

palladium, *sulfure de palladium*, est composé de 80 parties de métal et de 20 de soufre; il est fusible à un très haut degré de température, sans le contact de l'air; il n'éprouve pas de décomposition. Le contraire a lieu si on le chauffe avec le contact de l'air, le soufre est converti en acide sulfureux et le métal est réduit.

Le précipité noir obtenu dans les solutions de platine, *sulfure de platine*, est formé de 75 de métal et de 25 de soufre; il s'altère très promptement à l'état humide et avec le contact de l'air, à la température ordinaire de l'atmosphère. Suivant MM. Proust et Berzélius, il donne naissance à de l'acide sulfurique, qui charbonne le papier sur lequel on l'a recueilli; chauffé à vase clos, à un degré de température très élevé, il éprouve un commencement de fusion; si on le chauffe avec le contact de l'air, il se décompose; il y a formation d'acide sulfureux qui se dégage, et l'on obtient du platine pour résidu. Ce métal se présente sous forme d'une mousse grisée, spongieuse, offrant quelques points métalliques.

Le précipité noir formé dans les solutions de plomb, *sulfure de plomb*, est brillant, insipide, moins fusible que le plomb, indécomposable au feu sans le contact de l'air, sans action sur le gaz oxygène à la température atmosphérique; chauffé légèrement, il absorbe ce gaz et donne naissance à un sulfate blanc, pesant, et à de l'acide sulfureux; exposé à une haute

température, avec le contact de l'air, il absorbe l'oxygène, donne de l'acide sulfureux, du sulfate de plomb et du plomb métallique.

Le précipité noir-gris formé dans la solution de tellure, *sulfure de tellure*, est sans action sur l'air et sur l'oxygène, à la température ordinaire; mais il absorbe ce gaz à l'aide de la chaleur.

Il en est de même des précipités formés dans les solutions métalliques d'urane et de titane.

Le précipité blanc que l'on obtient dans la solution de zinc, *hydro-sulfate de zinc*, chauffé sans le contact de l'air, se convertit en eau et en sulfure. Ce sulfure est solide, terne, insipide, moins fusible que le zinc, indécomposable à une haute température, sans le contact de l'air ou du gaz oxygène, inaltérable par ces deux fluides à la température de l'atmosphère, absorbant l'oxygène lorsqu'il est chauffé au rouge-brun, et laissant dégager du gaz acide sulfureux: le résidu est un mélange de sous-sulfate, de sulfate et d'oxide de zinc. A une température beaucoup plus élevée, il produit du gaz acide sulfureux et un oxide. Le sulfure de zinc est composé de 67 de zinc et de 33 de soufre.

Le précipité blanc formé dans la solution de zircon, *oxide de zirconium*, est blanc, pesant, inaltérable par l'action de la lumière ou de la chaleur, sans action sur l'air et le gaz oxygène. Cet oxide peut être distingué par le phénomène caractéristique suivant: lorsqu'on le chauffe à l'état d'oxide hydraté,

dans une petite capsule de verre, au moyen d'une lampe à l'alcool, il noircit et devient ensuite incandescent, comme s'il éprouvait une combustion. L'oxide de zirconium forme, avec un excès d'acide sulfurique, un sel astringent, incristallisable, susceptible de prendre une apparence gommeuse; lorsqu'on ajoute de l'eau distillée à ce sel, on obtient une liqueur qui est trouble, si elle ne contient pas un grand excès d'acide.

L'hydro-sulfate de potasse ou celui d'ammoniaque a été recommandé par Berthollet, pour séparer l'alumine des dissolutions dans lesquelles elle se trouve, avec la chaux, la magnésie et la baryte. On ne sait pas si ce moyen est très exact.

NITRATE D'ARGENT.

Le nitrate d'argent est un réactif très sensible et très usité pour faire reconnaître la présence de l'acide hydro-chlorique libre ou combiné, en solution dans l'eau. Cet acide, avec le nitrate d'argent, donne lieu à la formation d'un chlorure d'argent insoluble, qui est très sensible, lors même qu'il n'existe dans une dissolution qu'en proportion extrêmement faible. En effet, on peut démontrer par le nitrate d'argent une quantité d'acide hydro-chlorique moindre qu'un quatre-vingt-millième (ou que 0,0000125) (1).

