

~~~~~

### CHAPITRE IV.

#### *Produits résultans de la combinaison des corps combustibles employés comme réactifs.*

|                     |                                   |
|---------------------|-----------------------------------|
| EAU.                | CYANURE SULFURÉ DE POTASSIUM.     |
| AMMONIAQUE.         | FERRO-CYANURE ROUGE DE POTASSIUM. |
| CYANURE DE MERCURE. | PER-CHLORURE DE MERCURE.          |

EAU PURE.

L'eau purifiée par distillation (*l'eau distillée*) est employée, en Chimie, dans presque toutes les opérations. Elle peut être considérée comme l'agent général du chimiste. Elle sert à séparer les corps plus solubles de ceux qui le sont moins, ou qui ne le sont pas sensiblement; la plupart de ces séparations étant généralement connues, nous avons cru devoir nous borner à en citer quelques-unes. On doit, dans tous ces cas, faire usage de l'eau pure, afin qu'elle n'apporte, dans les corps que l'on traite, aucune substance étrangère, ce qui arriverait si l'on employait des eaux de rivière, de puits, de fontaine, ou même de l'eau distillée impure, qui pourrait contenir des matières volatiles, de l'acide carbonique (1), de l'ammoniaque, etc.

(1) Il est assez difficile d'obtenir l'eau distillée exempte de tous corps étrangers, ainsi que nous le verrons au chapitre des préparations.

L'eau distillée, préparée avec soin, doit être employée exclusivement dans toutes les analyses, de même que pour tenir en solution la plupart des réactifs journallement usités dans les laboratoires de Chimie.

On s'en sert pour laver les sels par petites lotions successives; on les fait ensuite dissoudre à chaud; on filtre la solution, qui cristallise par refroidissement. On décante l'eau-mère, on lave, et l'on fait égoutter les cristaux; si la solution saline n'était pas susceptible de cristalliser en refroidissant, il faudrait obtenir le sel par évaporation, le faire égoutter et le laver de nouveau. Ces moyens très simples de purification donnent, dans beaucoup de cas, de bons résultats. On se sert aussi de lavages répétés, pour purifier la plupart des précipités insolubles que produisent divers réactifs dans une foule de dissolutions.

On s'en sert, 1°. pour séparer des sodes et des potasses brutes, l'alcali et les sels solubles qui sont unis aux matières terreuses; 2°. pour reconnaître si un sucre en poudre ou une cassonade sont mêlés de sucre de lait (qui est moins soluble que le sucre de betteraves, de cannes), ou de matières insolubles étrangères (sable, etc.); 3°. pour déterminer la quantité d'un sel soluble qui aurait été mêlé à des substances insolubles; 4°. pour séparer des matières insolubles les substances solubles qui auraient pu y être mêlées.

L'eau distillée s'emploie aussi, 1°. pour étendre les acides, rendre leur usage plus commode et obtenir

plus de précision, lorsqu'on veut connaître le pouvoir saturant de diverses substances (*alcalis*) qui se combinent avec eux; 2°. pour augmenter les volumes d'une multitude de solutions sans les altérer.

Elle s'emploie encore pour obtenir des solutions saturées d'un sel pur, et laver avec ces solutions des mélanges de différens sels. Par ce moyen, on dissout tous les sels étrangers à celui dont on veut reconnaître la proportion dans le mélange essayé.

Elle fait reconnaître le potassium et le sodium. Le premier de ces métaux, projeté sur ce liquide, y brûle avec flamme, en tournoyant à sa surface; le second décompose ce liquide sans qu'il y ait combustion (1). Les oxides de sodium et de potassium (la potasse et la soude) restent en dissolution et sont faciles à reconnaître: ils verdissent les couleurs bleues végétales, saturent les acides et forment des sels à base de soude ou de potasse, qui ont des caractères différens.

(1) M. Sérullas a expliqué ce phénomène par l'élevation de température, qui est plus grande pour le potassium et va jusqu'à la combustion, tandis que cela n'arrive pas avec le sodium; il a vu qu'on pouvait obtenir cette combustion à l'aide d'eau chargée de gomme. Les parcelles de métal, retenues par la densité de l'eau gommée, sont fixées sur un point, elles s'échauffent assez pour entrer en ignition, et le globule enflammé parcourt la surface du liquide, de la même manière que le potassium. Mis en contact avec un bain de mercure, le potassium se meut d'abord, puis acquiert plus tard un mouvement giratoire. Le sodium, jeté vivement sur un bain du même métal, est lancé avec violence hors de ce bain, en donnant lieu à une petite explosion accompagnée de chaleur et de lumière.

