

déposer. Par là, le manganèse se transforme en nitrate de sesquioxyde, et communique à la liqueur une belle couleur cramoisie.

Fer. — On dissout dans l'eau régale une faible portion du précipité, on évapore à siccité, puis on reprend par l'eau. Dans le cas du fer, la solution aqueuse précipite en bleu foncé le ferrocyanure de potassium, et colore en rouge de sang le sulfocyanure de potassium.

Lorsque la matière renferme le fer à l'état de ferrocyanure, ce métal n'est pas précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque; on ne le trouve alors que dans le liquide contenant des alcali (*cinquième groupe*), en détruisant le cyanure par la calcination, et en redissolvant dans l'acide chlorhydrique la partie du résidu insoluble dans l'eau.

413^a. *Détermination du degré d'oxydation du fer.* — Le fer peut être contenu dans une liqueur à l'état de protoxyde ou de sesquioxyde. Comme l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ramènent toutes les combinaisons de sesquioxyde à l'état de protoxyde, il est clair qu'après avoir reconnu la présence du fer, il faut recourir à la liqueur primitive pour déterminer si ce métal se trouve au minimum ou au maximum dans la combinaison proposée. Cette détermination s'effectue au moyen du sulfocyanure, du ferrocyanure jaune et du ferrocyanure rouge à base de potassium. Le sulfocyanure de potassium n'opère aucun changement dans les solutions des sels de fer au minimum entièrement exempts de sels au maximum; avec les solutions neutres ou acides des sels de sesquioxyde, le même réactif donne au contraire une coloration rouge de sang

très intense. Le ferrocyanure de potassium jaune produit dans les solutions de protoxyde de fer un précipité blanc bleuâtre, passant rapidement au bleu par le contact de l'air; avec les sels de sesquioxyde, même en solutions très étendues, il donne un magnifique précipité bleu de Prusse insoluble dans l'acide chlorhydrique, et facilement décomposable par la potasse, qui en sépare du sesquioxyde de fer. Le ferricyanure de potassium rouge produit dans les solutions de protoxyde de fer un magnifique précipité bleu, dont la couleur est la même que celle du bleu de Prusse ordinaire (obtenu avec le ferrocyanure et les sels de fer au maximum); il ne précipite pas les sels de sesquioxyde et ne fait que foncer légèrement la teinte rouge brun de leurs solutions.

Le tableau suivant résume les actions précédentes.

RÉACTIFS	SELS DE FER AU MINIMUM	SELS DE FER AU MAXIMUM
	ou DE PROTOXYDE	ou DE SESQUIOXYDE
Sulocyanure de potassium	Pas de changement.....	Coloration rouge intense.
Ferrocyanure de potassium jaune.....		
Ferricyanure de potassium rouge.....	Précipité blanc bleuâtre, bleuissant davantage à l'air	Précipité bleu foncé.
	Précipité bleu foncé....	Pas de précipité.

414. Pour déterminer les autres métaux faisant partie du troisième groupe, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique ou de chlorate de potasse (pour peroxyder le fer), puis on sursature par la potasse caustique, on fait bouillir, et on filtre pour séparer

la liqueur du résidu. Celui-ci peut, outre les oxydes des métaux déjà déterminés, contenir du phosphate de fer et des phosphates alcalino-terreux (396 et 397). L'oxyde de zinc et l'alumine libre ou phosphatée restent, au contraire, en dissolution dans la liqueur alcaline.

Zinc. — On prend une portion de la solution alcaline, on la sursature par l'acide acétique, et on y fait passer ensuite un courant d'hydrogène sulfuré; si elle contient du zinc, il se formera un précipité blanc de sulfure de ce métal¹.

On peut également ajouter à la liqueur alcaline une solution d'hydrate de chrome dans la potasse caustique. Par là, le zinc sera précipité sous forme de zinc chromé (ZnO, Cr^2O^3), tandis que toute l'alumine restera en dissolution. Pour éliminer l'excédent de chrome, on pourra faire bouillir la liqueur, ou bien la mélanger avec un excès d'une solution d'hydrate de plomb dans la potasse. Dans ce dernier cas, on se débarrasse du plomb en sursaturant le liquide filtré d'abord par l'acide chlorhydrique, puis par l'hydrogène sulfuré, ou bien en le précipitant à l'état de sulfate par un excès d'acide sulfurique.