(1) Kirvan a trouvé qu'une partie d'acide hydro-chlorique dissoute dans 108,333 parties d'eau, pouvait être décelée par le nitrate d'ar-

Pour s'assurer si une dissolution contient de l'acide hydro-chlorique ou des hydro-chlorates, et apprécier la quantité d'acide, on y verse quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent. S'il se forme un précipité blanc, floconneux, caillebotté, on continue par intervalle d'ajouter de très petites quantités de ce réactif, jusqu'à ce qu'une addition nouvelle cesse de produire aucune précipitation. On ajoute alors de l'acide nitrique en excès, afin de redissoudre les carbonates, phosphates ou sulfates qui pourraient se trouver dans le précipité. Si la liqueur éprouvée ne contenait que des acides carbonique, phosphorique ou sulfurique, ou quelques-unes de leurs combinaisons, on conçoit que le précipité étant formé par un ou plusieurs de ces acides, il se redissoudrait en totalité, ce qui n'a pas lieu pour le chlorure d'argent, insoluble. On est sûr que le précipité obtenu est bien du chlorure d'argent, s'il présente les caractères suivans : il est blanc, sans saveur; à l'état humide, il se dissout complètement dans l'ammoniaque, sans subir aucune altération; la dissolution ammoniacale, évaporée spontanément, donne des cristaux d'un jaune-brunâtre, qui sont du chlorure d'argent. Si le précipité à l'état humide est mis en contact avec l'air atmosphérique, il se colore en quelques heures et passe spontanément au violet; il est alors

gent. Berthollet fils a reconnu, à l'aide du même réactif, des quantités d'acide beaucoup plus petites.

difficilement soluble dans l'ammoniaque; une partie même ne s'y dissout plus et reste sous forme pulvérulente : c'est de l'argent métallique. On a remarqué qu'en devenant violet pendant son exposition à l'air, le chlorure d'argent développait une odeur de chlore, odeur qu'on pouvait rendre plus sensible en agitant la masse pour renouveler les surfaces. On a conclu de ce fait qu'il était passé à l'état de sous-chlorure, duquel l'ammoniaque peut séparer une certaine quantité d'argent métallique, en dissolvant seulement le chlorure ramené à ses proportions primitives (1).

Le chlorure d'argent, séché et fondu à un degré de température bien moins élevé que la chaleur rouge, donne une masse grisâtre, d'une consistance et d'un aspect semblables à de la corne, d'où lui est venu le nom d'*argent corné*, sous lequel on le connaissait autrefois. Chauffé fortement en cet état, dans un creuset, après avoir été préalablement mélangé avec un excès de potasse caustique (à peu près poids égal), il se décompose; le chlore s'unit à la potasse, et l'argent fondu se rassemble au fond du creuset en un culot. Le chlorure d'argent est composé, de chlore, 24,75, et d'argent, 75,25. Connaissant les proportions du chlorure, il est facile d'en conclure la quantité d'acide libre ou combiné qu'elles représentent.

(1) Selon Berthollet fils, le chlorure d'argent est soluble dans une dissolution concentrée et bouillante de presque tous les hydrochlorates; mais il suffit d'étendre d'eau ces solutions, pour que le chlorure reparaisse.

On sait en effet que 24,75 de chlore absorbent 0,712 d'hydrogène, et produisent 25,462 d'acide hydrochlorique, équivalant à 100 parties de chlorure d'argent. Ces résultats sont donnés immédiatement par l'échelle logarithmique des équivalens chimiques de Wollaston, et par celle que Brandt a construite récemment, d'après les dernières observations faites par plusieurs savans. (Voyez la description de cet instrument, dans le chapitre qui traite de l'application des réactifs à l'analyse.)

