Wurtz, Frédéric. - **Cours de l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg, rédigés par F. Wurtz. Tome II. Cours d'analyse chimique**

1868-1869.
Cote : Bibliothèque de pharmacie ms 47


©BIUP
MS.
47
COURS
D'ANALYSE
CHIMIQUE

Cours d'Analyse chimique professé
à l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg
en 1868-1869 et rédigé par
M. F. Würtz préparateur du cours.

Offert à la bibliothèque de l'École de
pharmacie de Paris
le 7 janvier 1869 Frédéric Würtz

Préparation de FeS.

HS ou AgH^4S, HS

Voici d'abord le réactif qui se présentait naturellement les premiers à nos yeux, ce sont HS ou $\frac{Ag H^4 S^2}{H}$. En effet ces réactions que présentent les dissolutions des différents métaux avec ces réactifs qui ont basé la division des métaux en groupes analytiquement parlant:

HS <u>Préparation de l'hydrogène sulfuré.</u>

On peut préparer ce corps en traitant du sulfure de fer ou du sulfure d'antimoine qu'on traite par un acide étendu HCl ou SO^4H, il y a formation de chlorure ou de sulfate de fer ou d'antimoine et dégagement de gaz HS qu'on recueille à l'état de dissolution dans leau distillée qui en dissout environ 3 fois son volume à la temp.ture ord.

1° Par SbS^3. Le sulfure d'antimoine est un produit naturel qui se trouve mélangé de sulfure d'arsenic, mais peut sans inconvénient servir à la prép.tion du réactif HS. On le traite généralement pulvérisé par HCl dans un ballon chauffé au feu de charbons. Le ballon

est muni d'un tube de sureté en S par lequel à l'aide d'un petit entonnoir on fait arriver HS par petites portions sur le sulfure. Il communique avec un appareil de Wolf composé de 2 flacons laveurs et d'un flacon récipient. Les flacons laveurs ont pour but de retenir l'acide chlorhydr. qui pourrait passer à la distillation, mais surtout le chlorure d'antimoine Sb^2Cl^3 qui se forme par action de HCl sur Sb^2S^3 dont une partie passe vers la fin de l'opération alors qu'on est obligé d'élever la température dans le flacon laveur, on reconnaît sa présence au ppté rouge qui se forme dans le premier flacon laveur par suite de la réaction de HS sur Sb^2Cl^3 dans une solution renfermée de gaz HS; ce ppté n'est autre chose que du Sb^2S^3 régénéré. Le second flacon laveur est un flacon de précaution et doit servir à retenir les traces de Sb^2Cl^3 qui pourraient échapper au premier.

Réaction de HS sur $\left.\begin{matrix}Sb^2\\S^3\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Sb'''\\Sb'''\end{matrix}\right\}S^6 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Cl^6 = \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 + \left.\begin{matrix}Sb'''\\Sb'''\end{matrix}\right\}Cl^6$

Le ppté rouge qui se forme dans le flacon laveur apparaît aussi dans le ballon même où se fait la réaction à la fin de l'opération, par suite de l'élévation de la température. En effet le ballon est rempli de gaz HS qui en présence de vapeurs de Sb^2Cl^3 détermine une double décomposition, exactement inverse de celle qui a donné lieu à l'hydrog. sulfuré.

$Sb^2Cl^3 + H^3S^3 = Sb^2S^3 + 3HCl$

Ce ppté rouge est du Sb^2S^3 anhydre, en présence de l'eau il se forme non plus un ppté rouge, mais bien un ppté jaune d'orangé sulfuré

1.° Par le Sulfure de fer. On prépare le sulfure en chauffant de la limaille de fer au rouge et y introduisant petit à petit des fragments de soufre. Le soufre entre en fusion, il y a dégagement de SO^3 bientôt toute la masse est en fusion, devient fluide et la combin. s'effectue. Par refroidissement on obtient un sulfure gris noirâtre à reflets métalliques très propre à la préparation de H^2S. Dans cette prép.n il faut avoir soin de chauffer à une temp.e assez élevée sans quoi le soufre n'attaquerait pas le fer d'une manière intime et le sulfure ainsi obtenu renfermerait du fer non sulfuré. On fer ainsi incomp.t sulfuré traité par un acide dégagera outre H^2S une quantité d'H proportionnelle au poids du fer métallique qu'il contient. Il faut aussi éviter d'ajouter un excès de soufre, on donnerait lieu à la formation d'un polysulfure qui serait fort désavantageux pour la préparation de H^2S. En effet $FeS + S^2 + HCl = FeCl^2 + S^2 + H^2S$. Le soufre en excès est perdu, il vient se déposer sur le sulfure non attaqué et gêne beaucoup, pour ne pas dire entrave l'attaqu.t Pastorel de Lille essaie de la perte de FeS.

Combin. du soufre et du fer. $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}S^{+2} + S^2 = \left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}S^2$ (type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$)

Réaction de HCl sur FeS $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Cl^2 = \left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}Cl^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2$

Gerhard.t donne une méthode plus expéditive et qui permet de préparer le sulfure dans le ballon même qu'on veut employer pour dégager H^2S. Il mélange intimement partie de soufre avec partie de fer en poudre fine, il introduit le mélange dans un ballon, humecte d'une petite quantité d'eau et chauffe à la flamme d'une lampe à alcool jusqu'à ce qu'il commence à noircir, la masse s'échauffe incandescent et peut même devenir incandescente, il y a dégag.t de vapeur d'eau qui préserve le fer de l'action de l'O^2 en chassant tout l'air du ballon. Il suffit de mettre

un bouchon portant 2 tubes, l'un pour faire arriver l'acide, l'autre pour relier le ballon au reste de l'appareil.

Enfin on peut se servir du bisulfure ou sulfure naturel ou pyrite.

La décomposition du FeS par un acide est très facile et se fait à une bonne température; aussi dans les analyses où l'on ne recherche que des traces de substance minérale on fait bien de dégager HS directement dans la solution après l'avoir fait traverser un flacon lavoir, et cela vu surtout que la solution très faible ne comporte pas une nouvelle addition de liquide qui la diluerait encore davantage.

Solution de HS dans l'eau. Pour reconnaître si la solution est ou non saturée on bouche le flacon avec le doigt et on agite vivement, si en ôtant le doigt on sent une pression du dedans en dehors, la liqueur est saturée, si au contraire la pression est du dehors au dedans, il faut continuer l'arrivée du gaz HS. La solution de HS dans l'eau est loin d'être inaltérable, en effet HS gazeux de la part de l'air lui une combustion lente mais continue dont le produit est de l'eau et un dépôt de soufre $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 + O^2 = S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Préparation du Sulfhydrate d'Ammoniaque AzH^4S.

On prépare ce réactif en saturant de l'ammoniaque pâle du gaz HS qu'on y fait arriver jusqu'à refus. L'ammoniaque en se saturant prend une couleur jaune assez foncée dont l'intensité augmente de plus en plus au contact de l'excès de HS. En effet le liquide obtenu n'est autre chose qu'un sulfhydrate de sulfure ammoniaque $\left.\begin{matrix}AzH^4S\\HS\end{matrix}\right\}$

7

Le Sulfure d'Ammoniaque peut être
reformé.

Un excès d'AmO: ucomainelle avec un sel de
Magnésie $\left.\begin{matrix}AmS\\AmO\end{matrix}\right\} + SO^3MgO = AmS + SO^3AmO + MgO$ qui se ppte

Etre polysulfure alors il forme un ppté de Soufre
par addition d'acide $AmS^x + HCl = HS + AmCl + S^{x-1}$

Etre sulfhydrate de sulfure dans ce cas on combine
HS en ajoutant un sel de manganèse

$AmS.HS + SO^3MnO = SO^3AmO + MnS + HS$ ucomainelle
à froid.

par exposition à l'air HS éprouvera la même décomposition qu'il a éprouvé lorsque à l'état libre, formation d'eau et dépôt de soufre, mais le soufre se dissout dans le sulfure ammonique pour former un polysulfure, de là coloration jaune foncé. Pour prouver qu'un sulfhydrate d'ammoniaque contient du polysulfure ammonique après longue exposition à l'air, on traite la dissolution par un acide il y a polysulfure il y a aussi dépôt de soufre et dégagt. de HS.

$Hy H^4 S^2 + HCl = Hy H^4 Cl + HS + S$. Si le sulfhydrate est pur il y a aussi dégagement de HS. En effet $Hy \frac{H^4}{H} \} S^2 + \frac{H}{Cl} \} = Hy \frac{H^4}{Cl} \} + \frac{H}{H} \} S^2$.

La dissolution de gaz $Hy H^3$ dans l'eau est un hydrate d'oxyde d'ammonium $Hy \frac{H^4}{H} \} O^2$. C'est entre ce corps et $\frac{H}{H} \} S^2$ qui a lieu la double décomposition que voici $Hy \frac{H^4}{H} \} O^2 + \frac{H}{H} \} S^2 = Hy \frac{H^4}{H} \} S^2 + \frac{H}{H} \} O^2$.

Un sulfure ammonique pur ne renferme pas de sel fixe et se volatilise sans résidu quand on chauffe la dissolution sur une lame de platine. Il ne doit pas non plus contenir d'ammoniaque incomplètt. sulfhydraté, ce qui arrive quand la saturation de l'ammoniaque n'est pas complète. On reconnaît qu'un sulfure ammonique contient de l'ammoniaque libre et donne un précipité (hydrate de magnésie) avec les sels de magnésie. En effet l'ammoniaque incomplètt. saturée par HS peut être considérée comme un mélange d'un certain nombre de fois $Hy \frac{H^4}{H} \} S^2$ plus une fois $Hy \frac{H^4}{H} \} O^2$ lorsque l'on agit sur le sel soluble de magnésie et le précipité à l'état de $\frac{Mg}{H} \} O^2$. Car $Hy \frac{H^4}{H} \} S^2$ pur ne donne pas trace de précipité avec les sels de magnésie, le sulfure magnésien étant soluble.

On peut encore obtenir le sulfure ammonique en chauffant ensemble de la chaux du $Az H^4 Cl$ et du soufre. La chaux et le soufre forment ensemble de l'hypo~~sulfite~~ de chaux et du sulfure calcique.

$$3(CaO.HO) + S^8 = 2(CaS^3) + S^2O^2CaO + 3HO.$$

Le sulfure calcique réagissant ensuite sur $Az H^4 Cl$, il y a formation de $CaCl$ et de $Az H^4 S^3$ qui distille. On voit donc qu'en obtenant ce procédé un sulfure ammonique contenant un grand excès de soufre et qui par suite donnera une coloration jaune. Il faut le faire par dissolution dans l'eau. $Az H^4 Cl + CaS^3 = Az H^4 S^3 + CaCl$.

Réactions de HS

1°. L'hydrogène sulfuré peut contracter des combinaisons métalliques à l'état de sulfures. Les sels solubles de cuivre par exemple donnent une pyrite noire.

$SO^3CuO + HS = HO.SO^3 + CuS$. $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\Cu^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ et la liqueur $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2$ $\left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}S^2$ devient acide.

De même pour les sels d'antimoine, pyrite de sulfure rouge et production de liqueur acide $Sb^2Cl^3 + H^3S^3 = Sb^2S^3 + H^3Cl^3$. $\left.\begin{matrix}Sb^2\\Sb^2\end{matrix}\right\}Cl^6 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Cl^6 + \left.\begin{matrix}Sb^2\\Sb^2\end{matrix}\right\}S^6$.

2. Il ne donne pas de pyrite avec d'autres métaux que les sels de fer, de zinc.

3. Avec les sels ferriques il donne un pyrite de soufre, le sel ferrique est réduit à l'état de sel ferreux et la liqueur devient acide.

$Fe^2O^3 3SO^3 + HS = Fe^2O^2 2SO^3 + SO^3HO + S$.

Le dépôt de soufre sera reconnaître la présence de sel ferrique dans une solution de sel ferreux.

Mais il n'en est pas de même pour tous les sels se rapportant à la

11

12

formule générale $Al^2O^3, 3SO^3$. Ainsi les sels d'alumine, de sesquioxyde de chrome ne donnent pas de dépôt de soufre avec H^2S, les oxydes de chrome et d'alumine n'étant pas réductibles à un degré d'oxydation inférieur, H^2S ne peut agir comme réducteur. Pour ce qui est de l'équation rationnelle de la réaction de H^2S sur $Fe^2O^3, 3SO^3$ un mot d'abord sur l'atomicité du fer. Voici comment raisonne M. Berthelot à ce sujet. Le fer dans la pyrite FeS^2 peut être considéré comme tétratomique, S^2 remplaçant $4H$, et si dans l'oxyde ferreux FeO il ne paraît que diatomique, c'est que ses affinités ne sont satisfaites qu'à demi, autrement dit 1 de O ne saturerait pas 2 de Fe dans l'oxyde ferreux et pourquoi fait saturation, un second O serait nécessaire. La tétratomicité du ferrosum étant admise, on peut considérer l'atome ferricum comme résultant de la soudure de 2 atomes ferrosum, atomes qui en se soudant ont échangé une affinité. 2 atomes tétratomiques de ferrosum ont donc par leur soudure perdu 2 affinités, reste 6 affinités à satisfaire, le ferricum est donc hexatomique et on le nomme Fe^{VI}, tandis que les 2 atomes de fer restent tétradés ils conservent leur puissance de combinaison = 4 unités. Ils la conservent dans tous les composés ferriques et lorsqu'ils se séparent de nouveau la combin. ferrique est détruite par cela même. $3\,\overset{Fe^{VI}}{S^2O^{12}}\}O^{12} + \overset{H}{H}\}S^2 = 2\,\overset{2Fe^{IV}}{S^2O^6}\}O^8 + S^2 + \overset{H^2}{S^2O^4}\}O^4$

Réactions du Sulfure ammonique.