La séparation du zinc et du fer n'est jamais complète par la potasse, et de petites quantités de zinc peuvent entièrement échapper par ce procédé. On arrive à des résultats plus précis en faisant bouillir la liqueur d'abord avec un peu d'acide nitrique pour faire passer le fer au maximum (s'il ne l'est déjà), et en y ajoutant ensuite un excès d'acé-

1. Il ne faudrait pas, comme on le recommande souvent, saturer directement la solution alcaline par l'hydrogène sulfuré, car l'alumine se précipiterait en même temps que le sulfure de zinc.

tate de soude : par l'ébullition tout le fer est alors précipité à l'état de sesquioxyde. Ce procédé convient surtout pour séparer le sesquioxyde de fer mélangé à de très petites quantités d'oxyde de zinc, de manganèse, de nickel ou de cobalt.

Alumine. — A l'autre portion de la liqueur, préalablement saturée par l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité blanc floconneux, c'est de l'alumine (libre ou phosphatée). L'alumine doit aussi être recherchée dans la liqueur séparée du zinc.

Il faut, en cherchant l'alumine, se tenir en garde contre l'influence des matières organiques, dont la présence s'oppose toujours à la précipitation de cette base. Dans bien des cas, la matière organique provenant du filtre suffit pour y mettre obstacle. Si l'on n'obtient pas le précipité d'alumine, il est toujours bon de verser dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique et de la faire bouillir en y ajoutant à plusieurs reprises de petites quantités de chlorate de potasse. On la sature ensuite par l'ammoniaque, et, si elle contient de l'alumine, cette base sera précipitée en flocons blancs gélatineux.

415. *Contrôle au chalumeau.* — A part le fer, dont la détermination par voie humide est très sûre, tous les métaux faisant partie du troisième groupe réclament un contrôle au chalumeau.

Pour le cobalt et le manganèse, les caractères pyrognostiques sont même d'une si grande sensibilité, qu'on n'a besoin de chercher ces métaux qu'à l'aide seule du chalumeau, comme nous l'avons déjà dit.

Voici les essais qui conviennent particulièrement comme moyen de contrôle.

Cobalt, manganèse, fer, nickel. — Lorsqu'une substance contient à la fois ces quatre métaux, il est toujours aisé de déterminer le cobalt et le manganèse; mais le nickel est plus difficile à mettre en évidence, surtout si ce métal ne s'y trouve qu'en faible quantité. Voici la meilleure marche à suivre : On dissout une quantité assez notable de la substance dans le borax, au feu d'oxydation et sur le fil de platine; on obtient ainsi une perle de couleur très foncée et tout à fait opaque, que l'on détache du fil par une légère secousse : on prépare de la même manière deux ou trois autres perles semblables. On place ensuite ces perles, toutes à la fois, dans une cavité pratiquée sur un morceau de charbon, et on les soumet, en présence d'un globule d'or pesant 5 à 6 centigrammes, à un bon feu de réduction : ce feu doit être entretenu assez longtemps, afin que tout le nickel puisse se réduire à l'état métallique; il faut aussi avoir soin d'imprimer au charbon un léger mouvement, afin que le globule d'or arrive en contact avec toutes les parties du verre en fusion. Après le refroidissement, on enlève l'essai et on débarrasse l'or de la scorie; une petite quantité de nickel communique déjà à l'or une teinte plus ou moins grise et une dureté plus considérable sous le marteau. Le globule d'or nickélifère est ensuite mis à fondre sur le charbon avec du sel de phosphore dans la flamme d'oxydation. Si le borax n'a pas été primitivement sursaturé d'oxydes métalliques, de manière qu'aucune trace de cobalt n'a pu être réduite à l'état de métal, on obtiendra dans ce cas une perle colorée uniquement par du nickel, rouge brun à chaud, jaune rougeâtre après le refroi-

