêle avec du carbonate de soude, puis on fait fondre ce mélange sur une lame de platine, à la flamme oxydante du chalumeau. Si la substance proposée contient du manganèse, même en quantité minime, il se forme ainsi du manganate de soude, et l'on obtient une masse colorée en vert tant qu'elle est chaude, et en bleu verdâtre après le refroidissement.

On augmente encore la sensibilité de cette réaction en ajoutant à la soude une petite quantité de nitrate de potasse; ce mélange permet de découvrir des traces de manganèse.

Un procédé encore plus sensible et plus expéditif consiste à traiter la matière à examiner, dans un tube fermé par un bout, par du bioxyde de plomb puce et de l'acide nitrique dilué (exempt d'acide chlorhydrique). Après avoir maintenu le mélange en ébullition, on ajoute de l'eau et on laisse