1°. $\left.\begin{matrix}Ag\,H^4\\H\end{matrix}\right\}S^2$ opère les mêmes dissolutions ou bien que HS

2. Agit de plus certaines dissolutions qui ne sont pas opérées par HS, les sels ferreux, les sels de zinc $ZnO,SO^3+\left.\begin{matrix}Ag\,H^4\\H\end{matrix}\right\}S^2=Ag\,H^4O.SO^3+\left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}S^2=ZnS+HS$

ou $\left.\begin{matrix}Zn^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4+\left.\begin{matrix}2\,Ag\,H^4\\H^2\end{matrix}\right\}S^4=\left.\begin{matrix}2\,Ag\,H^4\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4+\left.\begin{matrix}2\,Zn\\2\,H\end{matrix}\right\}S^4$

Les sels ferriques donnent un précipité de sulfure ferreux avec dégagement de soufre

$3SO^3,Fe^2O^3+3\left(\left.\begin{matrix}Ag\,H^4\\H\end{matrix}\right\}S^2\right)$ ou $3(Ag\,H^4S.HS)=3HS+3(SO^3Ag\,H^4O)+Fe^2S^2+S$.

3 Parmi les dissolutions que précipite $\left.\begin{matrix}Ag\,H^4\\H\end{matrix}\right\}S^2$ de même que HS, il en est dont le précipité dissout dans un excès de $Ag\,H^4S$, dans lequel il y reste insoluble parmi celles dans lesquelles le précipité se redissout, nous citerons les solutions d'antimoine $Sb^2Cl^3+3(Ag\,H^4S)=Sb^2S^3+3\,Ag\,H^4Cl$ le quel $Sb^2S^3+3\,Ag\,H^4S=$
$=Sb^2S_3,3\,Ag\,H^4S$ sulfantimoniate d'ammoniaque ou bien

$$\left.\begin{matrix}Sb^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}3\,Ag\,H^4\\3\,Ag\,H^4\end{matrix}\right\}S^6\left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}Sb^2\\Sb^2\end{matrix}\right\}S^6+\left.\begin{matrix}(Ag\,H^4)^3\\(Ag\,H^4)^3\end{matrix}\right\}S^6=\left(\left.\begin{matrix}Sb^2\\3\,Ag\,H^4\end{matrix}\right\}S^6\right)^2$$
$$\left.\begin{matrix}Sb^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}\qquad\qquad+2\left(\left.\begin{matrix}(Ag\,H^4)^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}\right)$$

avec le sulfhydrate de sulfure ammonique la réaction devient

$\left.\begin{matrix}Sb^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}3\,Ag\,H^4\\H^3\end{matrix}\right\}S^6=\left.\begin{matrix}Sb^2\\H^3\end{matrix}\right\}S^6$ ou $(3HS+Sb^2S^3)+\left.\begin{matrix}3\,Ag\,H^4\\Cl^3\end{matrix}\right\}$

ou $\left.\begin{matrix}Sb^2\\H^3\end{matrix}\right\}S^6+\left.\begin{matrix}3\,Ag\,H^4\\H^3\end{matrix}\right\}S^6=\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^6+\left.\begin{matrix}3\,Ag\,H^4\\Sb^2\end{matrix}\right\}S^6$

Le Sulfure est des dissolutions que HS ne précipite pas, mais dont le métal avec précipité l'état d'hydrate par $Ag\,H^4S$, ou métal se trouvant dans un condition oxito-réductrice de sulfures. 2. Sels d'Alumine.

$Al^2O^3,3SO^3+6HO+3Ag\,H^4S.HS=3HS+3HS+3(Ag\,H^4O.SO^3)+Al^2O^3,3HO$.

$$\left.\begin{matrix}Al^2\\3SO^3\end{matrix}\right\}O^6\left.\begin{matrix}\\\\\\\\\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}Al^2\\3SO^3\end{matrix}\right\}O^6\left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}Al^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$$
$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6\qquad\qquad\left.\begin{matrix}H^3\\3\,Ag\,H^4\end{matrix}\right\}O^6\qquad\qquad\left.\begin{matrix}3SO^3\\3\,Ag\,H^4\end{matrix}\right\}O^6,$$
$$\left.\begin{matrix}3\,Ag\,H^4\\H^3\end{matrix}\right\}S^6\qquad\qquad\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^6$$

Le sulfure de mercure peut être soluble par addit. de KO.
Le HgS est insol. dans NO^5 et cependant il y a dégagt. de NO^4
car il y a transformation à la faveur d'un sulfure mercureux.

$NO^5 Hg^2O + SH = SHg^2 + SHg + Hg$ qui donne
du nitrate mercureux

Le sulfure stannux ~~pourtant~~ avec HS, SnS ppte brun
$Cl\,Sn + HS = SnS$ qui avec AmS peut se dissoudre
à la longue, et si on y ajoute 1 acide = 1 ppte
de couleur jaune, car il y a du $S + SnS^2$

$AmS^x + Sn = AmS^2 . SnS^2 + HCl = AmCl$
SH
SnS^2
S

Le sulfate de Zn $+ S\,AmO = ZnS + SO^3AmO$
$SO^3\,Al^2O^3 + S\,Am = SO^3AmO + SH + Al^2O^3$
Quand à 1 sol. ferrique on ajoute AmS = sel ferreux, mais
c'est S + fe S qui se ppte, et si AmS est pas en excès
fe S se dissout.

$3\,SO^3fe^2O^3 + 3\,AmS = SO^3AmO + fe^2S^3 + fe^2S^2 + S$
Il y a 1 sulfure, celui d'Uranium qui donne 1 oxysulfure (Peligot)
$3\,SO^3Ur^2O^3 + AmS = Ur^2O^2S + AmO.SO^3$

Le sulfure de Na ppte la Magnésie et la Chaux qui se décomposent.
$MgS + HO$.

On peut employer le carbonate d'Am O + Cal ses.
Il faut refroidir le flacon où se condense le gaz

D'après Frédéricq :

13	Cl Am	pr. empêcher l'encrassement avec le Cal Cl
7	SO^3 Am O	
20	Ca O HO	
16	HO	

Ammoniaque

Elle n'existe réactif non plus ni oxigène ou de protoxyde comme HS et $Ag H^4 S$ mais spécifique, il en est de même du carbonate ammoniaque.

Acide il ôte les sels de cuivre, on redissolvant le cuivre avec coloration bleue, quand on emploie un excès de réactif il ôte les sels de zinc, le ôte l'hydrate de zinc formé dans les sels de zinc est soluble dans un excès d'$Ag H^3$ (zincate d'ammoniaque) il ôte séparait par ébullition d'un acide, si toutefois on a soin de n'ajouter l'acide qu'avec précaution et goutte en goutte mais pour enlever l'excès d'ammoniaque, ou si on ajoute trop d'acide, réduire à son tour dissoudrait l'hydrate de zinc.

L'ammoniaque se prépare industriellement en portant les eaux de lavage dans lesquelles on a fait passer le gaz à éclairage. Dans les laboratoires on le prépare en décomposant à l'aide de la chaleur le chlorure ammonique par la chaux hydratée. Le gaz $Ag H^3$ vient se rendre dans un 1er flacon de Woulff contenant de l'eau de chaux pour décomposer le $Ag H^4 Cl$ qui peut passer à la distillation à un certain moment de la réaction.

$$CaO.HO + Ag H^4 Cl = CaCl + Ag H^4 O.$$

La chaux employée peut être plus ou moins carbonatée par son exposition à l'air, dans la réaction $CO^2 CaO$ réagit sur $Ag H^4 Cl$ et donne lieu à de $CO^2 Ag H^4 O$ qui passe à la distillation en même temps que $Ag H^4 O$. ce $CO^2 Ag H^4 O$ est également décomposé par l'eau de chaux avec dégagement de $Ag H^4 O$ et précipitation de $CO^2 CaO$. L'ammoniaque vient se dissoudre dans une série de flacons de Woulff qu'on refroidit continuellement en changeant de vase quand

l'ammoniaque se dégage abondamment par le dernier flacon. Les derniers flacons qui ne sont pas saturés sont alors mis à la place de ceux qui sont le dégagement cessé et remplacés eux-mêmes par de nouveaux flacons contenant à peu près le quart de leur volume d'eau distillée. Enfin lorsqu'il ne se dégage plus rien dans le vase en forme qui sert de cornue on ramène par mélange les différentes solutions au degré voulu.

Essai de l'Ammoniaque. L'ammoniaque pure ne doit pas se colorer par addition des acides ce qui implique l'absence de produits hydrocarburés. Exposée à une temp. modérée dans une cuiller en platine, elle ne doit pas se laisser de résidu. Par addition d'une solution d'hydrate de Ba O, elle ne doit pas gâter, ce qui indique l'absence de CO^2 H^4N. De plus par addition de NO^5 H^2O jusqu'à réaction franchement acide, elle ne doit pas donner de précipité par addition de NO^5 Ag O (absence de Ag H^4 Cl). Dans cette réaction il est indispensable de saturer l'ammoniaque par ce réactif et redissoudre le précipité de Ag Cl formé par l'action de Ag H^4 Cl sur NO^5 Ag O. Saturée par un acide le sel formé doit être inodore (sans odeur empyreumatique)

L'ammoniaque se produit artif.t par la réduction de H sur Ag O à la chaleur rouge, on fait arriver simult.t dans un tube en porcelaine chauffé au rouge du gaz H produit par la dissolution du zinc dans SO^3 H^2O et du gaz Ag O^2 produit par l'action de NO^5 H^2O sur de la limaille de cuivre

$$Ag O^2 + H^5 = Ag H^3 + 2 H O.$$

AmO se produit par action de fe sur $NO^5 + HO$ et Cu^2O

$fe^2 + 3\,NO^4.O = 3\,NO^1\,fe^2O^3 +$

$fe + HO$ et $H^3H^4 + NO^4$

De même $fe + SO^3.HO = \begin{pmatrix} NH^3.HO \\ NO^5 \end{pmatrix}$ ou $\begin{pmatrix} NH^3.HO \\ SO^3 \end{pmatrix}$

$fe + NO^4.O$

Si on prend du nitrate de $Cu^2O + fe = O + NO^5$ qui se décompose

$NO^5.Cu^2O$ et $NO^5 + fe = feO + NO^4 + H^3$

fe

Le bioxyde d'azote et H passent sur de la mousse de platine il se forme AmO.

L'AmO sert à précipiter les bases (fer, cuivre)

1) $SO^3CuO + AmO = SO^3AmO + CuO$
2) $SO^3Fe^2O^3 + 3AmO = 3SO^3AmO + Fe^2O^3$

1) $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} Az^3H^4 \\ Az^3H^4 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ 2Az^3H^4 \end{matrix}\right\} O^4 + Cu''O^2$

2) $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Fe'' \end{matrix}\right\} O^4 +$

Ces formules s'appliquent sur l'existence de l'Ammonium

En effet Amalgame de Na + AmCl = 1 volume d'ammonium + Hg.
+ la pile

Les Allemagne à Paris (à Bondy) 2.500 kilos par jour on fait le carbonate d'AmO avec les urines putréfiées.
On le retire aussi des urines à gaz. La houille en effet de

C	H	O	N	Cendres.
75	5	9	0.4	9.6

Réactions de l'Ammoniaque.

Sels mercuriques. Ppté blanc de composition particulière.

$$\left.\begin{matrix}CC^2H^3\\ CC^2H^3\end{matrix}\right\}S + H^3N^2O = H^3N^2Hg.HgO\ \text{ppté blanc} + HO.$$

Sels de plomb. Ppté blanc de PbO

Sels de bismuth. Même réaction.

$$3(NO^5)Bi^2O^3 + 3(H^3N^2O) = 3HO.Bi^2O^3 + 3(NO^5H^3N^2O)$$

Le ppté de $Bi^2O^3, 3HO$ est insoluble dans un excès d'H^3N^2O comme PbO.HO.

Sels de cuivre. Ppté bleu grisâtre de CuO.HO soluble dans un excès d'H^3N^2O donnant une liqueur bleue intense.

Sels d'Alumine. Ppté gélatineux d'$Al^2O^3, 3HO$, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate ammonique.

Il se prépare industriellement par diff. procédés.

1. A Bouxwiller on calcine dans une grande cornue en fonte laine et autres produits organiques, le carbonate ammonique résultant de la décomp. de la matière organique vient se condenser dans le récipient.

2. Les urines renfermant de l'urée que la putréfaction transforme en son isomère le $CO^2H^4N^2$. Après un mois de fermentation des urines en présence de la chaux la transformation est terminée, on soumet ensuite à l'action de la chaleur.

On se sert de 2 cylindres, le 1er d'une contenance de 150 hectolitres, le 2e d'une contenance de 100 hect. Les 2 cylindres renfermant de l'urine putréfiée, le 1er reçoit seul l'action directe de la chaleur, les vapeurs qui s'en dégagent,

chargés de carbonate ammoniaque viennent se condenser dans le 2e cylindre, cette condensation détermine l'élévation de la temp. de ce liquide. Il arrive un moment où cette temp. est assez élevée pour déterminer la distillation du carb. ammoniaque. Le carbonate ayant été chargé dans une flacon de Woolf de 100 litres vient se condenser à l'état de sulfate ammoniaque dans de l'acide sulfurique étendu. Le sulfate est décomposé ultérieurement par $CaO.HO$ ou CO^2Ca.