Quelques auteurs ont cru devoir recommander comme précaution utile, lorsqu'on veut reconnaître par ce réactif la quantité d'acide hydro-chlorique libre ou combiné, contenue dans un liquide, de s'assurer si la liqueur à examiner ne contient ni acide sulfurique ni sulfates; ils ont prescrit de séparer cet acide ou ses combinaisons par le nitrate de baryte; mais cette préparation est inutile, à moins que l'on ne veuille constater la quantité d'acide sulfurique. En effet, le sulfate d'argent est soluble dans une grande quantité d'eau, et bien plus soluble encore dans un excès d'acide nitrique: or, comme pour s'assurer si le précipité formé est du chlorure d'argent à l'état de pureté, ou un mélange de phosphate et de carbonate avec ce chlorure, on traite le précipité par l'acide nitrique, si du sulfate d'argent, précipité, avait échappé à l'action dissolvante de l'eau, il serait certainement dissous par l'acide nitrique en excès, et entraîné par les eaux de lavage.

Le nitrate d'argent précipite l'acide phosphorique de ses combinaisons avec les oxides métalliques alcalins; le précipité (*sous-phosphate d'argent*), est d'une belle couleur jaune clair; recueilli sur un filtre, séché et traité au chalumeau sur un charbon, il se décompose en donnant une odeur de phosphore, en laissant pour résidu un globule d'argent.

On peut aussi employer ce réactif pour reconnaître les carbonates et sous-carbonates alcalins; ces sels donnent avec lui un précipité blanc (*carbonate d'argent*), soluble, avec effervescence, dans un excès d'acide nitrique. Le précipité est décomposable, par l'action de la chaleur, en oxigène, en acide carbonique qui se dégagent, et en argent qui reste à l'état métallique.

On peut, à l'aide du nitrate d'argent, distinguer l'acide kinique des autres acides végétaux: cet acide ne trouble pas la solution de ce réactif, tandis que les autres forment avec ce sel des combinaisons insolubles qui se précipitent (1).

On emploie la solution aqueuse ou ammoniacale du nitrate d'argent pour découvrir des traces d'oxide d'arsenic dans un liquide. La présence de cette substance est indiquée par une belle couleur jaune qui se produit à l'instant du mélange; on se sert quelquefois, pour faire cet essai, d'un bâton de nitrate

(1) Les solutions de mercure et de plomb présentent les mêmes phénomènes.

d'argent fondu (*pierre infernale*), dont on trempe un des bouts dans le liquide. S'il y existe de l'arsenic, on voit se former à la surface une nuance d'un beau jaune qui enveloppe le nitrate d'argent. Si l'on soupçonne que l'arsenic peut être renfermé dans quelques corps solides, il faut obtenir cet oxide en dissolution à l'aide de l'eau bouillante. Pour rendre l'effet plus sensible, il sera bien de saturer le liquide par du sous-carbonate de soude. Ce moyen peut indiquer la présence de l'arsenic, sans la démontrer rigoureusement; en effet, on observe des phénomènes semblables avec l'acide phosphorique et les phosphates. Ce précipité, séparé du liquide et exposé à l'action de la chaleur, développe des vapeurs arsenicales qu'on reconnaît à leur odeur alliagée. Il est, selon nous, de rigueur que le métal soit obtenu isolé et en assez grande quantité pour être reconnu à l'aide d'essais chimiques, ce qu'on peut faire avec $\frac{1}{8}$ de grain, moins d'un centigramme.

Le nitrate d'argent est un réactif très sensible pour démontrer la présence de l'acide hydro-sulfurique, dissous dans l'eau ou existant dans un mélange gazeux; mais il faut, pour cela, que ce sel soit le moins acide possible. A cet effet, on expose à la surface du liquide, ou l'on plonge dans le gaz à essayer, un morceau de papier imprégné d'une solution de nitrate d'argent; ce papier est noirci à l'instant par les plus petites quantités d'acide hydro-sulfurique avec lesquelles il est mis en contact. Quelques gouttes de

solution de nitrate d'argent, versées dans un liquide qui contient de l'acide hydro-sulfurique, y produisent immédiatement un précipité noir, *sulfure d'argent*, que l'on peut reconnaître par l'action de la chaleur, et dont le poids sert à indiquer la quantité d'acide hydro-sulfurique, par la proportion de soufre qu'il contient.