dissement. S'il y a eu, au contraire, réduction d'une petite quantité de cobalt, comme ce métal s'oxyde avant le nickel, la perle pourra n'être colorée qu'en bleu par le cobalt, ou en vert par un mélange des deux métaux. Dans ces deux cas, on débarrasse l'or de la scorie, on le chauffe de nouveau dans la flamme d'oxydation avec du sel de phosphore, et l'on entretient le feu jusqu'à ce que le verre paraisse coloré à chaud; au besoin, on répète cette opération à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le fondant ne soit plus coloré par le cobalt; de cette manière, on finit toujours par obtenir une perle colorée par du nickel seulement, si ce métal se trouve en petite quantité dans la matière proposée; dans le cas contraire, le fondant reste tout à fait incolore (PLATTNER).

Chrome. — C'est sous la forme de chromate de plomb que nous avons déterminé la présence du chrome par la voie humide. Voici les caractères de ce sel au chalumeau. Au feu d'oxydation, le borax et le sel de phosphore le dissolvent avec facilité; les perles sont jaunes à chaud, et se colorent en vert par le refroidissement. La coloration verte prend plus d'intensité dans la flamme de réduction. Sur la lame de platine et avec la soude, on obtient une masse d'un jaune foncé, et qui prend une teinte jaune clair après le refroidissement; dans la flamme de réduction, elle devient verte.

Zinc. — Le sulfure de zinc doit être dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par le carbonate de potasse; le précipité est ensuite recueilli sur un filtre, puis lavé et desséché. Chauffé sur une lame de platine, ce précipité

se colore en jaune, et redevient blanc par le refroidissement; il ne fond pas, mais il développe une vive lumière sous le dard du chalumeau. Arrosé d'une goutte de nitrate de cobalt, puis fortement chauffé au feu d'oxydation, l'oxyde de zinc devient d'un vert jaunâtre.

Alumine. — Chauffée sur une lame de platine dans les deux flammes, l'alumine n'éprouve aucune altération. Si on l'humecte avec une goutte de nitrate de cobalt, et qu'on la chauffe fortement dans la flamme d'oxydation, elle prend une belle couleur bleue, qui n'acquiert toute son intensité qu'après le refroidissement, et paraît alors violette à la lueur d'une bougie. Cette dernière réaction, caractéristique pour l'alumine, n'est pas à confondre avec celle que présente la silice. Avec une petite quantité de solution cobaltique, la silice prend dans la flamme d'oxydation une légère coloration bleu pâle; par l'addition d'une quantité plus considérable de sel de cobalt, cette couleur passe au noir ou au gris foncé.

Recherche des phosphates, oxalates et fluorures alcalino-terreux.

416. Phosphate d'alumine. — L'alumine phosphatée se comportant avec la plupart des réactifs comme l'alumine pure, il est indispensable de chercher l'acide phosphorique dans tout précipité d'alumine, par une des méthodes suivantes :

a. On fait dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute assez d'acide tartrique pour qu'en sursaturant par de l'ammoniaque, on n'obtienne pas de précipité. On verse alors dans la liqueur ammoniacale

du sulfate de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque; si l'alumine est phosphatée, on obtiendra aussi un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

b. Après avoir dissous le précipité d'alumine dans l'acide chlorhydrique, on sature la solution presque entièrement par du carbonate de soude, puis on ajoute un excès de carbonate de baryte, ainsi que de la potasse caustique, et l'on fait bouillir. Dans ces conditions, toute l'alumine reste en dissolution, tandis que l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de baryte. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on élimine la baryte par un léger excès d'acide sulfurique.

Le sulfate de baryte ayant été séparé par le filtre, on découvre l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée en y ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque et un sel de magnésie; il se produira ainsi un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

c. On fait bouillir le précipité d'alumine avec une solution de silicate de potasse basique (verre soluble, liqueur des cailloux); par là, l'alumine phosphatée se transforme en silicate d'alumine insoluble et en phosphate de potasse qui reste en dissolution. Il est encore plus simple, pour ne pas avoir à préparer le silicate de potasse, de mélanger l'alumine avec une petite quantité de carbonate de soude et avec de la silice provenant des analyses, et de chauffer au rouge ce mélange dans une petite capsule.