Réactions du Carbonate d'Ammoniaque.

Sels de plomb. Précipité blanc de $PbO.CO^2$.

$$NO^5PbO + CO^2.AzH^4O = CO^2.PbO + AzH^4O.NO^5$$

$$\left.\begin{matrix}CO^2\\2\,AzH^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2\,NO^4\\Pb''\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}CO^2\\Pb''\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2\,NO^4\\2\,AzH^4\end{matrix}\right\}O^4$$

Sels de cuivre. Précipité bleu de $CuO.HO$ avec dégag. de CO^2. Un excès de $AzH^4O.CO^2$ redissout le précipité en donnant une liqueur bleu foncé.

Sels ferriques. Précipité rouge brique de carbonate ferrique.

$$Fe^2O^3.3SO^3 + 3(CO^2.AzH^4O) = Fe^2O^3.3CO^2 + 3(SO^3.AzH^4O) \text{ ou}$$

$$\left.\begin{matrix}3\,SO^2\\Fe''\end{matrix}\right\}O^{12} + \left.\begin{matrix}3\,CO^2\\6\,AzH^4\end{matrix}\right\}O^{12} = \left.\begin{matrix}3\,SO^4\\6\,AzH^4\end{matrix}\right\}O^{12} \text{ ou } 3\left(\left.\begin{matrix}SO^4\\2\,AzH^4\end{matrix}\right\}O^4\right) + \left.\begin{matrix}3\,CO^2\\Fe''\end{matrix}\right\}O^{12} =$$

= ce qui se décompose peu à peu avec dégag. de CO^2.

Réactions des sels d'alumine.

$$Al^2O^3.3SO^3 + 3HO + AzH^4O.CO^2 = 3(AzH^4O.SO^3) + Al^2O^3.3HO + 3CO^2 \uparrow$$

La Strontiane, la Chaux, la Baryte sont précipités.

Un sel de Cobalt précipite vert
" " " Nickel " vert pâle et avec l'excès il se dissout et donne une solution bleue claire.

Il doit se volatiliser, avec sel d'argent pas de précipité.
ou s'il y a précipité il doit se redissoudre

Un sel de BeO = précipité sol. dans NO^5HO.

La calcination se fait sur des aires planes ou dans des fours, donc il reste un peu de C.

1) Donc on lessive ou grille et on a la potasse pulsane qui est très-impure.

2) La pot. gravelée = $\bar{T}.KO$ incinérée.

3) La potasse silicatée décomposée donne aussi du carbonate. (C'est du feldspath).

$$\left.\begin{array}{l} SiO^3\ Al^2O^3\ KO \\ \text{fondant} \leftarrow Cl\ Ca \\ CO^2.CaO \\ CaO.HO \end{array}\right\} = \frac{SiO^3\ Si^2O^3 CaO.\ Al^2O^3 CaO}{KO.CO^2}$$

4) De la Vapeur sur $KCl = HCl + KO$.

c'est ainsi qu'on le prépare à Beaucaillou

$$SO^3.KO + CO^2.CaO + C = SO^3.CaO + CO^2.KO + KS$$

(ou les cyanures)

A Dieuze on le prépare : au rouge

$$SO^3KO + CO^2CaO + C = CO^2.KO + SO^3CaO$$

qui est à décomposer les nitrates.

Les Salins de Betteraves fournissent beaucoup de carbonates.

En 1867 Chevreul est revenu au sulfate de Mouton qui renferme 87 SO^3KO. 6 KCl SO^3KO 3, et les impur. Vellgne [illegible]

Tous les calc. sont impurs.

Potasse du Commerce

Les produits principaux de l'incinération des végétaux sont du CO^2KO, du CO^2NaO, de plus une certaine quantité de silice, d'alumine, du chlorure, du sulfate et du phosphate de potasse. Le mélange de tous ces minéraux et d'une proportion plus ou moins forte de charbon provenant de l'incinération incomplète constitue la potasse ordinaire.

La potasse perlasse est le résultat de l'action de la chaleur sur la potasse brute, dans de grands fours, action qui a pour résultat l'oxydation et le départ à l'état de CO et de CO^2 de tout le charbon impur. Cette potasse contient donc toutes les impuretés de la potasse brute moins le charbon.

Préparation du CO^2KO pur. 1. Pour préparer du CO^2KO pur, on commence par dissoudre le produit brut du commerce dans la plus petite quantité d'eau possible, qui ne dissout que le CO^2KO et laisse à l'état insoluble presque la totalité du CO^2NaO et du KH. La solution retient cependant un peu de KH, des sels de soude, du silicate de potasse etc.

On transforme la solution à l'état de KOHO par ébullition avec de la chaux éteinte pour se débarrasser des sels étrangers. Pour reconnaître le moment où tout le $KOCO^2$ a passé à l'état de KOHO on filtre une petite portion de liquide et on traite par l'eau de chaux qui donne un ppté de CO^2CaO en présence de CO^2KO.

De cette manière on transforme en KOHO et en NaOHO le CO^2KO et le CO^2NaO en ppitation de CO^2CaO. De même SiO^3KO donne du silicate de chaux insoluble plus KOHO. Le PhO^5KO donne du $PhO^5 3CaO$ insoluble plus KOHO. Le KH reste non décomposé dans la liqueur. Le KO, SO devient aussi de

de KO.HO, potasse de CaO.SO³. On laisse déposer, on décante la solution claire, on évapore, puis on fait fondre le KO.HO. On obtient ainsi un produit contenant du KS en notable proportion, ainsi que des phosphates et du silicate de potasse, car une ébullition prolongée, surtout si les liqueurs sont un peu concentrées, peut produire en partie du marc une double décomposition inverse de la précédente, en vertu de laquelle il se forme de nouveau de la chaux hydratée et des sels de potasse. Après refroidissement on traite le produit de la fusion par de l'alcool qui ne dissout que le KO.HO, on décante la liqueur claire et on évapore à siccité dans une bassine d'argent, on calcine des phosphates métalliques et le produit est mis dans des flacons bien bouchés. Si on voulait obtenir du KO.CO² pur avec le KO.HO il suffirait de faire passer un courant de CO² dans la solution alcoolique décantée, le CO²KO insoluble dans l'alcool se précipite à mesure de sa formation.

2. Mais c'est surtout au moyen de la carbonate de soude, l'hydrate de potasse, que on prépare le KO.CO² pur. La carbonate de soude du commerce contient du sulfate de chaux, pour l'en débarrasser on la pulvérise grossièrement et on la met sur un entonnoir et on y verse de l'eau. KS + CaO.HO = KS + CaO.CO² Le hydrate de chaux formation de CaO.SO³ mis en liberté. Cette réaction est très lente, on comprend que de la carbonate de soude on lave jusqu'à ce que le liquide qui passe ne donne plus de précipité avec l'acétate de baryte. Dans cet emploi du sulfate dans cette préparation. Pour le purifier des chlorures et sulfates qu'il contient, on le dissout dans

Réaction : $\bar{T}$ KO.HO
NO^5. KO } = CO^2. KO

il faut forte chauffer, sans quoi il reste du Nitrite de KO.

Il peut aussi se former du cyanure ou du cyanate de KO.

S'il y a un excès de NO^5.KO = KO contigue.

le moins d'eau possible, on passe à travers une toile et on agite la solution avec une baguette ou un petit balai, pour troubler la cristallisation de manière à éviter la formation de gros cristaux et n'obtenir que du nitre en farine comme on l'appelle dans le commerce. On met cette farine sur un entonnoir et on la lave avec de l'eau distillée qui entraîne avec une petite quantité de nitre, les sulfates et les chlorures. On peut employer avantageusement à cet effet une solution saturée de nitre qui ne dissoudra rien de ce sel mais entraînera les sulfates et les chlorures.

En calcinant la crème de tartre purifiée, on obtient un résidu charbonneux, le flux noir des chimistes, formé de CO^2KO et de charbon, le carbone de l'acide tartrique n'ayant pas rencontré une suffisante quantité d'oxygène pour se transformer en CO^2. C'est pour donner l'O nécessaire qu'on ajoute du nitrate de potasse, ce qui donne en même temps plus de produit, la potasse du NO^5KO se transformant aussi en CO^2KO. Seulement comme cette réduction du nitre par le charbon donne nécessairement lieu à de l'azote libre, ce dernier à l'état naissant se fixe sur du C, forme C^2Az; le cyanogène se trouvant dans un milieu si riche en O, deviendra CyO lequel se combinant à la potasse formera du $CyO.KO$. Quand le creuset dans lequel on a opéré la calcination commence à se refroidir, mais est encore à une temp. élevée, on y projette de l'eau par petites portions, cette eau décompose le cyanate de potasse avec dégagt d'AzH^3. $C^2AzO.KO + HO^2 = AzH^3 + CO^2 + CO^2KO$.

Le produit de la calcination ainsi traité est leur donne du CO^2KO pur, si on a employé les sels purifiés comme nous l'avons dit plus haut.

Le CO^2KO pur ne doit pas agir sur l'étiquette de NO^5KO jusqu'à ~~ébullition~~ acide

donnée de ppté avec $BaCl$ (ppté indiquant la présence de sulfates)
ni avec $AgO.NO^5$ (présence de chlorures)

Réactions Le carbonate potassique est un réactif spécifique qui caractérise un nombre de dissolutions métalliques, par les couleurs des ppités différents auxquels il donne naissance mais il est de plus à distinguer tout un groupe de métaux (Ba. Sr. Ca. Mg) avec lesquels il forme des carbonates insolubles. Il est donc aussi réactif de groupement.

Impuretés de la Potasse Caustique.

Nous avons vu plus haut que le $HO.HO$ préparé avec la potasse du commerce peut contenir de la silice, de l'alumine, des chlorures, sulfates et phosphates. Pour y reconnaître la silice on traite la liqueur par HCl ou NO^5HO jusqu'à réaction acide, on dégage vi ses, la silice qui se trouvait en solution dans l'acide devient insoluble par la calcination, on repread par l'eau qui ne dissout pas la silice.

L'Alumine se reconnaît par addition d'AzH^3Cl qui avec $HO.HO$ donne AzH^3O qui ppte l'alumine à l'état de $Al^2O^3,3HO$ si toutefois on a ajouté assez d'Am Cl pour transformer en HCl toute la potasse caustique, car de la potasse libre redissoudrait l'hydrate d'alumine ppté par AzH^3O. On peut encore reconnaître l'alumine en saturant exactement la potasse par HCl puis on ajoute du Am S.HS qui dans une liqueur neutre donne un ppté d'$Al^2O^3,3HO$. Quant aux chlorures on neutralise exactement avec NO^5HO puis on ajoute du NO^5Ag qui donne dans le cas de KCl un ppté d'$AgCl$.

Les phosphates sont décélés par le Molybdate d'Am O
On chauffe le molybdate + HO puis on ajoute $KO.CO^2$
addition de NO^5 = coloration jaune

La Silice, l'Alumine s'y trouvent si KO est en excès.

$SiO^3.KO$ } Le Silice se décèle par HCl = SiO^3 gélat.
$Al^2O^3.KO$ } L'Alumine " " AmCl ou acide } = ppté Al^2O^3
$CO^2.KO$

Sert à peser les oxydes, comme réactif par voie sèche (Minerais Silicates)

$MO.SiO^3$
$KO.CO^2$

Prép. de la Potasse caustique. 1) $CO^2.KO + CaO.HO + HO$
1. 8. 10.
Si $CO^2.KO$ en excès + $KO.HO$ = $CaO.HO$ + $KO.CO^2$
donc on tourne dans 1 cercle vicieux.
On essaye d'abord avec HCl, puis avec l'eau de chaux qui ne doit plus peser.
La chaux du commerce n'est pas pure, il faut prendre le marbre calciné.
La KO.HO dissout le Silicate de Plomb du verre donc il faut l'éliminer par HS. qui noircit.

2) Sulfate de KO + BaO.HO caustique
Un excès de BaO ne nuit pas, car il se carbonate, et l'alcool ne dissout ni $KOCO^2$ ni $BaO.CO^2$ ni BaO.

Si $CuO.SO^3$ est bouilli ou fondu avec $KO.HO$ = CuO noir et non rouge

Le SiO^3BaO + $KO.HO$ fondus = $BaO.HO$, qui lavé avec HCl = 1 dépôt de silice + KCl.

Le $PbO.SO^3$ + $KO.HO$ = Plombate de KO

Pour reconnaître la présence d'un sulfate, on acidifie lg. la liqueur avec AgO^5HO ou HCl et on ajoute du nitrate ou de chlorure barytique pour précipiter $BaO.SO^3$ le sulfate soluble.

Présence de phosphates solubles. Le NO^5Ag pourrait donner de bons indications (ppté jaune de PO^5Ag^3) mais le molybdate ammonique est un réactif bien plus sensible quand on a affaire à des traces de phosphates. A la potasse additionnée de NO^5HO jusqu'à réaction acide on ajoute un peu de molybdate d'ammoniaque et on soumet à l'ébullition. Il se forme en cas de présence de phosphate soluble un ppté jaune ou du moins une coloration jaune s'il y a que des traces.

Réactions. La potasse caustique est un réactif précieux qui donne avec les dissolutions métalliques des réactions très nettes et très caractéristiques.

Sels de Cuivre. ppté bleu iale de $CuO.HO$ insoluble dans un excès.

