

Caractères des sels d'iridium formés par le deutoxyde.

Les solutions de ces sels sont ordinairement rouge-brun foncé.
Potasse. — Un excès de potasse décolore la liqueur et ne produit qu'un faible précipité noir. Lorsqu'on expose la dissolution à l'air, elle prend bientôt une teinte d'un très-beau bleu.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge-brun qui se dissout ensuite peu à peu; la liqueur se colore alors en bleu au contact de l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Ce réactif décolore la liqueur.

Sulfate de protoxyde de fer. — Même réaction.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun clair.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif décolore d'abord la liqueur et forme ensuite un précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, complètement soluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité d'iridium métallique sous la forme d'une poudre noire.

RHODIUM. Rh.

Équiv. = 52,16.

Ce métal a été découvert en 1804 par Wollaston, qui lui a donné le nom de *rhodium*, à cause de la couleur rose de ses sels.

Il est d'un gris blanc, ductile, mais beaucoup moins que le platine; son aspect est le même que celui de l'aluminium.

Il est moins fusible que ce dernier métal; MM. Deville et Debray ont pu effectuer sa fusion en employant les appareils qu'ils ont fait connaître pour la fusion du platine. Le rhodium s'oxyde superficiellement pendant cette opération et roche par le refroidissement.

Lorsqu'on chauffe le métal pulvérulent à l'air, il se transforme en oxyde, mais celui-ci se réduit à une température plus élevée.

Sa densité est égale à 12,1.

Le rhodium est attaqué par le chlore rouge.

Lorsqu'il est pur, il est inattaquable par les acides les plus forts, même par l'eau régale; mais il se dissout facilement dans l'eau régale lorsqu'il est allié à d'autres métaux.

Le nitre et la potasse le transforment en sesquioxyde. Le bisulfate de potasse attaque le rhodium et produit du sulfate double de rhodium et de potasse.

Le rhodium peut être obtenu dans le traitement de l'osmiure d'iridium que nous avons décrit précédemment pour l'extraction de l'iridium. Nous avons vu que la solution de l'osmiure d'iridium dans l'eau régale était traitée par le sel ammoniac, qui précipite le ruthénium et l'iridium à l'état de chlorures doubles. La liqueur

retient le rhodium; il suffit de l'évaporer, de traiter le résidu chauffé par un courant d'hydrogène, puis de le laver avec de l'acide chlorhydrique pour en séparer le fer et le cuivre. On obtient ainsi le rhodium métallique.

On peut encore extraire le rhodium des résidus platinifères en opérant de la façon suivante: on commence par séparer, au moyen du nitre, la plus grande partie de l'iridium qui se trouve dans ces résidus, puis on les mélange avec un grand excès de chlorure de sodium; le tout est introduit dans un tube de verre et soumis à l'action du chlore sec. La température ne doit pas dépasser le rouge sombre; il se forme du chlorure double de sodium et de rhodium. La masse, reprise par l'eau, donne une liqueur d'un rouge foncé qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux octaédriques violets du chlorure double mentionné. Ces cristaux renferment 29 pour 100 de rhodium. Pour en retirer ce métal, on peut décomposer le chlorure par le zinc ou bien le calciner dans un courant d'hydrogène. On peut également le traiter par du sel ammoniac en dissolution concentrée; la liqueur évaporée donne de beaux prismes de chlorure double ammoniacal, qui laissent par la calcination du rhodium métallique pur. (Fremy.)

Les combinaisons du rhodium avec l'oxygène sont, d'après M. Claus, au nombre de quatre, savoir:

Protoxyde de rhodium.....	RhO;
Sesquioxyde.....	Rh ² O ³ ;
Bioxyde.....	RhO ² ;
Acide iridique.....	RhO ³ .

Caractères des sels de sesquioxyde de rhodium.

Ces sels sont ordinairement colorés en rose; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Potasse. — Précipité jaune-brun d'oxyde hydraté qui ne se dépose que par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité jaune qui ne se forme pas immédiatement.

Carbonates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité jaune, qui se produit au bout de quelque temps.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium, phosphates de soude, acide oxalique, sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune et précipité jaune-brun dans les solutions concentrées.

Iodure de potassium. — Coloration foncée après quelque temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun se formant lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de rhodium métallique.

Hydrogène. — Réduit à chaud, par voie sèche, toutes les combinaisons du rhodium.

Sulfites alcalins. — Décoloration et formation de précipités presque blancs.

Azotates de protoxyde de mercure, d'argent, de plomb. — Ces sels donnent dans les solutions de sesquichlorure de rhodium, des précipités roses de chlorures doubles. Ces réactions sont caractéristiques.

PALLADIUM. Pd.

Équiv. = 53,24.