On reprend ensuite le résidu par l'eau bouillante, on filtre et l'on cherche l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée. A cet effet, on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent à une portion de cette liqueur; si elle contient de

dans la liqueur filtrée à l'aide d'un sel de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque. Ce procédé est fort bien applicable dans le cas où l'acide phosphorique est combiné avec la baryte. Si l'on a affaire à du phosphate de chaux ou de strontiane, il faut, après l'addition de l'acide sulfurique, verser beaucoup d'alcool dans la liqueur, afin de précipiter d'une manière complète les sulfates correspondants.

S'agit-il du phosphate de magnésie, il faut préalablement décomposer ce sel et en éliminer la magnésie. A cet effet, on met la solution chlorhydrique de ce sel en digestion avec un excès de carbonate de baryte, qui précipite toute la magnésie; puis on filtre et l'on précipite l'excès de baryte par l'acide sulfurique. Après une nouvelle filtration, on cherche l'acide phosphorique en ajoutant à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque et un sel de magnésie.

b. Lorsque la solution chlorhydrique contient du fer, on peut déterminer la présence de l'acide phosphorique par la simple addition de l'acétate de soude : celui-ci devra donner un précipité floconneux, blanc jaunâtre, de phosphate de fer.

On peut aussi précipiter toute la solution chlorhydrique par du sulphydrate d'ammoniaque, laver le précipité, le délayer dans l'eau avec le filtre, et y faire passer un courant de gaz sulfureux; celui-ci dissout tout le fer à l'état d'hyposulfite, et laisse à l'état insoluble les phosphates (et les oxalates terreux); on cherche l'acide phosphorique dans ce résidu en le traitant comme précédemment (*a*).

c. Un procédé spécialement applicable à l'analyse des phosphates terreux, consiste à dissoudre ceux-ci dans l'acide nitrique et à ajouter de l'étain métallique à la liqueur; ce

métal, en s'oxydant, fixe tout l'acide phosphorique. On évapore à siccité, puis on reprend par l'eau et l'on sépare par le filtre le phosphate d'étain insoluble. A l'aide du carbonate d'ammoniaque, on cherche ensuite les terres dans la liqueur filtrée (419).

d. Le procédé suivant, fondé sur l'emploi du nitrate acide de bismuth, permet de déterminer facilement et sûrement la présence de l'acide phosphorique, quand il est uni aux terres alcalines, au fer et à l'alumine.

Après avoir dissous la matière à analyser dans une quantité suffisante d'acide nitrique dilué, et avoir éliminé, s'il est nécessaire, l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, et l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent, on fait passer dans la liqueur froide un courant d'hydrogène sulfuré, afin de ramener le fer au minimum d'oxydation. Cette réduction est nécessaire, car si le fer était à l'état de sesquioxyde, le précipité de phosphate de bismuth en contiendrait toujours une certaine quantité, tandis qu'en présence du protoxyde la séparation de l'acide phosphorique est rigoureuse.

Quand le soufre provenant de la réduction du sesquioxyde de fer s'est bien aggloméré, on fait passer dans la liqueur un courant rapide d'acide carbonique, jusqu'à ce qu'un papier, imprégné d'acétate de plomb et humecté, étant plongé dans l'atmosphère de la fiole, ne se colore plus en brun ou en noir; par là, on parvient en peu de temps à expulser de la liqueur les dernières traces d'hydrogène sulfuré. Cela fait, il ne reste plus qu'à séparer le soufre par le filtre, et à verser dans la liqueur froide la solution acide de nitrate de bismuth. Comme contrôle, on soumettra le précipité de bismuth au traitement indiqué ci-dessus (416, *d*)

pour la recherche de l'acide phosphorique en présence de l'alumine¹.

La liqueur séparée du phosphate de bismuth ne contient plus que les bases; on en précipitera d'abord le fer et l'alumine comme à l'ordinaire (413), et on la soumettra ensuite au traitement décrit ci-après pour la recherche des métaux alcalino-terreux (G. CHANCEL).