" d'Alumine : ppté blanc d'$Al^2O^3.3HO$ soluble dans un excès de $KO.HO$ (aluminate potassique).

" de Zinc. ppté blanc de $ZnO.HO$ soluble aussi dans un excès de réactif (zincate potassique)

Voici les réactions : $3SO^3Al^2O^3 + 3(KO.HO) = 3(SO^3KO) + Al^2O^3.3HO$
$Al^2O^3.3HO + 3(KO.HO) = Al^2O^3.3KO + 6HO$

$SO^3ZnO + KO.HO = SO^3KO + ZnO.HO$,
$ZnO.HO + KO.HO = ZnO.KO + HO.HO$.

Pour distinguer entre elles ces 2 solutions, on traitera par HS qui ne donne pas de réactions avec l'alumine, mais un ppté blanc de ZnS avec le zinc.

Sels de sesquioxyde de Chrome : Sulf de $Cr^2O^3, 3HO$ soluble comme $Al^2O^3, 3HO$ dans un excès de réactif et à froid.

Pour distinguer une solution de chromate d'une solution d'aluminate on la soumettra à l'ébullition. L'aluminate restera, le chromate sera décomposé en ses éléments HO, HO et $Cr^2O^3, 3HO$ qui sera précipité.

La potasse dissout de plus certains composés insolubles dans les acides tels que SiO^3 et les silicates métalliques (de plomb, de bismuth, de chaux etc) certains phosphates (voyez p. 44) le bleu de Prusse. Cette dissolution se fait surtout à froid, toujours à l'ébullition.

Voici les formules typiques ~~[illegible]~~ des réactions de la potasse sur les sels de zinc et d'alumine

$$\left.\begin{matrix}(SO^4)'' \\ Zn''\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}K^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad = \quad \left.\begin{matrix}(SO^4)'' \\ K^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}Zn'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}Zn''^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}K^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad = \quad \left.\begin{matrix}Zn'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

$$3\left.\begin{matrix}(SO^4)'' \\ 2Al'''\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}K^6 \\ H^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad = \quad \left.\begin{matrix}3(SO^4)'' \\ K^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}2Al'''^6 \\ H^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}2Al'''^6 \\ H^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}K^6 \\ H^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad = \quad \left.\begin{matrix}2Al'''^6 \\ K^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O^{12}$$

Bicarbonate de Potasse.

On fait passer un courant de CO^2 sec (sur la réaction de HCl sur CO^2CaO) préalablement lavé dans l'eau, dans une dissolution de CO^2KO pur.

On peut aussi partir du produit brut de la calcination de la crème de tartre seule, que l'on soumet tel quel à un courant de CO^2.

La masse s'échauffe considérablement par l'absorption de CO^2. Quand la réaction est terminée, on ajoute peu de l'eau, on filtre et on dégraisse à

Le Sublimé avec le bicarb. de KO donne

$$ClHg + \frac{ClO^2}{CO^2}KO = HgO + nCl$$

Le C. de S. en Inde, Pérou, Chili le sol en renferme
de la natron. On pense qu'elle provient de
l'infiltration de l'eau de mer. $ClNa + ClO^2Ca$
(Berthelot)

Les Plantes marines donnent la Soude brute,
c'est des sulfate, chlorure, Iodure et un peu
de carbonate

une douce chaleur (30 à 50°) pour faire cristalliser le bicarbonate.
Un bicarbonate de potasse pur de carbonate neutre ne doit pas donner de pyro jaune, ni même de louche avec $AgO\,NO_5$ (ni blanc), il ne doit pas donner de pyro, tout au plus un léger louche avec les sels solubles de magnésie.
Il est à distinguer les sels de magnésie d'avec d'autres bases.

Carbonate de Soude

Différentes méthodes ont été successivement proposées et mises en usage pour la préparation artificielle de la soude carbonatée. Nous allons succinctement les passer en revue.

1. On avait d'abord eu l'idée de mettre en présence du $NaCl$ et de la chaux hydratée à la temp. ordinaire et d'exposer le mélange à l'action de l'air pendant un temps plus ou moins long en le répandant sur une grande surface pour faciliter l'accès de l'air. $NaCl + CaO.HO = NaO.HO + CaCl$.
La soude caustique formée par cette réaction absorbe CO^2 de l'air et devient $CO^2 NaO$ qui s'effleurit à la surface du mélange de chaux éteinte et de sel marin.
2. Plus tard on pensa profiter de la réaction du sulfate de soude sur l'acétate de plomb, réaction qui donne lieu à du sulfate de plomb insol. et de l'acétate de soude qui passe à la filtration et qui après évaporation donne par calcination du $CO^2 NaO$ et de la soude caustique. Mais ce procédé est trop dispendieux.
3. On proposa ensuite de traiter le $NaCl$ par la litharge, formation de $NaO.HO$ et de $PbCl$, ce dernier ne reste pas à l'état de chlorure par présence d'un excès de litharge qui y combine pour former un oxychlorure $PbCl.PbO$.

moins soluble que ceux que NH. En laissant ensuite la liqueur filtrante au contact de l'air, la soude absorbe CO^2 et devient $CO^3 NaO$.

4. On a proposé aussi de traiter $NaO.SO^3$ par du charbon pensant que cette réaction donnerait lieu à du $NaO.CO^2$ et du SO^2. Mais l'expérience n'a pas confirmé cette prévision. En effet en traitant $SO^3 NaO$ par du C presque toute la soude passe à l'état de NaS en éprouvant une réduction complète accompagné d'un dégagement de CO^2. $SO^4 Na + 4C = SNa + CO^2$.

5. Puis pour transformer en soude le NaS résultant de l'action du charbon sur $NaO.SO^3$ on a conseillé d'ajouter à la fonte de fer au mélange de $NaO.SO^3$ et du C. $Fe^2O^3 + 3NaS = Fe^2S^2 + S + 3NaO$.

Mais cette réaction ne donne de mauvais résultats dans la pratique, toutefois elle a conduit Leblanc à une ingénieuse procédé que voici.

6. Puisque d'une part $SO^3 CaO + C$ donne CaS; de ce que de l'action du $SO^3 NaO$ chauffé avec du $CO^2 CaO$ donne par double échange du $NaO.CO^2$ et $SO^3 CaO$ (on ne devait aussi utiliser cette dernière réaction pour la soude artificielle, mais on devait reconnaître que si la double échange avait lieu en l'absence de l'eau, il ne se produit pas en présence de ce milieu. en effet en traitant par de l'eau le produit de la calcination du sulfate de soude et du carbonate de chaux on a provoqué un double échange inverse de l'un qui s'était produit sous l'influence de la chaleur, il s'était formé du $NaO.CO^2$ et du $CaO.SO^3$ qui en présence de l'eau réagissent l'un sur l'autre en formant ($CO^2 CaO$ et $NaO.SO^3$). Le blanc combine les 2 réactions de la manière suivante.

$$NaCl + PbO + CO^2 = CO^2 NaO + PbCl + 3PbO$$

$$S\,Na + HO + CO^2 = HS + CO^2 NaO + SO^2 NaO$$ (l'expérience ne réussit pas entièrement)

Il y a en outre $\begin{cases} CO^2\,NaO \\ S\,Na \\ SO^2\,NaO \\ SO^3\,NaO \end{cases}$

M. Kopp prend $SO^3\,NaO + Fe^2O^3 + C$ dans ce
125 80 55
procédé le S du sulfate n'est pas fixé
complètement. Voici l'explication

Après calcination la masse fondue est coulée dans des cuves
de tôle et refroidie à l'air. La masse refroidie est pulvérisée
à la délitation qui a pour but de la diviser facilement.
Dans cette opération, empêché élévation de temp. est dans ce
cas il se forme avant $Fe\,SO^3\,NaO + Fe^2O^3$. La masse ainsi délitée
est mise à cim. CO^2 humide, lavée, $CO^2\,NaO$ se dissout
mais $Fe\,S$ qui est calciné, l'on ajoute ainsi Fe^2O^3 en somme
que S devient SO^2 qui est à peu près SHO^4.

Théorie. Par calcination on a $2(Fe^2O^3) + 3\,NaOSO^3 + 16\,C = Fe^4Na^2S^3 + 14\,CO + 2CO^2$
à l'air humide et chargé de CO^2 on a $Fe^4Na^2S^3 + 2O + 2CO^2 = 2(NaOCO^2) + Fe^4Na^2S^3$
ajouter et mêler ± et laisser à l'air et on a une poudre de $NaOCO^2$
100 p. soude sous forme d'abord par délitation 186 p. de poudre qui
donnent 46 p. $NaOCO^2$ + 80 p. $Fe^4Na^2S^3$

Il calcine un mélange de $NaO.SO^3$, de $CaO.CO^2$ et de charbon. Le sulfate sodique avec le carbonate calcique donne du carbonate sodique et du sulfate calcique, ce dernier est réduit par le charbon, donne de l'oxyde de carbone (qui en brûlant augmente la chaleur du four) et du sulfure de calcium. Ce dernier serait soluble dans l'eau comme $NaO.CO^2$ sur lequel il réagirait d'ailleurs en présence de l'eau ($CaS + NaO.CO^2 = NaS + CaO.CO^2$) mais en présence d'un excès de CO^2 CaO il se transforme en oxysulfure de calcium insoluble avec dégagt. de CO^2 ou plutôt de CO à cause de l'excès de charbon ($CaS + CaO.CO^2 + C = CO^2 + CaS.CaO$ insoluble)

La réaction complète peut donc se formuler.

$$2(CaO.CO^2) + NaO.SO^3 + C^5 = \underline{CaS.CaO}\text{ insol} + C^6O^6 + NaO.CO^2.$$

La soude préparée par ce procédé renferme le plus souvent un peu de sulfure en dissolution, de plus il se forme 99 % dans la réaction même de la soude caustique voir même un peu de SO^3NaO régénéré.

7. Dans ces derniers temps Mr Hopp a essayé de substituer l'oxyde de fer au $CaO.CO^2$ dans la réaction précédente.

$$NaO.SO^3 + C^4 = NaS + C^4O^4. \quad — \quad 3NaS + Fe^2O^3.3HO = 3(NaO.HO) + Fe^2S^2 + S.$$

Mr Hopp conseille de laisser le mélange après calcination pendant un temps suffisant dans des fours convenables. Il agit de manière à lui faire subir le contact prolongé de l'air et à transformer en $NaO.CO^2$ toute la soude caustique. La soude ainsi préparée renferme presque toujours des traces de NaS.

8. Une autre réaction peut encore conduire au carbonate de soude. En traitant du NaS par du $\frac{Mg^4H^4}{O^2}.SO^4$ en présence de l'eau et à froid

on produit par double échange du $AgHCl$ et du NaO,CO^2,HO. Voici comment on opère. On dissout 1 p. de $NaCl$ dans 2 p. d'eau, puis on y délaie 1 p. de bicarbonate ammonique. Bientôt le tout se prend en masse; le bicarb. sodique formé est en effet peu soluble, il cristallise en masse et reste imbibé de beaucoup d'eau mère en dissolution de $NaCl$ et $AgHCl$. On le dégage ainsi cristallisé sur un entonnoir, on le lave avec moins d'eau distillée qui entraîne tous les $NaCl$ et $AgHCl$. Le produit sur l'entonnoir est calciné et reste du CO^2,NaO neutre.

Quant aux eaux mères et aux eaux de lavage elles renferment le sel ammoniac, du bicarb. de soude entraîné avec plus ou moins de bicarb. ammonique. Elles sont traitées par du CaO qui ajoute le bicarb. de soude, formation de bicarb. de chaux et de soude caustique. On sature le tout avec le CO^2 et on calcine, le bicarb. de chaux en présence de $NaCl$ donne du $CaCl$ et du bicarb. ammonique qui passe à la distillation et peut servir à des opérations ultérieures. La quantité de bicarb. ammonique produite est égale à celle du CO^2,NaO,HO qui avait été entraîné par les eaux de lavage.

9 Un autre procédé, différentiel il est vrai mais qui ne manque pas d'intérêt en cette pratique consiste à faire passer de la vapeur d'eau sur du $NaCl$ chauffé au rouge dans un tube de porcelaine.

$$NaCl + 2HO = NaO,HO + HCl.$$

10. Il en est de même d'un dernier procédé qui consiste à faire passer un courant simultané de CO^2 et de vap. d'eau sur un mélange

$NaCl + 2\,CO^2.AmO = 2\,CO^2.NaO$ insol
$+ AmCl$ sol

Si à AmCl on ajoute $CaO.CO^2 = AmO.CO^2 + CaCl$.

Il reste un excès de bicarb. de d'AmO, on le retrouve en ajoutant $CaO.CO^2$.

Si on ajoute CaCl on a $ClAm + AmCl^2$

Si on prend des dolomies on a $MgCl + CO^2.NaO$

On a pris la Kryolythe + CaO

$fl\,Na\,Al^2fl^3 + 3\,CaO = 3\,Cafl + 3\,NaO + 3\,fl\,Ca + Al^2O^3$
$3\,CaO$

donc Aluminate de Soude si on y met $CO^2 = Al^2O^3 + NaOCO^2$

On a employé le nitrate de Soude.