Le nitrate d'argent peut être employé, 1°. pour faire reconnaître la présence de l'acide arsenique et les arseniates, avec lesquels il donne un précipité. Ce précipité, *l'arsenate d'argent*, est d'une belle couleur rouge-brun; il est soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Soumis à l'action de la chaleur, dans un tube de verre, il se fond sans se décomposer. Chauffé sur des charbons, ou avec du charbon, il y a décomposition, le métal est réduit, et l'on obtient, ou de l'acide arsenieux, ou de l'arsenic métallique.

2°. Pour faire reconnaître les arsenites, avec lesquels il donne un précipité jaune, *l'arsenite d'argent*, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque, lorsqu'il est humide. Ce précipité, exposé à l'air, brunit un peu; chauffé dans un tube de verre, il donne des vapeurs d'acide arsenieux. Par refroidissement, ces vapeurs se condensent sur les parois du tube, et elles donnent des cristaux octaédriques. Chauffé avec du charbon, on obtient de l'argent métallique et de l'arsenic; ce dernier se volatilise et l'on peut le recueillir.

3°. Pour faire reconnaître les borates solubles. Il précipite l'acide borique, et donne naissance à un précipité blanc floconneux. Ce précipité, délayé dans l'eau et traité par l'acide hydro-chlorique, donne un précipité de chlorure d'argent qui est insoluble, et une solution d'acide borique qui cristallise lorsqu'elle est convenablement concentrée.

4°. Pour faire reconnaître l'acide hydriodique ou les hydriodates. Il donne, avec les solutions contenant cet acide ou ces sels, un précipité d'un jaune-verdâtre. Ce précipité est soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans l'alcali volatil. Soumis à l'action de la chaleur, il se fond à une température au-dessous de la chaleur rouge, et il acquiert une couleur rougeâtre; chauffé avec la potasse, il est décomposé.

Le nitrate d'argent peut aussi être employé pour faire reconnaître les chromates. Versé dans la solution de ces sels, il y détermine la formation d'un précipité. Ce précipité est d'une couleur brune tirant sur le rouge : cette couleur varie selon que l'on a opéré à froid ou à chaud; ainsi elle est rouge-pourpre lorsqu'on opère à froid, d'un rouge-brunâtre lorsque les liquides sont mêlés à chaud, enfin rouge-carmin lorsque le chromate est avec excès d'acide. Le chromate d'argent est soluble dans un excès d'acide nitrique.

On peut, pour reconnaître sur quel chromate on a opéré, agir de la manière suivante. Lorsque la solution de chromate a été complètement décomposée

par le nitrate d'argent, on filtre et l'on fait évaporer la liqueur filtrée; on fait cristalliser le sel qu'elle contient: si le chromate employé est du chromate de potasse, on obtient du nitrate de potasse; si l'on agit sur des chromates de soude ou d'ammoniaque, on obtient du nitrate de soude ou d'ammoniaque.

Le nitrate d'argent a été indiqué par M. Orfila, comme un excellent réactif pour faire reconnaître la présence de l'acide hydro-cyanique et déterminer les quantités de cet acide en solution dans un liquide. Ce réactif, versé dans les solutions de cet acide, même très étendues, détermine un précipité de cyanure d'argent; ce précipité est caillebotté, lourd, insoluble dans l'eau, insoluble ou peu soluble dans l'acide nitrique à la température ordinaire, soluble dans cet acide porté à l'ébullition, soluble dans l'ammoniaque. Exposé à l'air, ce précipité a peu de tendance à se colorer en violet; soumis à l'action de la chaleur avec le contact de l'air, il se décompose en fournissant de l'argent métallique et du cyanogène qui se dégage.

Les modes d'opérer indiqués par M. Orfila, pour convertir l'acide hydro-cyanique en cyanure d'argent et apprécier la quantité de cet acide, sont les suivans:

1°. Si l'on a une liqueur incolore qui contienne de l'acide hydro-cyanique, on la précipite par le nitrate d'argent en excès, on recueille le cyanure produit sur un filtre pesé; on lave et l'on fait sécher. Lorsqu'on a obtenu le poids du cyanure, on en déduit celui du cyanogène qu'il contient, et de l'acide hy-

dro-cyanique que ce cyanogène peut former en s'unissant à l'hydrogène, en se basant sur les proportions du cyanure d'argent, qui ont été établies comme il suit:

cyanogène. 1 atome	32,900	}	ou pour 100	19,576,
argent..... 1 atome	135,160			80,424,

et sur celles de l'acide hydro-cyanique, qui est formé de.... 96,34 de cyanogène,
et de..... 3,66 d'hydrogène.