tères différens. Pour distinguer immédiatement ces deux oxides l'un de l'autre, on verse dans leur solution du muriate de platine: ce réactif forme avec l'oxide de potassium un sel double jaune, insoluble, qui se précipite, phénomène que ne présente pas la solution d'oxide de sodium. Il faut pour que cet effet ait lieu, même avec la *potasse*, que ces solutions ne soient pas trop étendues. Si les solutions étaient trop faibles, il faudrait les concentrer en les soumettant à l'action de la chaleur.

L'eau peut servir à séparer le gluten de l'amidon, et celui-ci de la matière sucrée. Pour cela, on réduit la farine de laquelle on veut isoler ces substances, en une pâte d'une assez forte consistance; on fait tomber sur cette pâte un petit filet d'eau distillée, on malaxe jusqu'à ce que l'eau n'entraîne plus de fécule amilacée; on le reconnaît à ce que l'eau qui a passé dessus coule limpide: la matière élastique et en quelque sorte membraneuse qui reste dans la main est le gluten; l'eau de lavage tient en suspension l'amidon qui se dépose; la matière sucrée reste en solution.

L'eau peut servir pour purifier l'éther qui contient de l'alcool, et même pour reconnaître approximativement dans quelles proportions on a mêlé ces deux substances. A cet effet, on met dans un tube gradué une quantité du liquide qu'on veut essayer; on prend note du volume, on agite ensuite cet éther avec une quantité donnée d'eau; après quelques ins-

tans de repos, on reconnaît si le volume de l'éther essayé a diminué, et de quelle quantité. Il faut avoir le soin de boucher le tube gradué, afin d'éviter l'évaporation d'une partie du liquide. Cette opération n'est pas d'une grande précision, mais elle peut donner des résultats approximatifs.

## AMMONIAQUE.

*Alcali volatil.*

La solution du gaz ammoniac dans l'eau (*l'ammoniaque liquide*) est employée pour reconnaître les diverses solutions métalliques, dans lesquelles elle détermine des précipités qui jouissent de propriétés plus ou moins caractéristiques. Ces précipités, presque tous formés d'oxides, sont blancs ou colorés; ils peuvent être distingués, d'après leur forme, en précipités *floconneux*, *gélatineux*, *pulvérulens* et *caillebottés*. Les précipitations obtenues à l'aide de l'alcali volatil ont été observées et étudiées par la plupart des chimistes; mais depuis peu MM. Édouard Laugier et A. de Kramer ont indiqué, dans des tableaux synoptiques, et la couleur et la forme de ces précipités (1).

Les précipités résultans de la réaction des solutions métalliques, sur l'ammoniaque, ont les caractères suivans :

(1) A Paris, chez Dondey-Dupré, rue de Richelieu, no 47 bis.

|                                |                 |                  |
|--------------------------------|-----------------|------------------|
| Solution                       |                 |                  |
| de zircone.....                | précipité blanc | floconneux.      |
| de manganèse.....              | <i>id.</i>      | <i>id.</i> (1)   |
| de protoxide de fer.....       | <i>id.</i>      | <i>id.</i> (2)   |
| de bismuth.....                | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de glucine.....                | <i>id.</i>      | gélatineux.      |
| d'alumine.....                 | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de zinc.....                   | <i>id.</i>      | <i>id.</i> (3)   |
| de protoxide de cérium.....    | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de deutoxide de cérium.....    | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| d'yttria.....                  | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de protoxide d'étain.....      | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de deutoxide d'étain.....      | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de titane.....                 | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| d'arsenic.....                 | <i>id.</i>      | pulvérulent (4). |
| de manganèse.....              | <i>id.</i>      | <i>id.</i> (5)   |
| de cadmium.....                | <i>id.</i>      | <i>id.</i> (6)   |
| de protoxide d'antimoine.....  | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de deutoxide de mercure.....   | <i>id.</i>      | <i>id.</i> (7)   |
| de deutoxide d'antimoine.....  | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de tellure.....                | <i>id.</i>      | caillebotté (8). |
| de plomb.....                  | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de peroxide de manganèse.....  | brun            | floconneux.      |
| de deutoxide de manganèse..... | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| d'osmium.....                  | <i>id.</i>      | <i>id.</i>       |
| de deutoxide de fer.....       | bleuâtre        | <i>id.</i>       |
| de tritoxide de fer.....       | brun-rougeât.   | <i>id.</i>       |

(1) Si la liqueur est neutre, la moitié de l'oxide est seulement précipitée; l'autre forme un sel double de manganèse et d'ammoniaque.