Ce métal fut découvert en 1803 par Wollaston. Il est d'un blanc gris qui rappelle plutôt la couleur de l'argent que celle du platine. Sa densité est 11,3 lorsqu'il est fondu, et 11,86 quand il a été laminé ou martelé. Il possède à peu près la dureté du platine. Il est ductile, mais moins que ce dernier métal. De tous les métaux du platine, c'est le plus fusible; cependant il est difficile de le fondre dans un fourneau à vent.

Au chalumeau à gaz de l'éclairage et oxygène, le palladium fond avec une extrême facilité et se volatilise en produisant des vapeurs vertes qui se condensent en une poussière de couleur bistre, mélange de métal et de son oxyde. Si on le fond dans une atmosphère oxydante, il roche comme l'argent au moment de sa solidification. Seulement l'oxygène ne se dégageant qu'au moment où la couche supérieure du métal est figée, le lingot qui a roché est caverneux quoique sa surface soit parfaitement régulière.

Lorsqu'on chauffe le palladium au contact de l'air, il devient bleu; cette coloration est due à la production d'une petite quantité d'oxyde qui se réduit ensuite lorsqu'on élève la température.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés attaquent peu le palladium à chaud, surtout le dernier; ils prennent cependant une couleur plus ou moins rouge. L'acide nitrique chaud le dissout très-bien en donnant une solution rouge brunâtre. L'eau régale le dissout avec la plus grande facilité. Sa surface est noircie par la teinture d'iode, qui est sans action sur le platine. Ses propriétés chimiques le rapprochent de l'argent.

Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore; c'est de tous les métaux celui qui a le plus d'affinité pour le cyanogène.

Il s'allie à un grand nombre de métaux en produisant quelquefois un dégagement subit de lumière.

Le palladium en lames minces obtenues en décomposant le chlorure par la pile absorbe 982 fois son volume de gaz hydrogène, c'est-à-dire 1 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium. Il se forme dans ce cas un composé défini qui a pour composition Pd²H.

Le palladium s'extrait, comme nous l'avons vu, de la mine de platine. Pour cela, on neutralise par du carbonate de soude la liqueur résultant de l'action de l'eau régale forte sur ce minerai, puis on ajoute du cyanure de mercure. Il se forme un précipité blanc de cyanure de palladium, que l'on sépare par décantation. Il suffit de calciner ce cyanure pour obtenir le palladium métallique.

Le palladium est employé pour faire des graduations sur des instruments de précision. Il présente l'avantage d'être aussi blanc que l'argent, et de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

Le palladium se combine avec l'oxygène en deux proportions: on connaît un protoxyde qui a pour formule PdO, et un deut-oxyle qui a pour composition PdO².

Caractères des sels de protoxyde de palladium.

Les sels de protoxyde de palladium sont d'un brun rouge; ils se reconnaissent aux caractères suivants:

Potasse. — Précipité jaune-brun de sous-sel, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité couleur de chair avec le chlorure de palladium, pas de précipité avec le nitrate.

Carbonate de potasse. — Précipité brun.

Phosphate de soude. — Précipité brun.

Cyanoferrure de potassium. — D'abord il ne se forme pas de précipité, et au bout de quelque temps la liqueur se prend en gelée.

Cyanoferride de potassium. — Même réaction.

Cyanure de mercure. — Précipité blanc de cyanure de palladium, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Réduction de palladium, si les solutions sont neutres.

Iodure de potassium. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité de palladium métallique sous la forme d'une poudre noire.

RUTHÉNIUM. Ru.

Équiv. = 52,16.

Ce métal, entrevu par M. Osann, a été découvert par M. Claus, en 1846, dans les minerais de platine et principalement dans l'osmiure d'iridium, qui en contient quelquefois 5 à 6 pour 100.

Le ruthénium présente une grande analogie avec l'iridium; il est, comme lui, cassant, réfractaire et à peine attaqué par l'eau régale.

C'est, après l'osmium, le métal le plus réfractaire; il faut le dard le plus vif du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène pour en fondre de petites quantités. Dans cette opération, il se forme une certaine quantité de bioxyde de ruthénium qui recouvre le métal ou qui se sublime.

Il est inattaquable par le bisulfate de potasse, mais il est facilement attaqué par la potasse en fusion, additionnée d'un peu de nitre : on obtient une masse fondue verte à chaud et jaunissant à froid; la solution du produit est orangée et très-altérable; elle renferme du ruthéniate de potasse.

Le ruthénium fondu a une densité comprise entre 11 et 11,4; elle ne dépasse pas 8,6 pour le métal poreux n'ayant pas encore subi la fusion.

Il absorbe l'oxygène au rouge, et produit un oxyde bleu-noir irréductible par la chaleur.