$NO^5.NaO + CO^2.KO = NO^5.KO + CO^2.NaO$

$NO^5.NaO + SO^3.MgO = NO^5.MgO + NaO.SO^3$ qui se transforme (Leblanc)

$NO^5.NaO + SiO^3 + Vap.d'eau = SiO^3.NaO + O + NO^4$

Le Sulfate a été transformé. qu'on le fait SO^3

Hyposulfites par un acide = S

$S^2O^2NaO + HCl + NaCl + HO + SO^2 + S$

A plus forte raison s'il y a en outre NaS

$$\left.\begin{matrix} S^2O^2.\ NaO \\ S\ Na \end{matrix}\right\} + ClH =$$

Dans une usine à France on prend le Sulfure de fer

$SO^3\ FeO. + S\ Na = SO^3\ NaO + (S\ Fe)$

de $NaO.SO^3$ et de C chauffé dans un tube en terre réfractaire.

1) $NaO.SO^3 + C^4 = NaS + C^4O^4$. 2) $NaS + 2HO = NaO.HO + HS$.

3) $NaO.HO + CO^2 = CO^2NaO + HO$.

Ce procédé est mis en pratique en Angleterre mais dans quels rapports les assure.

Impuretés.

Le $NaO.CO^2$ préparé par le procédé Leblanc peut contenir:

1° des chlorures, dérivés par le prot. formé dans une solution additionnée d'acide nitrique jusqu'à réaction acide par le $AgO.NO^5$.

2. Des Sulfates. Pts formés par $BaO.CO^2$ dans une solution concentrée de HCl.

3. des Sulfures. La présence des sulfures est révélée par les sels de Plomb. prot. noir de PbS dans la liqueur légèrement acide. Cependant il se peut que le sulfure soit en quantité assez petite pour ne pouvoir être décelée par les sels de plomb. Dans ce cas on emploie un réactif bien plus sensible, le nitroferricyanate de soude qui dans une solution exactement neutre donne une coloration bleu très foncée dans le cas de traces même de sulfures. La présence d'un alcali ou d'un acide gêne la réaction.

4° soude caustique: On prép. par $BaO.CO^2$ le $NaO.CO^2$ prot. est formé $BaO.CO^2$ quand au $NaO.HO$ il est sans action sur $BaO.CO^2$. Si donc après préparation complète par $BaO.CO^2$ la liqueur reste alcaline c'est une preuve de la présence de $NaO.HO$ dans le carbonate cuit.

La soude caustique, le bicarbonate de soude se préparent absolument de la même manière que la potasse caustique et le bicarbonate de potasse. Les sels de soude présentent avec les solutions métalliques les mêmes réactions que les sels de potasse correspondants.

Des Cyanures

Le Cyanure jaune, le Cyanure rouge, le cyanure de potassium sont des réactifs génériques mais surtout spécifiques très précieux, leurs réactions sont caractéristiques pour une foule de métaux.

Le Hg est aussi employé comme réducteur pour réduire les oxydes de plomb et de cuivre à l'état métallique.

$Cy^3(K^2Fe)$ Du Cyanure jaune. Différents modes de préparation.

1. Quand on verse une dissolution de $FeO.SO^3$ dans du Hg en solution, il se forme d'abord un précipité jaune de Fcy qui disparaît dans un excès de Hcy et l'on obtient par disparition des éléments du $HO.SO^3$ et du $(HcyKFecy)$

$$3Hcy + FeO.SO^3 = Fecy\,2Hcy + HO.SO^3$$

2. On obtient par décomposition du Bleu de Prusse par la potasse.
3. En calcinant Ferr. le cyanure ferré de potassium
4. En traitant par Hcy ou Ag, K^4Fecy le mélange de HO et de FeO.
5. En décomposant au rouge et en présence du fer par le $KO.CO^2$ des matières azotées d'origine animale ou les charbons azotés provenant de la calcination de la fibrine, de la gélatine et autres matières azotées.

Supposons que le produit de cette calcination renferme du cyanure jaune, on lessive le produit avec de l'eau distillée et on traite la solution filtrée par un acide faible. Comme la solution est alcaline et contient un excès de $KO.CO^2$, il se formera en même temps que le cyanure ferré de fer (Bleu de Prusse) un précipité de carbonate ferreux basique, pour faire apparaître le précipité bleu magnifique dans la réaction par le carbonate ferreux

46

on traite par HCl qui dissoudra le dernier et laissera intact le gyps bleu qui paraîtra alors avec sa couleur naturelle.

6. En chauffant du nitrite de potasse en présence du charbon et du CO^2KO. Le nitrite est réduit par le charbon qui passe en partie à l'état de CO^2 en se combinant avec l'O du nitrite, son Az se trouvant à l'état naissant réagit sur une autre partie du charbon, formera du C^4Az et par suite $C^4Az K$.

Pour reconnaître la présence du KCy dans le produit de cette réaction, on reprend par l'eau, on filtre et on traite par un mélange de sels ferreux et ferriques il se formera un gyps qui ne apparaîtra bleu après addition du gyps de carbonate ferrique dans HCl, ce carbonate est réduit par le $KO.CO^2$ en excès qui se forme dans la réaction précédente. Mais pour cette réaction soit nette il faut d'abord ajouter le sulfate ferreux et maintenir à une légère ébullition, on détermine ainsi la formation du cyanure jaune qui donne ensuite le gyps connu avec le sel ferrique.

7 En faisant passer un courant d'AzO^2 sur du charbon chauffé au rouge en présence de CO^2KO, ici encore il y a réduction de AzO^2 formation de KCy dont on reconnaîtra la présence comme précédemment.

8 On obtient enfin du KCy en faisant passer du gaz AzH^3 sur un mélange de C et de $KO.CO^2$ chauffé au rouge.

De ces diverses réactions on peut donc déduire la règle générale suivante: La molécule KCy se produit toutes les fois qu'on calcine en présence de C et de $KO.CO^2$ un composé azoté quelconque.

Préparation industrielle.

1. Procédé Schattelman. On chauffe pendant plusieurs heures dans des fours des substances animales mélangées à une certaine quantité de K2CO3 du fer et de la houille. Par une calcination prolongée on obtient du cyanure jaune. Les substances organiques en effet sont composées de C, N, O, H et N. à cette haute température il y a destruction de la molécule organique et décomposition intramoléculaire dont les produits seront du CO, du CO2, des hydrogènes carbonés du cyanogène, de l'eau, des produits moins oxygénés et N2H3. Mais CO et les hydrogènes carbonés agissent réducteurs réduisent les produits moins d'oxydation avec formation de CO2, d'eau, d'NH3 et de C2N2. Il ne restera donc en fin de compte en présence que du C, de l'azote, de l'eau et du CO2. Cela étant à la temp. du rouge le charbon réduit le CO2 K2O avec mise en liberté de K qui se combinera au C pour former KC

Le réduit de même l'ammoniaque en formant de l'acide cyanhydrique $NH^3 + C^2 = HCN + H^2$ qui passera à l'état d'eau. Le CNH ainsi formé réagira à son tour sur du K2CO3 non réduit par la houille et formera de nouveau du CNK. Voilà donc les réactions qui concourent à la formation du KCy. Nous aurons donc en fin en présence du KCy du fer avec un excès de CO2K2O et de houille. Que se passera-t-il? Les uns prétendent qu'une partie du C se combine au Fe pour former du FeC, lequel se combinerait à 2 KCy déjà formé pour engendrer du cyanure jaune.

D'autres le fer serait attaqué par le CNH (produit de la réaction de NH3 sur C) avec dégagement d'H. Il est évident avec raison que le fer et le cyanogène ne se combinent

C H O N

C H
C O
C N } KO

1) donne $Az\,H_H^H + C_C^{C'}$

$Az\left\{\begin{matrix} C \\ C \\ H \end{matrix}\right. + Az\,C_C^C$

HO
H^3Az
ON
C excès

2) On a aussi $NH^3 + fer = Az\,fe + C^4H^4$
$+ KO = Cy.j$

3) NH^3 + Gaz d'éclairage + KO (Bouilly) = Cy.j

C^4H^4 } $C^2Az\,H$
$2\,Az\,H^3$ } $C^2Az\,Az\,H^4 + Cy\,K$

4) C + O avec 1 corps réduct. comme H ou C
= CO qui avec NH^3 = Cy avec K.O.HO
= Cy K.

5) d'Acétylène + Électricité + Az^2 = Cy H
$C^4H^2 + N^2 = C^4H^2N^2 = 2(C^2HAz)$

Cas employer la Méthode anglaise
$C + CO^2KO + Az = C^4K$

pas directement.

Liebig et Bunsen n'admettent pas que le cyanure jaune existe tout formé dans le produit de la calcination, traitant en effet le produit par de l'alcool, Liebig en a retiré du 1/4 pas de cyanure jaune. Bunsen en le traitant par de l'eau froide en a retiré du 1/4 mélangé de 110.140 mais pas de cyanure jaune. Cela s'explique facilement, en supposant que la réaction produite directement le cyanure jaune, le temps à laquelle il se trouve exposé est plus que suffisant pour le détruire, cette destruction donnera lieu à du 1/4 du fer tel qu'il est et du carbure de fer qui restent mélangés à du charbon et du N. C'est ainsi.

Chauffez maintenant le mélange avec de l'eau en contact de l'air, il absorbera rapidement l'oxygène de l'air et se transformera en cyanure jaune.

D'après cette, Liebig le 1/4 en présence du fer métallique absorbe 10. de l'air, donne naissance à du 110.140 tandis que 1/4 ne peut agir sur le fer pour le désoxyder et former du cyanure jaune. En l'absence de l'air l'eau serait décomposée et l'oxydation du 1/4 aurait lieu par 10. de 140 tandis que 1/4 se dégagerait.

Les liqueurs obtenues en traitant le produit de la calcination sont 140 à 150 bouillies dont concentrées et le cyanure jaune cristallise quand la solution est suffisamment concentrée, il est purifié des sels étrangers par des cristallisations successives.

Pour rendre la production du cyanure jaune plus facile, Liebig conseille d'introduire dans la masse après calcination une certaine quantité de fer ou bien de potasse le tiers du 1/4 pris du 120 S. et de substituer à ce mélange les autres tiers du 1/4 mis en réserve. On dissout les liqueurs, il se dégage d'abord de l'acide

de potasse est ensuite du Cy^3K^2Fe. Toutefois le $FeO.SO^3$ se trouvant transformé en $HO.SO^3$ une quantité équivalente de CO^2HO se qui est une perte pour le fabricant.

L'addition du fer se ferait aussi pour effet de transformer et de transformer en FeS le KS qui peut se trouver soit par l'action du soufre contenu dans les matières animales sur le $KOCO^2$ soit par réduction sous l'influence du charbon du $KOSO^3$ contenu dans le $KOCO^2$ se KS se trouvait à la suite l'action du Cy^3K^2Fe.

Dans les usines de Bourseilles il est inutile d'ajouter du fer ou une calcination attendu qu'on emploie de suite une quantité suffisante avant l'action de la chaleur et ce fer après avoir servi comme réactif qui le rend très propre à rétrograder ensuite sur KCy pour l'ébullition à l'air

$Fe + 3(CyK) + O = KO + (FeCy.2KCy)$ KO se combinant à l'acide

$Fe + 3KCy + 2HO = KO.HO + H + FeCy + 2KCy$.

2. En Angleterre on préparait d'abord le KCy et par suite le $FeCy^2K^2$ en faisant passer un courant d'AzH^3 sur un mélange de charbon et de $KOCO^2$ chauffé au rouge, aujourd'hui on se remplace AzH^3 par l'air atmosphérique. Partant de ce que AzH^3 libre et uni directement au CO^2 pour produire de CO^2Az. L'air étant envoyé sur le mélange de charbon de bois et de $KOCO^2$ il y a d'abord une réaction de cette incandescence où la plus grande partie de son O se change en CO. De là l'air passe par des appareils d'épuration sur le mélange de charbon et de CO^2KO placé dans des cornues en brique chauffées au rouge sur une longueur de plus de 3 M. Le courant d'air est maintenu pendant 10 heures. L'opération est continue et chaque

54

appareil est chargé toutes les ½ heures avec 15 kil de charbon de bois ne contenant en moyenne 18 % de potasse pure et on injecte en retirant après chaque ½ heure une quantité de charbon épuisé correspondant à la quantité de charbon potassé qu'on y a introduit. On retire ~~ex~~ (si encore Hydrochlor + C^2 = $Hy C^2$ d'une autre réduction de $KO.CO^2$ par C à l'état de K qui se combine avec Cy pour former KCy). On chauffe ensuite la masse dans un réservoir en fer avec de l'eau et du carbonate de fer naturel réduit en poudre.

$$3\,KCy + FeO.CO^2 = 2\,KCyFeCy + KO.CO^2$$

Les charbons lessivés rentrent dans la fabrication, les liqueurs étantes ou filtrées donnent par évaporation et refroidissement du cyanure jaune. Il reste dans les eaux mères une forte quantité de $KO.CO^2$ qui sert à préparer de nouveau le charbon potassé.

3. Dans ces derniers temps on a vu en Angleterre un nouveau prussiate donné par Foster et Gibbs, qui quoique peu pratique en apparence fournit tout de même un sel très pur à raison de 1.60 le kilo. Voici le point de départ de ce procédé. Quand on chauffe ensemble dans une cornue ou un creuset du sulfocyanure de potassium et du fer il y a décomposition, formation de cyanure jaune de Fe S et de KS.

$$3(C^2A_2SKS) + 6\,Fe = \left[2(KC^2A_2)FeC^2A_2\right] + KS + 5\,FeS.$$

Le produit de cette calcination repris par l'eau donne une solution d'un vert noisâtre, cette couleur est due à la présence d'une proportion plus ou moins forte de FeS qu'elle tient en dissolution à la faveur de KS. Par le repos ou plutôt par une ébullition prolongée suivie de repos, le FeS se déposera

complètement le liquide filtré traité par du sulfate ferrique donnera riche du bleu de Prusse du FeS dû à la présence du HS, lequel FeS masquera la réaction. Pour faire apparaître le bleu de Prusse il suffit de traiter par HCl qui dissout FeS en formant HS et $FeCl$.