(2) Ce précipité passe au vert, puis au jaune-rougeâtre.

(3) Soluble dans un excès d'ammoniaque.

(4) Soluble dans un excès d'alcali.

(5) Si la liqueur est neutre, le précipité est partiel, et peut être nul si elle ne l'est pas.

(6) Ce précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque.

(7) Ce précipité est en partie soluble dans l'ammoniaque.

(8) Soluble dans un excès d'alcali.

## Solution

|                              |                                         |
|------------------------------|-----------------------------------------|
| de chrome.....               | précipité gris-verdâtre floconneux (1). |
| de cobalt.....               | verdâtre <i>id.</i> (2)                 |
| de protoxide d'urane.....    | gris-jaunâtre <i>id.</i>                |
| de nickel.....               | vert-bleuâtre <i>id.</i>                |
| d'irridium.....              | blanc-verdâtre gélatineux.              |
| de deutoxide de cuivre.....  | blanc-bleuâtre <i>id.</i>               |
| de protoxide de mercure..... | gris foncé pulvérulent.                 |
| de palladium.....            | orangé <i>id.</i>                       |
| de deutoxide d'urane.....    | jaune floconneux (3).                   |
| de platine.....              | <i>id.</i> pulvérulent (4).             |
| d'or.....                    | <i>id.</i> <i>id.</i>                   |

Les solutions de cuivre et de nickel, comme nous l'avons dit, donnent des précipités qui se redissolvent dans un excès d'ammoniaque, en fournissant des solutions bleues-violacées. La couleur de la solution de nickel est moins belle que celle de la solution de cuivre. On détermine cependant d'une manière plus précise auquel de ces deux métaux elle appartient, 1°. par une solution d'hydro-cyanate de potasse et de fer, qui précipite la solution de cuivre en brun-marron, tandis qu'elle précipite en vert la solution ammoniacale de nickel; 2°. par un barreau de zinc, qui précipite le cuivre à l'état métallique, tandis que la solution de nickel est précipitée sous la forme d'une poudre noire.

(1) Ce précipité est en partie soluble dans l'alcali volatil.

(2) Les oxides de cobalt, de cuivre, de nickel, de palladium, sont solubles dans l'ammoniaque en excès.

(3) Ce précipité retient de l'alcali qu'on ne peut séparer de l'oxide.

(4) Le précipité de platine et d'ammoniaque est soluble dans une grande quantité d'eau.

On se sert avec avantage de l'ammoniaque pour séparer le nickel du cobalt: le procédé consiste à dissoudre dans l'ammoniaque l'oxalate double de nickel et de cobalt, à abandonner cette solution à l'air; le nickel se précipite, tandis que le cobalt reste en dissolution. On conçoit qu'en calcinant l'oxalate séparé du nickel, on obtient l'oxide pur. Ce moyen de séparation, dû à M. Laugier, est de la plus grande exactitude; il peut être employé avec succès pour séparer les plus petites quantités de ces deux métaux. Depuis la publication de ce procédé, l'auteur s'est assuré que le cobalt de Thunaberg, dans lequel on n'avait pas trouvé de nickel jusqu'alors, en contient généralement des quantités appréciables.

L'ammoniaque, qui sert à faire reconnaître le zinc, qu'elle précipite, comme nous l'avons dit, fournit un moyen de séparer l'oxide de fer de l'oxide de ce métal, l'oxide de fer n'étant pas soluble, comme l'oxide de zinc, dans un excès d'ammoniaque; il faut, lorsqu'on opère cette séparation, que la solution de fer soit au maximum d'oxidation.

On peut employer l'ammoniaque pour reconnaître le chlorure d'argent hydraté, qu'elle dissout complètement, tandis que l'acide nitrique concentré ne le dissout pas.