418. Oxalates et fluorures. — Pour découvrir l'acide oxalique, on prend une portion du précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque, et, après l'avoir bien desséché, on le calcine modérément. Si après la calcination il fait effervescence avec l'acide chlorhydrique, il contient un oxalate. Dans ce cas, il faut complètement dissoudre dans l'acide chlorhydrique le résidu de cette calcination, précipiter ensuite par le sulfhydrate d'ammoniaque et filtrer. La liqueur filtrée servira pour la recherche des terres alcalines; elle doit précipiter par le carbonate d'ammoniaque.

On peut également suivre une autre marche pour trouver les oxalates terreux: On met une petite quantité de la substance dans un tube fermé par un bout *a* (fig. 124), et l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré et du peroxyde de manganèse. (Le peroxyde de manganèse doit avoir été bien débarrassé des carbonates terreux qu'il peut contenir, par des lavages avec de l'acide nitrique

1. L'oxalate de bismuth, étant également insoluble dans l'acide nitrique faible, se précipitera avec le phosphate; il faut donc traiter le précipité de bismuth comme il est dit aux nos 406 et 412, si l'on a lieu de supposer la présence des oxalates dans la substance soumise à l'analyse.

étendu d'eau.) Au tube contenant le mélange, on adapte alors, à l'aide d'un bon bouchon de liège, un tube *c* deux fois recourbé à angle droit, et plongeant au fond d'une éprouvette *b* contenant de l'eau de chaux. Si la matière contient de l'acide oxalique, il se produira ainsi un dégagement d'acide carbonique, lequel formera dans l'eau de chaux un précipité blanc de carbonate.

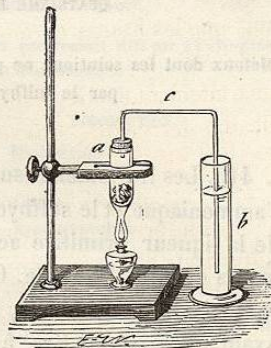


Fig. 124.

Quant aux fluorures, on les découvre en mettant à profit l'action corrosive qu'exerce l'acide fluorhydrique sur le verre.

A cet effet, on introduit, dans un creuset de platine, une petite quantité de la substance primitive, réduite en poudre très-fine, et on l'arrose avec de l'acide sulfurique concentré. On ferme le creuset avec une lame de verre recouverte de cire ou de vernis à la gomme laque dont on a entamé quelques parties avec la pointe d'une aiguille, de manière à mettre le verre à nu. On chauffe ensuite très modérément le fond du creuset à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Si la matière contient un fluorure, le verre sera corrodé plus ou moins profondément dans les parties non préservées par la cire ou le vernis du contact de l'acide fluorhydrique. Dans tous les cas, les fluorures, si la substance proposée en renferme, ont déjà dû être déterminés par les essais préliminaires.

QUATRIÈME ET CINQUIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré ni par le sulphydrate d'ammoniaque.

419. Les traitements successifs par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulphydrate d'ammoniaque, ont éliminé, de la liqueur primitive acidifiée, tous les métaux proprements dits et l'alumine. Cette liqueur ne peut alors plus contenir que la magnésie, les terres alcalines et les alcalis. Avant de la soumettre à de nouvelles recherches, il est bon d'examiner si elle contient encore des principes fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur la lame de platine; si, après une forte calcination, il reste un résidu, il y a lieu de prendre en considération tous les métaux des deux derniers groupes.

Après avoir ajouté à la liqueur un grand excès d'acide chlorhydrique, il faut la porter à l'ébullition pour chasser les dernières traces d'hydrogène sulfuré, et la neutraliser ensuite par l'ammoniaque. On verse ensuite, dans la liqueur, du carbonate d'ammoniaque, tant qu'il se manifeste un précipité, puis on chauffe pendant quelque temps doucement et sans faire bouillir. De cette manière, la baryte, la strontiane ou la chaux, ou ces trois bases simultanément, sont précipitées à l'état de carbonates; la magnésie, au contraire, n'étant pas précipitée en présence d'une quantité suffisante des sels ammoniacaux, reste, avec les alcalis, en dissolution dans la liqueur.