Pour obtenir le sulfocyanure de potassium qui doit servir à la préparation de notre cyanure jaune, on traite dans une cornue un mélange de sulfure ammonique et de sulfure de carbone que l'on soumet à l'action de la chaleur. Par concentration des liqueurs il y aura formation de sulfocarbonate ammonique et dégagt de HS. $2CS^2 + AzH^4S + 2HO = 2\left.\begin{matrix}C^2O^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}S^4 + 2HS$

Le sulfocarbonate ainsi obtenu est distillé dans une cornue avec du sulfure de potassium, il se formera ainsi du sulfocyanure de potassium et du sulfure ammonique accompagné de HS qui se dégageront tous deux, quant au CS HS il restera dans la cornue.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\2AzH^4\end{matrix}\right\}S^4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 \Bigg\} = \left.\begin{matrix}C^2Az\\K\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}S^4$$

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\2AzH^4\end{matrix}\right\}S^4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 \Bigg\} = \left.\begin{matrix}C^2Az\\K\end{matrix}\right\}S^2 + 2\left.\begin{matrix}AzH^4\\H^2\end{matrix}\right\}S^4.$$

Impuretés du Cyanure jaune de Bourxwiller.

Il peut renfermer du $KOCO^2$ provenant de l'acétate de potasse employé et du $KOSO^3$ (impuretés du carbonate de potasse). Mais si la cristallisation et l'égouttage des liqueurs est bien conduite, on peut obtenir un cyanure jaune presque pur, le SO^3KO cristallise seul et le $KOCO^2$ restant dans les eaux mères.

Il peut arriver cependant que le charbon ait réduit le $KOSO^3$ en KS, le sulfure peut alors accompagner le cyanure jaune comme impureté, il est facile

MM. Fordos et Gélis ont fait du Cy. j. comme suit :

1) $2\,CS^2 + Ag\,H^4S = C^2S^4\,Ag\,H^4S^4 + 2HS$ sulfocarbonate d'Ag qui chauffé avec KO ou KS

2) $C^2S^4\,Ag\,H^4S + KS = Cy.S.KS$

3) $3\,Cy.S.KS + 5fe = Cy.$ jaune

La 2: Réact. s'explique $\left.\begin{matrix} C^2S^2 \\ Ag\,H^4 \\ Ag\,H^4 \end{matrix}\right\} S^4 + \left.\begin{matrix} K\,\}S^2 \\ Ag\,\}S^2 \\ K\,\}S^2 \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2S^2 \\ Ag \\ K \end{matrix}\right\} S^4$

$\left.\begin{matrix} K^2 \\ (Ag\,H^4)^2 \end{matrix}\right\} S^4$

et $\left.\begin{matrix} H\,\}S \\ H \\ (Ag\,H^4)^2 \end{matrix}\right\} S^4 = \left.\begin{matrix} H\,\}S^2 \\ H \\ +\,Ag\,H^3 \\ Ag\,H^3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2S^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\} S^4 =$

La 3: Réact = $\left.\begin{matrix} Cy\,S.KS \\ Cy\,S.KS \\ Cy\,S.\boxed{KS} \end{matrix}\right\} + 5fe = \begin{matrix} (Cy^3fe)\,K^2 \\ +\,KS + 4fe\,S \end{matrix}$

Ce procédé a été mis en oeuvre, prix 1.50 le K° présenté à l'Académie.

KS CyS n'agit pas avec le sel ferrique

SO³ KO, nBaO. si concentré = sel double

KS

KO

CO^2KO } alcalin.

Explic. Liebig : Cy K + Fe = Cy J. avec alcool et retire KCy

Remke Cy³ Fe'' K² = Cy J. " " " " sicc.

On constate la présence quantitative du fer pour en constater la présence dans un cyanure jaune, on le soumet à la calcination, il se décompose en CyK et en carbure de fer avec dégagt. d'N. On reprend par de l'eau dans laquelle il sera facile de retrouver après évaporation le ferro-cy.

Réactions du Cyanure jaune.

Il est a été longtemps considéré comme une cyanure double de fer et de potassium, mais on a reconnu depuis qu'il ne précipite pas par le sulfate ammoniaque, le fer ne s'y trouve donc pas dans un état ordinaire de combin. moléculaire, autrement dit la molécule de fer n'existe pas à l'état libre mais à l'état de combinaison intime avec le cyanogène pour former un véritable radical composé (quant à l'ordre d'éléments) dans lequel les réactifs du fer ne sont plus capables de le déceler. Ce radical est le ferrocyanogène $Cy^6 Fe^2$, radical diatomique qui se combine à 2 de K pour former une combin. salina de ferrocyanure de potassium $\left.\begin{matrix} Cy^6 Fe^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\}$.

Or $K^2 Cy$ est parfaitement détectable par tous les réactifs de ce métal, en effet l'acide tartrique, le chlorure de platine, l'acide hydrofluosilicique en solution concentrée donnent avec une solution concentrée de cyanure jaune les précités caractéristiques de la potasse.

Le cyanure jaune est donc un sel potassique et ce qui le prouve encore, c'est que quand on le met dans des conditions telles qu'une double décomposition soit possible, c'est toujours sur le K^2 que se porte l'échange.

Et ainsi que dans la réaction du cyanure jaune sur les dissolutions métalliques réactions caractéristiques pour un grand nombre d'entre elles, c'est toujours le K^2 qui

qui est remplacé en totalité ou en partie par un ou plusieurs atomes de métal de la dissolution, nous aurons donc ainsi 2 classes de cyanoferures, les cyanoferures ordinaires dans lesquels les 2 éq. de H du cyanure jaune ont été remplacés par 2 équiv. de 2 métaux et qui ont pour formule générale $\left.\begin{matrix} Cy^3 Fe \\ M^2 \end{matrix}\right\}$ et les cyanoferures doubles dans lesquels 1 éq. de H seulement a été remplacé par un éq. d'un autre métal et qui ont pr formule générale $\left.\begin{matrix} Cy^3 Fe \\ K\ M \end{matrix}\right\}$ Comme ex d'un cyanoferure double nous citerons les cyanoferures doubles de potassium et de chaux, de potassium et de strontiane, de potassium et de baryum.

Le cyanure jaune donne un ppté brun marron avec les sels de cuivre ou une simple coloration jaune brunâtre suivant l'état de concentration de la solution métallique, un ppté blanc bleuissant à l'air avec les sels ferreux, un ppté de bleu de Prusse avec les sels ferriques.

Explication rationnelle de ces réactions.

Cyanure jaune et Plomb.

$$\left.\begin{matrix} Cy^3 Fe \\ K^2 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 2NO^4 \\ Pb^2 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} Cy^3 Fe \\ Pb^2 \end{matrix}\right\} \text{insol.} + \left.\begin{matrix} 2NO^4 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4 \text{ soluble}$$

Cyanure jaune et fer ferreux.

$$\left.\begin{matrix} Cy^3 Fe \\ K^2 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} S^2 O^4 \\ Fe^2 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} Cy^3 Fe \\ Fe^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} S^2 O^4 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Donc le ppté que forme le cyanure jaune dans les sels ferreux est du cyanure ferreux ordinaire mais qui au contact de l'air éprouve une modification et se transforme en bleu de Prusse.

Cyanure jaune et ferricum.

$$\left.\begin{matrix} 3(Fe Cy^3) \\ 6K \\ 3S^2 O^4 \\ 2Fe^2 \end{matrix}\right\} O^{12} = \left.\begin{matrix} 3(Fe Cy^3) \\ 2Fe^2 \end{matrix}\right\} \text{ou } \left.\begin{matrix} 3Fe Cy^3 \\ Fe^{III} \end{matrix}\right\} \text{bleu de Prusse} + \left.\begin{matrix} 3S^2 O^4 \\ K^6 \end{matrix}\right\} O^{12}.$$

Cyanure Rouge.

Il se prépare en oxydant le cyanure jaune, on produit ordinaire. cette

oxydation si l'acide Fer rouvant de chlore $2(Cy^3Fe\,K^2) + Cl = KCl + Cy^6K^3Fe^2$.
Par le passage du Cl la liqueur de jaune qu'elle était prend une teinte rougeâtre et par évaporation donne des cristaux rouges de cyano ferrure de potasse. Le sel qu'on a longtemps considéré comme un cyanure double formé par la combinaison du cyanure ferrique Fe^2Cy^3 avec 3 éq. de KCy est considéré aujourd'hui et à juste titre comme un véritable sel de potasse formé par la combinaison du K avec un radical complexe triatomique Fe^3Cy^6 et ce qui le prouve c'est que toujours le double échange se porte sur K^3 il en est ainsi dans les réactions que présente ce sel avec les différentes dissolutions salines et les précipités qui se forment le plus souvent sont des combin. de ce radical triatomique avec les différents métaux.

Réactions. Il donne avec les sels ferreux un précipité bleu, avec les sels ferriques une coloration brunâtre sans précipité, avec les sels de zinc un précipité jaune caractéristique, avec les sels de manganèse un précipité verdâtre, avec l'alumine un précipité blanc.

Cyanure rouge et sels ferreux. $\left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\K^3\\3SO^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\Fe^3\\3SO^2\\K^3\end{matrix}\right\}O^6$ le précipité bleu de France est Cyanure différent du bleu de Prussien par sa composition moléculaire.

Cyanure rouge et ferricum $\left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\K^3\\3SO^2\\Fe^2\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\Fe^2\\3SO^2\\K^3\end{matrix}\right\}O^6$ composition relative à la substance organique 2 fer

Certains corps réducteurs ramènent le cyanure rouge à l'état de cyanure jaune ainsi le détrage passe à l'état d'oxyde plombique, l'oxyde de chrome à l'état d'acide chromique, l'oxyde manganeux à l'état d'oxyde manganique MnO^2 quand on les fait bouillir en présence de KO.HO avec le $K^3Cy^6Fe^2$.

Réduction du cyanure rouge par PbO.

$$\left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\K^3\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2=\left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\H^4\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}2(Cy^3Fe)\\K^2\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O^4+H$$

Réduction par le sesquioxyde de chrome

$$\left.\begin{matrix}3(Cy^6Fe^2)\\K\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}Cr^2O^3\\K^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^3=\left.\begin{matrix}3(Cy^6Fe^2)\\K^4\end{matrix}\right\}+Cr^2O^6KO+4HO.$$

La forme de cyanure jaune est le bichromate de potasse.

Cyanure de Potassium

Ce sel peut se préparer par calcination directe du cyanure jaune dans un creuset, le cyanure jaune se décompose en KCy soluble et en FeCy insoluble, se dédoublant d'ailleurs à cette température en FeC^2 carbure de fer insoluble et en Cy qui se dégage.

Ce procédé est à la vérité un peu dispendieux parce que la totalité du Cy qui est combiné au fer dans le cyanure jaune est perdue pour le fabricant puisque elle se dédouble en Az libre et en C qui se combine au fer. On a proposé de calciner le cyanure jaune en présence de $KOCO^2$ pour fixer le Cy à l'état de KCy on obtient ainsi 3 KCy au lieu de 2 KCy, à cet effet on fait fondre dans un creuset couvert un mélange de 8 pr. de cyanure jaune, 3 de CO^2KO et 1 de charbon. La matière refroidie est traitée par l'eau froide si il reste une quantité considérable de CyK. Le C a pour but d'empêcher la formation de CyOKO, seulement dans cette opération il est presque impossible d'obtenir un KCy pur de $KOCO^2$. Ce sel se reconnaît à son insolubilité dans l'alcool. KCy au contraire étant très soluble. On peut encore pour reconnaître la présence de $KOCO^2$ dans un KCy ajouter à un poids déterminé de KCy une quantité d'iode déterminée par le calcul, il se forme KI + CyI, si le KCy renferme du $KOCO^2$ la quantité d'Iode employée sera trop forte et la solution au lieu d'être incolore, sera colorée

66

en rouge, l'iode en excès s'étant dissout en faveur de KI.

Réactions. Le Hg sert à séparer certaines dissolutions métalliques par voie humide. Les sels de cuivre donnent par Hg un précipité de Cu Hg jaune verdâtre qui se redissout dans un excès de Hg.

Les sels de mercure ne donnent pas de précipité avec Hg. Le Hg Hg étant soluble, cependant si le Hg devait renfermer du $HO.CO^2$, il se formerait un précipité jaune rougeâtre de $HgO.CO^2$.

Les sels de Cadmium donnent avec Hg un précipité de Cd Hg blanc, soluble comme Cu Hg dans un excès de Hg.

Le Hg peut servir à distinguer les sels de cuivre des sels de Cadmium et de mercure. En faisant passer un courant de H^2S le Cu ne se sépare pas par précipité de la dissolution de son cyanure dans Hg tandis que Cd Hg et Hg Hg sont précipités dans les mêmes conditions à l'état de CdS, HgS.

Le Hg est aussi souvent dans les essais par voie sèche. Le Hg réduit par voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques en se transformant en HgO, tout ainsi qu'il réduit l'iode de cuivre, le sélénium, le molybdène à l'état métallique.

Sulfocyanure de Potassium.