On l'a recommandée, mal à propos, pour faire reconnaître les sels à base de magnésie, et apprécier la quantité de cet oxide tenu en solution, en se basant sur la propriété dont jouit ce réactif, de précipiter

la base à l'état d'oxide hydraté; mais cette précipitation n'est que partielle, l'ammoniaque formant des sels doubles (*ammoniaco-magnésiens*): on donne, avec raison, la préférence au carbonate de potasse.

L'ammoniaque est employée pour séparer le fer du manganèse; on agit de la manière suivante: on prend une solution hydro-chlorique de ces deux métaux, on y verse un léger excès d'ammoniaque, on filtre; le fer reste sur le filtre à l'état d'oxide, tandis que le manganèse passe en dissolution: on le sépare de la liqueur en l'évaporant à siccité, et faisant calciner le résidu. Cette dernière opération a pour but de volatiliser l'hydro-chlorate d'ammoniaque, de décomposer l'hydro-chlorate de manganèse, et d'obtenir en résidu l'oxide métallique (1).

L'*alcali volatil*, comme on l'a indiqué, précipite l'or de ses dissolutions; le précipité (*l'ammoniure d'or*) devient pulvérulent par la dessiccation; il est de couleur jaune-brunâtre; frappé sur un tas d'acier, il détone avec force; l'or est réduit, et si la percussion a été opérée sur un métal blanc (l'argent, par exemple), après la détonation, la surface de ce métal se trouve dorée.

On peut encore employer l'ammoniaque pour reconnaître le cuivre dans plusieurs substances livrées

(1) Ce procédé d'analyse ne donne pas des résultats très exacts; nous n'avons pas encore de moyen facile et économique pour séparer complètement le fer du manganèse.

au commerce, et qui peuvent contenir ce métal, d'après le mode de leur préparation suivi dans les fabriques.

Les produits suivans sont de ce nombre:

- Le suc de réglisse,
- L'acide sulfurique (1),
- Le sous-phosphate de soude,
- Le sous-borate de soude (borax),
- Le nitrate d'argent,
- Le proto-sulfate de fer,
- Le tartrate acidule de potasse,
- L'acide acétique,
- Le tamarin.

Il suffit de dissoudre celles de ces substances qui sont solubles dans l'eau, de filtrer les unes et les autres, et d'y ajouter quelques gouttes d'ammoniaque liquide. On verra paraître un précipité bleuâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque, et donnant lieu à une belle couleur bleue-violâtre.

On se sert de l'ammoniaque dans les laboratoires de Chimie et dans plusieurs fabriques, pour reconnaître la déperdition du gaz acide hydro-chlorique et

(1) Celui qui a été employé à la purification de l'argent peut être de nouveau livré au commerce, lorsqu'on l'a concentré une seconde fois; il peut être employé pour la fabrication de quelques produits chimiques, avec la petite quantité de cuivre qu'il contient. La présence de ce métal, qui, dans quelques cas, serait extrêmement nuisible, n'a aucun inconvénient dans une foule de circonstances.

du chlore au travers des luts des appareils. Il suffit d'approcher un tube trempé dans l'*alcali volatil* : on voit à l'instant un nuage blanc opaque se développer aux endroits où le gaz se dégage. On applique le même moyen à découvrir de petites quantités d'acide hydro-chlorique, que l'on a dégagé des hydro-chlorates contenus dans quelques mélanges, à l'aide de l'acide sulfurique; il vaut mieux agir par distillation, et recueillir l'eau acidulée, qu'on examine.

L'ammoniaque étendue est souvent très utile pour arrêter l'effet des taches d'acides sur diverses étoffes. Le sous-carbonate d'ammoniaque est préférable pour cet usage, par la raison que ce sel en excès n'a pas autant d'action sur certaines couleurs végétales, que l'on peut craindre d'altérer.

L'alcali volatil peut être employé pour séparer d'une substance insoluble dans ce produit, le sulfure d'arsenic qui s'y trouverait mêlé. C'est à l'aide de ce liquide que nous avons séparé de 125 grammes (4 onces) de sulfure d'antimoine, 8 gram. (2 gros) de sulfure d'arsenic. M. Braconnot s'est servi de ce moyen pour appliquer le sulfure d'arsenic à la teinture en jaune.

L'ammoniaque a été indiquée par M. Planche, pour distinguer le baume de copahu pur, de celui qui est altéré par l'huile de ricin. Voici le moyen indiqué par cet habile pharmacien.

On prend trois parties de baume de copahu et une partie d'ammoniaque, et l'on mêle exactement.