TRAITEMENT PAR LE CARBONATE D'AMMONIAQUE

EN PRÉSENCE DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE,

de la liqueur débarrassée de tous les métaux proprement dits par l'hydrogène sulfuré et par le sulphydrate d'ammoniaque :

PRÉCIPITÉ.	}	DISSOLUTION.
Baryte.....	} blanc, à l'état de carbonate.	Magnésie ¹
Strontiane....		Potasse.
Chaux.....		Soude.
		Ammoniaque.

420. *Précipité produit par le carbonate d'ammoniaque.*

— On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec soin à l'eau chaude; les eaux de lavage, réunies à la liqueur filtrée, sont mises de côté pour servir à la recherche de la magnésie et des alcalis. Les lavages terminés, on traite le précipité sur le filtre par de l'acide chlorhydrique très étendu qui le dissout avec effervescence, et l'on recueille la liqueur filtrée contenant, à l'état de chlorures, les métaux alcalino-terreux.

Dans une petite portion de cette liqueur, on verse une solution de gypse : s'il n'y a pas de précipité, même après quelque temps, on peut être assuré de l'absence de la baryte, ainsi que de la strontiane. La formation immédiate d'un précipité, par l'addition de la solution de gypse, indique, au contraire, la présence de la *baryte*, avec laquelle il peut aussi se trouver de la *strontiane*.

Baryte. — Les dissolutions des sels de baryte sont *im-*

1. La magnésie ne précipite les carbonates alcalins qu'en présence des sels ammoniacaux.

médiatement précipitées par la solution de gypse. Pour s'assurer de la présence de la baryte, lorsque cette réaction s'est manifestée, on traite une autre portion de la liqueur par l'acide fluosilicique, et on l'agite fortement avec une baguette de verre; si la solution contient réellement de la baryte, il s'y produira, après quelque temps, un précipité blanc et cristallin de fluosilicate de baryte.

Strontiane. — Lorsque la solution de gypse ne produit aucun précipité, même après un certain temps, on peut être assuré de l'absence de la strontiane; si au contraire le précipité s'est formé immédiatement, on en peut conclure la présence de la baryte, qui peut en même temps être accompagnée de strontiane. D'ailleurs, toutes les fois que la solution de gypse donne un précipité, soit immédiatement, soit seulement après quelque temps, il y a lieu de chercher la strontiane par des expériences directes.

A cet effet, on évapore à sec une portion de la solution chlorhydrique du précipité produit par le carbonate d'ammoniaque, on met le résidu de l'évaporation en digestion avec de l'alcool absolu ou au moins à 95 centièmes, et l'on filtre, puis on évapore sur une lame de platine quelques gouttes de la liqueur filtrée. Si elle ne laisse pas de résidu, il n'y a pas lieu de pousser plus loin les recherches, car la matière ne renferme alors ni strontiane ni chaux. Dans le cas, au contraire, où l'on obtient un résidu, on divise la solution alcoolique en deux parts: on en chauffe une dans une petite capsule et on l'enflamme. Si la flamme se colore en cramoisi, elle indique la présence de la strontiane. Comme on pourrait confondre la flamme de la strontiane avec celle de la chaux, il est bon de s'assurer que la dissolution alcoo-

lique du chlorure, débarrassée de tout l'alcool par l'évaporation et reprise par l'eau, précipite, après quelque temps, par le sulfate de chaux, mais ne précipite pas par une solution de chromate de strontiane. Quand la flamme ne paraît pas rouge, ou que du moins on est en doute sur la nature de sa coloration, on évapore à sec la seconde moitié de la solution alcoolique, on dissout le résidu dans un peu d'eau, et on l'essaye avec la solution de gypse; s'il y a de la strontiane, il se forme alors, après quelque temps, un précipité blanc de sulfate de strontiane.

Chaux. — Lorsque les essais précédents n'ont fait découvrir ni baryte ni strontiane, on prend une autre portion de la solution chlorhydrique du précipité produit par le carbonate d'ammoniaque, et, après l'avoir rendue alcaline par l'ammoniaque, on y verse de l'acide oxalique. Si, dans ces circonstances, on obtient un précipité blanc, on peut être certain de la présence de la chaux.