Ce réactif sert à caractériser les dissolutions des sels ferriques. On le prépare en faisant fondre et calciner le mélange de 4 p. de Cyanure jaune, 17 de KHO^2 et 16 de S. On observe un dégagement de SO^2 produit de l'oxydation des vapeurs de soufre. Il se forme dans cette réaction du FeS et du $\frac{K}{Cy}\}S^2$, le soufre joue ici un rôle tout à fait analogue à celui que joue l'oxyg. dans l'oxydation du cyanure jaune, ici il y a sulfuration, là oxygénation.

Quand la calcination est bien faite on obtient, en reprenant au lieu une dissolution ne donnant pas trace de sulf. avec les sels ferreux et une coloration rouge de sang avec les sels ferriques. Après évaporation de la solution aqueuse on traite par l'alcool bouillant qui peu à peu indivisement abandonne une belle cristallisation de $Cy_6 Fe_2 K_4$.

N. B. Dans la fabrication du cyanure jaune par le procédé de Bussy et Boullay, il peut se produire du sulfocyanure de potassium qui provient de l'impureté des matières premières qui se trouvent en présence. On sait en effet que les matières animales employées renferment souvent du soufre qui peut agir comme sulfurant sur le KCy déjà formé en empêchant dans cette préparation du KCO^2 préparé antérieurement dans une manière analogue au $NaCO^2$ obtenu par calcination d'un mélange de craie, de SO^3NO et de charbon. Le NO^2 d'abord obtenu est qui paraît plus avantageux pour la préparation du cyanure jaune renferme toujours des quantités assez notables de $Ca\,S$ et de KS qui interviennent dans la réaction et agissent comme sulfurants, l'on formation de $Cy\,S.\,KS$.

Du Nitroferricyanure de Potassium.

Ce sel est principalement caractérisé par les sulfures, il donne avec les sulfures alcalins des nuances variant du rouge pourpre au bleu indigo. Ce réactif sert par à reconnaître la présence de NS dans une solu-

Production 1°/ Cy.j + NO^2 vap.
2°/ Cy.z. + NO^2 vap.
3/ Cy j. + NO^2
4/ Cy j. + NO^2

Pour la préparer on chauffe modérément au bain marie pendant un temps assez long un mélange de 100g de cyanure jaune, 16 de NO^5HO et 80 d'eau. Il se forme d'abord du cyanure rouge par l'action du cyanure jaune par NO^5HO et du NO^2O. Puis le cyanure rouge est peu à peu transformé en nouveau produit par fixation d'un équiv. de NO^2 et élimination d'un de HCy.

Et en effet $K^3Cy^6Fe^2 + HCy + NO^2 = Cy^5K^2(NO^2)Fe^2$. Dans le nitroferricyanate de potasse le K seul peut être déplacé et remplacé par 2 Cy d'un autre métal, c'est donc un véritable sel de potasse, donnant d'ailleurs toutes les réactions des sels de potasse. Et comme dans les cyanures jaune et rouge le fer existe à l'état moléculaire particulier qui ne permet pas d'en reconnaître la présence par les réactifs ordinaires de ce métal ce qui rend très admissible la théorie qui considère ce composé comme résultant de la combinaison d'un radical triatomique négatif $Cy^5NO^2Fe^2$ avec 2 molécules de K (+).

Production de ce corps. 1° $Cy^6K^3Fe^2 + NO^5HO = HCy + Cy^5K^2(NO^2)Fe^2 + O^3$

2 $HCy + NO^5HO = HCy + NO^5HO$. Dans cette réaction nous voyons se produire des composés fixes, nitroferricyanure et nitre, et des composés gazeux ou volatils. O et HCy.

O est de cette réaction il peut y en, former une secondaire exprimée par l'équation ? $5(Cy^3K^2Fe) + 4(NO^5HO) = Cy^6K^3Fe^2$ (gamm. rouge) + $+ Cy^5NO^2Fe^2K^2$ (nitroferricyanate) + $2(KO.NO^5) + KO.NO^5 + C^2Hy$.

Ce cyanogène se trouvant en présence de l'eau qui tient tous les sels en dissolution se combine avec elle et forme un composé insoluble qui apparaît

toujours au commencement de la réaction, c'est l'oxamide $C^4Az^2H^4O^4$, mais cette oxamide se trouvant en présence d'un excès de NO^5HO sera décomposée en C^4H^8, en Az et en HO. $C^4Az^2H^4O^4 + Az^2O^6HO^2 = AzH^4 + 6HO + C^4O^8$. Aussi observe-t-on toujours dans cette opération un dégagement d'Az et de CO^2. Cette 2e réaction ne se produit que quand le cyanure jaune est en excès relativement à l'acide nitrique.

Théoriquement 2 éq. de cyanure jaune exigent pour être transformés en cyanure rouge, puis en nitroferricyanure 3 équiv. de NO^5HO.

$$Cy^6K^4Fe^2 + 3(NO^5HO) = 2(KO,NO^5) + HO + C^2Az^4 + O^2 + Cy^5K^2(NO^2)Fe^2.$$

Ce composé a été principal. étudié par Blagden. Quand l'oxydation par NO^5HO est terminée, on concentre la solution. Les premiers produits de la cristallisation sont du nitre presque pur. Le nitroprussiate cristallise en dernier lieu sous forme d'aiguilles rouges.

Réactions du nitroprussiate de potasse sur les sulfures alcalins

$$\left.\begin{matrix} K^2Cy^5Fe^2(NO^2) \\ Cy^5K^2Fe^2(NO^2) \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} 2NaS \\ 2NaS \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} (2FeS) + K^2Cy^2 + Na^2Cy^2 \\ (2FeS) + K^2Cy^2 + Na^2Cy^2 \end{matrix}\right\} + 2NO^2.$$

Cette réaction produit donc du FeS insoluble, du cyanure jaune, du KCy et du $NaCy$ et du NO^5HO soluble, plus du CyH, de l'AzH qui se dégagent et enfin du NO^2 qui colore momentanément le liquide et qui ne tarde pas à se dégager en laissant une solution incolore. Cette réaction ne se fait pas en présence d'un acide, d'où on sait que la liqueur doit être complètement neutralisée. Les acides décomposent le nitroprussiate en dégageant de CyH, du NO^2 et formant un mélange de sel de fer et de potasse. $Cy^5K^2Fe^2NO^2 + 5HCl = Cy^5H^5 + NO^2 + Fe^2Cl^2 + K^2Cl^2$.

On peut comparer au nitroferricyan. de K, celui de fer S. ou thiosulfate de fer.

Il s'obtient par action du $NO^3KO + SO^3Fe^2O^3 + KCy$

$(S^3Fe)(S^2NO^2)K^2) + K^2S^2$ qui avec HCy =

Iodure de Potassium

Différents modes de préparation.

1°. Courant d'IH passant dans une solution de CO^3K^2. $KOCO^2 + IH = KI + CO^2 + H$.

a. On peut préparer l'IH devant servir à la préparation de KI en faisant passer un courant d'HS dans de l'eau tenant [illegible] en suspension, que l'on chauffe légèrement au bain-marie. [illegible] Il se produit de l'eau et du composé HS en HI très soluble [illegible] qui se dégage.

b. On peut le préparer encore en ajoutant à l'eau au fond de laquelle se trouve l'Iode une petite quantité de KI qui va dissoudre une certaine quantité d'Iode négligeant de la couleur beaucoup plus faiblement que KI qui passe dans la solution. Il marque que l'Iode diminue de transformé en KI, une nouvelle quantité de matière iodée vient prendre sa place et la même quantité de KI finira donc par dissoudre autant d'Iode qu'on voudra, pour le transformer en KI sous l'influence du courant de HS. Il suffit ensuite de filtrer la solution d'IH.

c. On peut aussi, partant toujours du même principe, mélanger dans un ballon l'Iode au $KOCO^2$ et faire passer dans le mélange additionné d'eau un courant d'HS. Il forme d'abord un dépôt de soufre et production de KI qui réagit sur le $KOCO^2$.

2. Cette formation de KI peut s'expliquer d'une autre façon, on peut admettre en effet que HS exerce son action sur le $KOCO^2$ en formant du CO^2 et de KS lequel KS serait alors décomposé par l'Iode avec production de KI et précipitation de Soufre. Partant de cette réaction on a proposé de traiter le sulfure de potassium par l'Iode, mais les produits qu'on obtient ainsi ont toujours

une manière ou elle dû à des traces d'HS ou de HS dont il est impossible de les débarrasser complt. Ces numéros mixtes on peut les utiliser en passant du BaS dans une liqueur la solution pour de l'iode. Digest de S, formation de BaI soluble. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à un certain degré de concentration et traitée par une solution chaude et très concentrée de SO^3HO que on filtre pour séparer $BaO.SO^3$ et on obtient une solution renfermant HI et l'acide $HOSO^3$ employé, on décante à siccité et on reprend par de l'alcool qui ne dissout que HI et laisse comme résidu l'excès de SO^3HO.

3. L'iode en présence du P et d'un peu d'eau avec formation d'IH et de PhO^3. $Ph + 3I + 6HO = (PhO^3.3HO) + 3HI$.

On prend 2 p. de Ph que l'on chauffe avec précaution dans 200 p. d'eau à la lampe à alcool, on ajoute l'iode par petites quantités à mesure que la décoloration se fait et on chauffe graduellement la température (l'entonnoir qui le sert pas chauffer au point de volatilisation HI produit) quand on a ajouté approximativement la quantité d'iode déterminée par le calcul et que la décoloration est complète (preuve que tout l'iode a passé à l'état d'IH) on filtre pour séparer les traces de phosphore rouge qui se forment toujours, puis on ajoute de l'eau de chaux pour porter PhO^3 à l'état de $PhO^3.3CaO$ et forme du CaI soluble. On filtre de nouveau et on ajoute à la solution contenant HI évaporée une solution concentrée de SO^3HO formation de HI et de SO^3CaO peu soluble, on filtre le liquide bouillant, on évapore à siccité et on reprend par l'alcool qui sépare les dernières traces

78

de CaO, SO^3 et fournit une solution de HI pure. Cette préparation de HI par PH^3 est sans aucun danger.

4°. On traite le $HOIO^5$ par le I. Formation de HI et de $FeO.IO^5$ insoluble. Ce procédé est désavantageux parce que le gâté est en masse et qu'il retient des quantités considérables de HI qu'on ne peut lui enlever que par un lavage prolongé. (Perte de temps et de combustible pour obtenir une solution aussi étendue de HI.)

5. Si l'on ajoute au FeI un excès d'iode, il devient neutre $Fe^2I^3 + FeI$, réduit ainsi obtenu est traité par $HOIO^5$ donne de HI plus un gâté de $Fe^2O^3, 3HO + FeO.HO$ avec dégagt de $HOIO^5$. Le gâté ferreux ferrique hydraté qui est beaucoup plus grenu présente un lavage bien plus facile.

6. Enfin on obtient l'iodure potassique en saturant $KO.HO$ par l'iode $6KOHO + 6I = 5KI + IO^5KO.HO$. On évapore à siccité le produit de la réaction on surchauffe pour réduire $KOIO^5$ en KI (on sait bien d'ajouter un corps réducteur tel que C) après fusion on fait refroidir, on reprend par l'eau et on filtre pour faire cristalliser.

Impuretés du KI. L'iodure potassique peut renfermer de $KOHO$, de $KOIO^5$ les iodures de commerce à réaction fortement alcaline, il cristallise plus belle et plus grande de nouveau dans ce cas; du KCl (impureté de $KOIO^5$) enfin de l'iodate de potasse.

L'iodure potassique pur traité par un acide est décomposé avec formation de HI et d'un sel potassique correspondant à l'acide employé. La réaction est donc inutile, mais peu peut que le KI renferme de $KOIO^5$ ce sel étant décomposé par la même réaction avec formation de sel potassique et mise en liberté

l'acide iodique. L'acide azotique réagira avec l'AH (provenant de HI) en formant de l'eau et de l'iode libre, qui se dissoudra dans l'excès d'iodure avec l'AH, colorera le liquide en rouge. $5HI + IO^5 = 5HO + 6I$.
La coloration rouge sera donc le signe de la présence d'un iodate et la preuve d'une calcination incomplète.

Obs. Pour cette réaction il faut employer un acide étendu, car un acide concentré décomposerait très rapidement HI, ce qui pourrait empêcher la mise en liberté de l'iode. L'acide iodique donne la réaction la plus nette. Quand l'iodure ne renferme que des traces d'iodate, la coloration rouge due à l'iode peut ne plus être appréciable, dans ce cas quelque étendue que soit la solution, l'amidon révèle toujours l'iode par la coloration bleue caractéristique de l'iodure d'amidon.

Présence des chlorures. Le AG provenant de l'empoisonnement du HCO² emploie se trouve souvent mélangé au HCl en assez forte proportion. Il y a plusieurs méthodes pour en reconnaître la présence. 1° On ajoute à la solution d'iodure quantité suffisante et même légèrement en excès d'un réactif bien préparé, mais qui ne donne pas à la précipitation d'un chlorure, le métiate de palladium qui donnera avec le HCl un précipité abondant de PdCl. Tout l'iode de la solution sera ainsi précipité à l'état de PdI, on filtre la liqueur contenant l'excès de réactif. Cette solution contient donc 1° le NO^5PO en excès, 2° le NO^5HO résultant de la réaction de NO^5PO sur HI, 3° le HCl non précipité par le réactif. On lave le réactif avec la plus petite quantité d'eau possible. PdI étant

82

Sgt soluble dans l'eau. On traite ensuite la solution par un courant de HS qui sépare le cuivre de NO^5PO à l'état de PS. On filtre, on fait bouillir la solution pour en chasser l'excès de HS qui pourrait par sa présence donner plus loin de résultats erronés. On fait refroidir on ajoute du NO^5Ag qui donnera un précipité de $ClAg$ dans le cas d'un chlorure.