Le ruthénium existe dans les paillettes d'osmiure d'iridium que contient le minerai de platine. Dans le traitement de l'osmiure d'iridium que nous avons indiqué en vue d'obtenir l'iridium, nous avons dit que la solution de cet osmiure dans l'eau régale était traitée par le chlorhydrate d'ammoniaque, lequel précipitait le ruthénium et l'iridium à l'état de chlorures doubles. Pour séparer ces deux métaux, on calcine ces chlorures, ce qui donne une sorte d'éponge métallique que l'on chauffe dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse et de nitre. Le ruthénium forme du ruthéniate de potasse que l'on sépare en reprenant par l'eau. La liqueur décantée est saturée par l'acide nitrique; il se forme alors un précipité noir d'oxyde de ruthénium que l'on réduit par l'hydrogène.

Le ruthénium forme, comme l'osmium, cinq combinaisons avec l'oxygène; elles ont pour formules :

Protoxyde de ruthénium.....	RuO;
Sesquioxyde.....	Ru ² O ³ ;
Bioxyde.....	RuO ² ;
Acide ruthénique.....	RuO ³ ;
Acide perruthénique.....	RuO ⁴ .

M. Claus.

Caractères distinctifs des sels de ruthénium.

La combinaison saline, sous laquelle on obtient le plus fréquemment le ruthénium en dissolution, est le sesquichlorure. Cette dissolution se comporte avec les principaux réactifs de la manière suivante :

Hydrate de potasse. — Précipité brun-noir d'hydrate de sesquioxyde de ruthénium.

Ammoniaque. — Même réaction.

Phosphate de soude. — Précipité brun-noirâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Borax. — Pas de précipité; mais la liqueur devient d'un jaune vert. A chaud, il se précipite du sesquioxyde de ruthénium hydraté.

Azotate d'argent. — Précipité noir, devenant blanc après quelque temps.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité rouge.

Acétate de plomb. — Précipité rouge-pourpre foncé; la liqueur se colore en rose.

Formiate de soude. — La liqueur se décolore à chaud sans qu'il se dépose de ruthénium métallique.

Ferrocyanure de potassium. — La liqueur se décolore également tout d'abord; mais elle devient bleue peu après.

Ferricyanure de potassium. — Coloration rouge-brun.

Sulfocyanure de potassium. — La liqueur prend au bout de quelque temps une coloration rouge. A chaud, on obtient un beau violet. Cette réaction est une des plus caractéristiques du ruthénium.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun noirâtre de sulfure, à peu près insoluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium. — Précipité tardif, et avec l'aide de la chaleur de sesqui-iodure noir de ruthénium.

Zinc. — Le zinc colore d'abord la dissolution en bleu d'azur; ensuite il se précipite du ruthénium et la liqueur se décolore.

Chlorures de potassium et d'ammonium. — Précipités cristallins bruns, à reflets violets, de chlorures doubles, si les solutions sont concentrées.

DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL.

En terminant cette monographie des principaux métaux, nous croyons devoir indiquer d'une manière sommaire la marche à suivre pour déterminer la base d'un sel.

Pour cette détermination, on utilise les propriétés des sulfures métalliques que l'on peut diviser en quatre groupes distincts, comprenant : 1° les sulfures pouvant jouer le rôle de sulfacides et par suite qui sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, mais insolubles dans l'eau et les acides étendus; 2° les sulfures non acides, insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les acides étendus; 3° les sulfures solubles dans les acides étendus; 4° les sulfures solubles dans l'eau.

On reconnaît facilement qu'un métal donne un sulfure appartenant à l'un de ces groupes, en procédant de la manière suivante :

On acidule la liqueur primitive et on y verse de l'acide sulfhydrique.

Il y a un précipité. Le précipité est lavé, puis traité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il n'y a pas de précipité. On traite la liqueur primitive neutralisée par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il se dissout..... 1^{er} groupe.

Il ne se dissout pas. 2^e groupe.

Il y a précipité (1). 3^e groupe.

Il n'y a pas de précipité..... 4^e groupe.

Remarques. — Pour aciduler la liqueur au commencement de l'expérience, on choisit l'acide chlorhydrique qui a l'avantage de précipiter immédiatement les sels d'argent, de protoxyde de mercure et même ceux de plomb. Ces trois précipités sont blancs, mais ils sont faciles à distinguer aux caractères suivants : si le précipité est soluble surtout à chaud dans une grande quantité d'eau, c'est un sel de *plomb*; s'il est insoluble, on le traite par l'ammoniaque qui le dissout si c'est un sel d'*argent*, et le noircit sans le dissoudre si c'est un sel de *protoxyde de mercure*.

Cependant, l'acide chlorhydrique ne produisant pas de précipité dans les dissolutions étendues des sels de plomb, ces sels peuvent échapper à ce premier essai, mais on les reconnaîtra ultérieurement en suivant la marche indiquée.