Dans le cas où l'on a trouvé de la baryte ou de la strontiane dans le mélange, il faut d'abord éliminer ces bases en les précipitant par le sulfate de potasse ou l'acide sulfurique étendu, et n'ajouter qu'ensuite de l'acide oxalique à la liqueur filtrée, après l'avoir rendue alcaline par l'ammoniaque.

421. *Dissolution séparée du précipité.* — Avant de passer à la recherche de la magnésie et des alcalis qui peuvent être contenus dans la liqueur où le carbonate d'ammoniaque n'a pas produit de précipité; ou dans celle qu'on a séparée du précipité produit par ce réactif, il faut d'abord s'assurer que la totalité de la baryte, de la strontiane et de la chaux a été éliminée. A cet effet, on prend deux petites

portions de la liqueur, et l'on verse dans l'une du sulfate de potasse ou de l'acide sulfurique étendu, et, dans l'autre de l'oxalate d'ammoniaque. Lorsque ces deux réactifs ne produisent pas de précipité, on a la certitude d'avoir séparé, par le carbonate d'ammoniaque, toute la baryte, la strontiane et la chaux existant dans la liqueur. Dans le cas contraire, il est indispensable de traiter de nouveau la liqueur par le mélange d'ammoniaque, et de la chauffer pendant quelque temps. Le précipité ayant été séparé par le filtre, on peut, en toute sécurité, procéder à la recherche de la magnésie et des alcalis dans la liqueur filtrée.

Magnésic. — On verse du phosphate de soude dans une portion de cette liqueur, et on l'agite fortement avec une baguette de verre. Si elle contient de la magnésie, il se formera, après quelque temps, un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

422. Il ne reste plus à déterminer que les *alcalis fixes* et l'*ammoniaque*. A part quelques silicates naturels ou artificiels, les sels alcalins fixes sont solubles dans l'eau, de sorte qu'on a rarement à les prendre en considération dans l'examen des substances insolubles dans ce liquide. Aussi, avant de continuer ces recherches, convient-il d'évaporer à siccité le reste de la liqueur dont une portion a servi à découvrir la magnésie (que cette base ait été trouvée ou non), et de la chauffer ensuite au rouge jusqu'à expulsion complète des sels ammoniacaux. Si l'on obtient un résidu fixe, il y a lieu d'y chercher la potasse et la soude ; dans le cas contraire, on n'a plus à s'occuper que de l'ammoniaque.

Le résidu de la calcination peut immédiatement servir à

la recherche des alcalis fixes, s'il ne contient pas de magnésie ; mais, lorsqu'on a découvert cette base, il faut commencer par l'éliminer. A cet effet, on dissout le résidu dans l'eau, on le fait bouillir avec un léger excès d'eau de baryte pour précipiter toute la magnésie, puis on filtre. Pour enlever ensuite la baryte de la solution filtrée, on la traite par l'acide sulfurique dilué, ou bien on la mélange avec un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et on la chauffe doucement pendant quelque temps : on filtre, et l'on évapore à siccité la liqueur filtrée pour éloigner les sels ammoniacaux ; le résidu peut alors servir à la recherche des alcalis fixes.

On le dissout dans une très petite quantité d'eau, on y ajoute de l'alcool, on chauffe le mélange à l'ébullition et on l'allume. Si alors la flamme est *violette*, cela dénote l'absence de la soude et la présence probable de la potasse ; si, au contraire, la flamme est *jaune*, on en conclut la présence de la soude, qui peut être mélangée à de la potasse.

Potasse. — On évapore à siccité la liqueur alcoolique et l'on dissout une portion du résidu dans l'eau, ou mieux, quand cela est possible, dans l'alcool. A une portion de cette solution on ajoute alors un excès d'acide tartrique, et à l'autre du bichlorure de platine, en agitant fortement avec une baguette de verre. Si la liqueur contient de la potasse, l'acide tartrique produira, après un temps plus ou moins long, un précipité blanc, cristallin et grenu de bitartrate de potasse (crème de tartre) ; de même, le bichlorure de platine donnera un précipité jaune de chloroplatinate de potasse.

Soude. — On place sur le fil de platine une petite por-