Si le mélange, dans lequel on observe d'abord quelques stries, s'éclaircit bientôt, c'est une preuve que le baume essayé est pur; si, au contraire, ce mélange, agité, blanchit, c'est un indice certain que le baume a été additionné d'huile de ricin.

M. Planche prévient que l'emploi de l'ammoniaque, comme réactif, pour constater la pureté du baume de copahu, exige quelques précautions dont l'omission pourrait induire en erreur. Ainsi on peut, par exemple, en hiver, faire l'essai dans une capsule et à l'air libre; en été, au contraire, ou seulement lorsque le thermomètre marque 10° au-dessus de 0°, le baume de copahu le plus pur blanchit avec l'ammoniaque, et l'opacité du mélange persiste, à plus forte raison, quand la température est plus élevée. Dans ces cas, le gaz ammoniac se dissipe promptement; il reste de l'eau très faiblement alcalisée, qui jouit de la propriété de former un mélange opaque avec le copahu pur, comme avec l'huile de ricin; on doit, lorsque la température est à 10°, faire le mélange dans un petit tube fermé.

L'ammoniaque a été employée par MM. Geiger et Reimann, pour découvrir l'arsenic dans le soufre. Selon ces chimistes, au moyen de l'ammoniaque caustique, on parvient à reconnaître 0,00061 d'arsenic dans le soufre. La manière d'opérer est la suivante. On fait digérer pendant quelque temps (huit jours) une certaine quantité de lait de soufre, de fleur de soufre ou de soufre ordinaire, réduit en pou-

dre très fine, avec l'ammoniaque liquide, en assez grande quantité pour que le soufre soit recouvert d'alcali; on filtre ensuite le liquide et on le traite par un excès d'acide hydro-chlorique. S'il se forme un précipité jaune, c'est un indice que le soufre contenait de l'arsenic; si l'on n'observe pas de précipitation, on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que quelques gouttes, puis on ajoute un peu d'ammoniaque et d'acide hydro-chlorique et ensuite de l'acide hydro-sulfurique. L'arsenic n'y serait-il qu'en quantité minime, qu'on obtiendrait dans ce cas un précipité jaune.

On emploie souvent, dans les laboratoires, l'ammoniaque étendue d'eau en diverses proportions. Comme il est utile de connaître les quantités équivalentes de ce réactif, que le poids spécifique du mélange peut indiquer, la table suivante, due à Humphry Davy, que la science vient de perdre, donne quelques-uns de ces rapports.

| Gaz ammoniac. | Eau.  | Poids spécifique. |
|---------------|-------|-------------------|
| 9,50          | 90,50 | 0,9692            |
| 9,60          | 90,40 | 0,9619            |
| 10,17         | 89,83 | 0,9597            |
| 10,82         | 89,18 | 0,9573            |
| 11,56         | 88,44 | 0,9545            |
| 12,40         | 87,60 | 0,9513            |
| 14,53         | 85,47 | 0,9435            |
| 15,88         | 84,12 | 0,9385            |
| 17,52         | 82,48 | 0,9326            |
| 19,54         | 80,46 | 0,9255            |
| 22,07         | 77,93 | 0,9166            |
| 25,37         | 74,63 | 0,9054            |
| 32,50         | 67,50 | 0,8750            |

L'ammoniaque sert à précipiter le phosphate de chaux dissous dans les acides. Ce sel se présente alors sous forme floconneuse; le précipité réuni, lavé et traité par l'acide sulfurique, se décompose en partie; on obtient des sulfates et phosphates acides de chaux, dont on peut séparer l'acide phosphorique.

## CYANURE DE MERCURE.

*Prussiate de mercure.*

Ce cyanure, dissous dans l'eau, est employé pour reconnaître le palladium en dissolution dans un liquide. Cet emploi est basé sur la propriété que possède ce corps, de fournir, avec l'oxide de palladium, un précipité jaune considéré comme formé d'acide hydro-cyanique et d'oxide de palladium. Cet hydro-cyanate, exposé à l'action de la chaleur, détone avec force.

Cette propriété de précipiter les sels de palladium a été appliquée par M. Wollaston, dans l'analyse du platine, et il s'est servi du cyanure de mercure pour séparer ce métal des autres métaux auxquels il se trouve mêlé dans le minerai de platine. Lorsqu'on opère la précipitation du platine par le cyanure, il faut avoir soin d'employer une solution presque neutre.