Lorsque dans la liqueur acidulée, on verse de l'acide sulfhydrique comme il a été dit plus haut, les sels de sesquioxyle de fer étant ramenés par l'hydrogène sulfuré à l'état de sels de protoxyde en même temps que du soufre est précipité, on obtiendra dans ce cas un dépôt blanchâtre mais qu'il est facile de distinguer des précipités de sulfures. D'ailleurs pour s'en assurer, il faudra essayer dans la liqueur primitive l'action des réactifs des sels de fer.

Les composés de l'arsenic donnent un précipité jaune de sulfure d'arsenic sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, on a placé ce métalloïde dans le premier groupe avec les métaux qui précipitent par ce réactif.

Lorsque l'on a constaté à quel groupe appartient le métal cherché, on achève sa détermination à l'aide des réactions indiquées dans les tableaux suivants, en ayant soin de vérifier la conclusion à laquelle on arrive à l'aide des caractères distinctifs que nous avons donnés des sels de chaque métal.

(1) Le sulfure d'aluminium ne se forme pas dans ces conditions; l'alumine est précipitée par l'ammoniaque du sulfhydrate et l'acide sulfhydrique se dégage.

Le sulfure est noir } La liqueur primitive donne avec le sulfate de protoxyde d'or métallique.....
 brun-marron } La liqueur primitive ne donne pas de précipité avec le sulfate de protoxyde de fer, mais elle donne un précipité jaune avec le sel ammoniac.....
 jaune ou orangé. On grille le } fixe.....
 sulfure dans un tube ouvert; } volatil. Le sulfure } ne se dissout pas.
 on obtient un oxyde..... } traité par AzH_3O, CO_2 } se dissout. La liqueur primitive traitée } jaune
 par AgO, AZO_2 } donne un précipité } rouge-brique.....

PREMIER GROUPE.

Le sulfure est noir } La liqueur primitive donne avec le sulfate de protoxyde d'or métallique.....
 brun-marron } La liqueur primitive ne donne pas de précipité avec le sulfate de protoxyde de fer, mais elle donne un précipité jaune avec le sel ammoniac.....
 jaune ou orangé. On grille le } fixe.....
 sulfure dans un tube ouvert; } volatil. Le sulfure } ne se dissout pas.
 on obtient un oxyde..... } traité par AzH_3O, CO_2 } se dissout. La liqueur primitive traitée } jaune
 par AgO, AZO_2 } donne un précipité } rouge-brique.....

DEUXIÈME GROUPE.

jaune..... } Précipité jaune.....
 noir. — La liqueur primitive est traitée par } blanc, soluble dans un excès de potasse.....
 la potasse..... } — } blanc, insoluble dans un excès de potasse.....
 — } — } bleuâtre.....

TROISIÈME GROUPE.

La liqueur primitive est traitée par la potasse..... } Précipité couleur de rouille.....
 — } vert d'herbe, de couleur stable, soluble dans un excès de potasse.....
 — } vertâtre, brunissant à l'air.....
 — } vert-pomme, de couleur stable.....
 — } bien-lavandé, devenant rose par un excès de potasse.....
 — } blanc, brunissant à l'air, insoluble dans un excès de potasse.....
 — } blanc..... } précipité blanc, insoluble dans un excès d'ammoniaque.....
 soluble dans un excès. La liqueur primitive est traitée par l'ammoniaque..... } précipité blanc, soluble dans un excès d'ammoniaque.....

QUATRIÈME GROUPE.

On traite la liqueur par NxO, CO_2 et on fait bouillir..... } Il y a un précipité; on le } pas de précipité.....
 — } redissout dans HCl, et on } précipité; on traite la liqueur } précipité immédiat.....
 — } ajoute AzH_3O, CO_2 } primitive par CaO, SO_3 } précipité non immédiat.....
 — } pas de précipité; on fait } il se dégage de l'ammoniaque..... } pas de précipité.....
 — } bouillir avec de la potasse. } par $P(Cl)_2$ } précipité jaune.....
 — } — } pas de précipité.....

el d'or.

Sel de platine.

Sel de protoxyde d'étain.

Sel de bioxyde d'étain.

Sel d'antimoine.

Arséniate.

Sel de cadmium.

Sel de bioxyde de mercure.

Sel de plomb.

Sel de bismuth.

Sel de cuivre.

Sel de sesquioxyle de fer.

Sel de sesquioxyle de chrome.

Sel de protoxyde de fer.

Sel de nickel.

Sel de cobalt.

Sel de manganèse.

Sel d'alumine.

Sel de zinc.

Sel de magnésie.

Sel de baryte.

Sel de strontiane.

Sel de chaux.

Sel ammoniacal.

Sel de potasse.

Sel de soude.