2°. Si l'on a à traiter un sirop hydro-cyanique (1), on l'étend d'eau, on y verse un excès de nitrate d'argent. Ces deux produits, en contact, sont décomposés; l'hydrogène de l'acide hydro-cyanique se porte sur l'oxygène du nitrate, pour former de l'eau; le cyanogène, mis à nu, se combine à l'argent et forme du cyanure d'argent qui se précipite: on recueille le précipité, on le lave avec de l'eau distillée, et on le fait sécher pour en prendre le poids, qui indique celui du cyanogène, puis, par le calcul, celui de l'acide hydro-cyanique.

3°. Si le liquide contient des carbonates, des hydro-chlorates, des phosphates, on agit de la manière suivante. On verse dans le liquide du nitrate d'argent

(1) M. Orfila a reconnu que les sirops de sucre, de gomme, de guimauve, ne sont pas précipités par la solution de nitrate d'argent.

en excès, qui décompose ces sels, et donne tout-à-la-fois un précipité formé de cyanure, de phosphore, de carbonate et de phosphate d'argent; on recueille le précipité, on le traite à froid par l'acide nitrique étendu, qui dissout le carbonate et le phosphate d'argent, et qui laisse pour résidu un mélange de chlorure et de cyanure d'argent; on traite ce mélange par l'acide nitrique pur concentré, en ayant soin de faire bouillir pendant une demi-heure. Par ce traitement, le cyanure d'argent est dissous et transformé en nitrate d'argent, tandis que le chlorure n'est pas dissous; on lave le chlorure, on le dessèche et on le pèse pour en déterminer la proportion. Pour apprécier la quantité de cyanure qui a été décomposé, on verse dans le nitrate d'argent résultant de la décomposition du cyanure d'argent, la quantité d'acide hydro-cyanique nécessaire pour faire passer le métal à l'état de cyanure; on sépare ce produit du liquide, on le lave et on le fait sécher pour en prendre le poids.

M. Orfila dit qu'on peut aussi obtenir du cyanure d'argent, en versant du nitrate d'argent dans une liqueur qui contiendrait un cyanure soluble ou un hydro-cyanate; mais il propose, pour s'assurer si la liqueur contient de l'acide hydro-cyanique libre, de distiller une partie de la liqueur à essayer: le liquide qui passe à la distillation contient l'acide hydro-cyanique, qui se condense dans le récipient avec de la vapeur d'eau, tandis que les cyanures et les

hydro-cyanates fixes, à la température de l'ébullition, resteront dans la cornue.

Cependant, d'après M. Orfila, lorsqu'on opère la volatilisation de l'acide, on en perd une partie et l'on obtient des résultats moins exacts. Il serait peut-être convenable, pour obvier à ces inconvéniens, 1°. de diviser le liquide à essayer en deux parties, de précipiter l'une par le nitrate d'argent, pour obtenir d'abord, par précipitation, tout le cyanure, afin d'en prendre le poids; 2°. de soumettre l'autre partie du liquide à la distillation, pour séparer l'acide hydro-cyanique libre, acide qu'on convertirait ensuite en cyanure, dont on déterminerait le poids; 3°. de précipiter le résidu de la distillation, à prendre le poids du précipité, lavé et séché, afin d'examiner ensuite si les deux sommes réunies forment le total du poids du précipité de cyanure obtenu dans la première opération, afin de rectifier l'erreur qui pouvait dépendre de la perte d'une partie de l'acide.

NITRATE D'ARGENT AMMONIACAL.

Déjà nous avons dit un mot de l'emploi de ce sel, dans l'article précédent; nous croyons devoir nous étendre davantage sur son usage, dont on peut tirer un bon parti pour reconnaître la présence de très petites quantités d'acide arsenieux, qu'on ne pourrait reconnaître à l'aide du nitrate d'argent. Nous nous sommes servis avec succès, MM. Laugier, Pel-