2. Du SO^3CuO traité avec HI on sépare facilement de CuI, mais si l'on met en présence du SO^3CuO du $FeO.SO^3$ il ne reste plus du CuI qui reste précipité mais bien du Cu^2I précipité blanc, il se produit en effet une double décomposition entre les 2 sulfates dont le résultat est : formation de $Fe^2O^3.3SO^3$ et de SO^3Cu^2O qui alors réagira sur HI. $2(FeO.SO^3)+2(CuO.SO^3)=Cu^2O.SO^3+Fe^2O^3.3SO^3$.

On précipite précédemment le cuivre à l'état de Cu^2I, ce sel étant beaucoup moins soluble que le CuI et après l'iode est soluble de ses dissolutions salines. Tout l'iode se trouve donc précipité, on filtre et la solution renfermera 1° du SO^3H^2O résultant de la réaction du SO^3CuO sur HI. 2°) du $3SO^3Fe^2O^3$ (oxydation du $FeSO^3$ par $CuO.SO^3$). 3°) du SO^3CuO et du SO^3FeO en excès, n'agissant pas conséquemment pas réagir l'un sur l'autre, rare ne reste que l'affinité de l'iode pour le Cu^2 qui détermine la réaction du SO^3CuO sur $FeO.SO^3$ et il ne se forme qu'accidentellement SO^3Cu^2O qu'il en faut pour précipiter l'iode de la solution.

On ajoute à cette liqueur du AgH^4S qui précipite SO^3CuO, SO^3FeO et $3SO^3.Fe^2O^3$. On filtre, la solution renfermera du $NO.SO^3$ de $AgH^4O.SO^3$ de HI et un excès de précipitant AgH^4S. On évapore à sec et on calcine pour chasser NH_4, NH^4S et $AgH^4O.SO^3$, il reste enfin de compte $NO.SO^3$ et HI. La calcination peut se faire dans une capsule en porcelaine. Après refroidissement on reprend par l'eau

on constate la présence de HCl par NO^5Ag.

Note. Sur la séparation du HI et de IO^5HO.

1. On opère cette séparation en calcinant l'iodure impur avec du charbon qui réduit IO^5HO en se transformant en CO et en donnant de l'HI ! $IO^5HO + C = HI + 3CO^2$

2. On peut opérer cette séparation en dirigeant un courant de HS dans la solution de HI + IO^5HO. Il y a réduction de l'IO^5HO en HI, formation d'eau et dépôt de soufre $5IO^5HO + 6HS = 6S + 6HO + HI$.

Réactions de la préparation de KI.

1° Préparation par HI et CO^2KO. $\left.\begin{matrix}I^2\\H^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}I^2\\K^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \begin{matrix}C^2O^4\\H^2O^2\end{matrix}$.

2° préparation de HI par I et HS. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H^2\\I^2\end{matrix}\right\} + S^2$

2 préparation de HI par HS et I. $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2 + I^2 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}I^2 + S^2$

6 " " BaS et I. $\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}S^2 + I^2 = \left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}I^2 + S^2$

ou. $\left.\begin{matrix}Ba^2\\I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Ba^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}K^2\\I^2\end{matrix}\right\}$.

3 préparation de HI au moyen du Ph.

$$\left.\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}I^3\\I^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H^3\\I^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$$
$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 \quad I^3 \qquad \left.\begin{matrix}H^3\\I^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$$

Il peut aussi se former dans certaines conditions de PhO^5 outre le PhO^3 par oxydation et il détermine si l'air.

6 Quant à la réaction de l'I. sur la potasse pour les usages rationnels nous partirons de celle du Cl sur KO.HO.

On sait que $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

86

De même pour la réaction de l'Iode sur la potasse caustique nous aurons,

$$\left.\begin{array}{l} \frac{I}{I}\}+\frac{K}{H}\}O^2 \qquad \frac{I}{K}\}+\frac{I}{H}\}O^2 \\ \frac{I}{I}\}+KH\}O^2 = IK+\frac{I}{H}\}O^2 \\ \frac{I}{I}\}+\frac{K}{H}\}O^2 \qquad \frac{I}{K}\}+\frac{I}{H}\}O^2 \end{array}\right\} =$$

somme brute $6I + 6KO.HO = 5IK + IO^5KO$.

Il y a ainsi mise en liberté de l'O qui viendrait réagir sur le produit de la réaction du 3e équiv. de $\frac{I}{H}\}O^2$ plus avec un 3e équiv. de $\frac{K}{H}\}O^2$, réaction qui est la suivante $\frac{I}{H}\}O^2+\frac{K}{H}\}O^2=\frac{K}{I}\}O^2+\frac{H}{H}\}O^2$ et or $\frac{I}{K}\}O^2+4O=\frac{IO^4}{K}\}O^2$ Iodate de potasse.

Il y aura donc en fin de compte formation de 5 éq. de KI et de 1 éq. de IO^5KO ou $\frac{IO^4}{K}\}O^2$.

Autre explication de la même réaction.

$3I^2+(KOHO)^3 = 3KI + 3(IO.HO)$ acide hypoiodeux.

Voici donc $3IO.HO$ en présence d'une nouvelle équivalent de $KO.HO$. On prendra équiv. donnera $IO.HO+KO.HO=IO.KO+2HO$. et les 2 autres donnera ont de l'IH et de KO qui viendra oxyder l'$IO.HO$ hypoiodite de potasse produit de la 1re réaction. $2(IO.HO)=O^4+2IH$.

$O^4+IO.HO=IO^5HO$. $\qquad 2HI+2(KO.HO)=2KI+2HO^2$.

Bichromate de Potasse.

Ce réactif est employé à 2 fins dans les analyses. Tout 1° comme réactif de séparation, il a en effet 2 distinctes contraires des solutions métalliques. Avec l'Ammoniaque un ppté orange rouge avec les sels d'argent, jaune orange avec les sels de mercure, jaune vif (jaune de chrome) avec les sels de plomb.

le Commerce indiquant, il est en effet à faire passer à un degré supérieur d'oxydation les dissolutions capables de l'accepter, ainsi que le SO^2 réduit le bichromate de potasse en passant à l'état de SO^3 et transforment le bichromate en sesquioxyde de chrome qui se combine avec SO^3 pour former du sulfate de sesquioxyde de chrome dont nous avons une dissolution verte.

$$2CrO^3.KO.HO + 3SO^2 = Cr^2O^3.3SO^3 + KO.HO$$

C'est ainsi que les sucres, le carbone réduisent le bichromate à l'état de sesquioxyde de chrome. De matières certaines substances organiques sont aussi réduites facilement par le bichromate de potasse. Lorsqu'on mélange de l'acide sulfurique et du $2CrO^3.KO.HO$ il se produit une réaction vive accompagnée d'un dégagement abondant de CO^2 et de vapeur d'eau. Le résidu qui est très charbonneux (vous le C. l'acide sulfurique ne pouvant pas opérer la combustion) renferme du sesquioxyde de chrome vert et qui reste combiné à la potasse à l'état de chromite de potasse. L'acide formique est aussi énergiquement réduit par le bichromate de potasse.

Préparation.

Le bichromate de potasse s'obtient par calcination du fer chromé avec du nitre il y a formation d'acide chromique qui reste combiné à la potasse à l'état de $CrO^3.KO$ neutre. Il se forme de l'acide chromique et le nitre est transformé en potasse. On reprend par de l'eau le résidu de la calcination, après filtration on concentre la liqueur et on fait cristalliser. Les cristaux sont redissous dans de l'eau et traités ultérieurement par un peu de $KO.HO$,

L'ac. F ou la Crème de Tartre s'oxyde facilement et dégage CO_2 en présence de $2\,CrO^3.KO$.

L'Emétique aussi réduit le bichromate.

As^2O^3 s'oxyde aussi; donne l'arsénite de KO + le chromate neutre

Le cyanure jaune ne s'oxyde pas avec le bichromate.

Soit l'arsénite de KO

$$\left.\begin{array}{l} 2\left(\begin{array}{l} Cr\,O^3 \\ Cr\,O^3\,KO \end{array}\right. \\ 3\left(\begin{array}{l} As\,O^3\,KO \\ \downarrow \\ O^2\,KO \end{array}\right. \end{array}\right\} 3\,As\,O^5\,KO$$

Si on veut formuler le bichromate on le compare à

$$\left.\begin{array}{l} S^2O^4 \\ S^2O^4 \\ H^2 \end{array}\right\} O^6 \qquad \left.\begin{array}{l} Cr^2O^4 \\ Cr^2O^4 \\ K^2 \end{array}\right\} O^6$$

Ac. Disulfurique qui provient de la décomposition du Bisulfate

$$\left.\begin{array}{l} S^2O^4 \\ S^2O^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} O^8 = \begin{array}{l} H^2 \\ H^2 \\ O^2 \end{array} + \left.\begin{array}{l} S^2O^4 \\ S^2O^4 \\ H^2 \end{array}\right\} O^6$$

La réact. de l'Emétique :

$$\left.\begin{array}{l} T\,\boxed{Sb^2O^5}\,KO \quad Cr^2O^3KO \\ T\,\boxed{Sb^2O^3}\,KO \quad \boxed{Cr^2O^3}\,KO \\ T\,\boxed{Sb^2O^3}\,KO \quad Cr^2O^3 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} Sb^6O^{15} \\ 3(Sb^2O^5) \\ 2(Cr^2O^3)KO \end{array} \qquad 3((Sb^2O^5)/KO)$$

$$T + O = CO^2 + H^2O$$

Préparation

$$\left.\begin{matrix} Fe \\ Cr \end{matrix}\right| + NO^5KO = \left.\begin{matrix} Fe^2O^3 \\ CrO^3KO \\ KO \\ NO^5KO \end{matrix}\right\}$$

Souvent on obtient coloration verte de suite par action du nitrite sur CrO^3KO

$$Cr^3Cl^2 + NO^5KO$$

il y a formation de NO^5KO et de bichromate (si on ne mettait directement N au traitement par NO^5HO le produit de la calcination, au lieu de production d'un liquide rouge de bichromate, on obtient une solution pourvue au vert avec la plus grande facilité. En effet les produits mêlés se trouvent en présence à l'état libre, le bichromate de potasse, qui est sur lui comme d'autant s'est transformé en CrO^3. Action du NO^5HO sur CrO^3KO cristallisé. $2(CrO^3KO) + NO^5HO = 2CrO^3HO,HO + NO^5KO$.

Action de NO^5HO sur le nitrate $NO^3KO + NO^5HO = NO^3HO + NO^5KO$ et par suite

$$3NO^5 + 4(CrO^3HO) = 3NO^5Cr^2O^3 + 4NO^5HO.$$

Il y a donc en présence des vapeurs nitreuses dans formation du CrO^3HO en nitre et en nitrate de sesquioxyde de chrome qui donne à la solution sa coloration verte.

Par évaporation de la solution on obtient d'abord une cristallisation de nitre, le bichromate cristallise en dernier lieu et peut être purifié complètement par une seconde cristallisation.

Impuretés. Le $2CrO^3HO,HO$ renferme quelquefois du SO^3HO, pour en reconnaître la présence on traite par un sel de baryte après avoir rendu la liqueur acide par SO^3HO. Le BaO,CrO^3 qui est insoluble dans l'eau se dissout dans SO^3HO.

BaO,SO^3 au contraire est insoluble dans SO^3HO.

Pour reconnaître la présence du NO^3HO dans le produit brut de la calcination du fer chromé avec $NO^5HO + CaO,HO$ on ajoute aux eaux de lavage de ce produit du SO^3FeO et du NO^5HO. Il se dégage des vapeurs nitreuses qui redissolvent sur le fer, le transformant en nitrate ferrique.

Permanganate de Potasse. Mn^2O^7KO

Réactions.

Le Permanganate de potasse est un réactif de beaucoup d'une foule de composés oxydables p. ex. des sels ferreux, des sels stannreux. Ajoutons une solution en feu acide de SO^3FeO décolorée complètement une autre solution de permanganate et décolorée une quantité de ce sel proportionnelle à la quantité de SO^3FeO contenu dans le sel ferreux.

Quand une fois tout le sel ferreux aura passé à l'état de sel ferrique, une goutte de solution de permanganate ajoutée en plus, colorera la solution de fer en violet et indiquera que la transformation est complète. Il en est de même des solutions stannreuses.

Ces réactions se passent dans un milieu acide, il en est d'autres qui ont lieu dans un milieu alcalin, alors le permanganate de potasse donne avec l'iodure potassique un dépôt brun de peroxyde de manganèse hydraté avec formation d'iodate de potasse.

Réaction du permanganate sur un sel ferreux (Milieu acide)

$$10(SO^3FeO) + Mn^2O^7KO + 8(SO^3HO) = 5(3SO^3Fe^2O^3) + 2(SO^3MnO) + SO^3KO + 8HO.$$

Sur un sel stannreux (Milieu acide)

$$5(ClSnHO) + Mn^2O^7KO + 3HCl = 5(ClH.SnO^2) + 2MnCl + KCl + 3HO.$$

Le ~~stannique~~ chlorure stannique peut être considéré comme une dissolution d'acide stannique dans HCl.

Sur KI (Milieu alcalin)

$$2(Mn^2O^7KO) + KI = IO^5KO + 2KO + 2Mn^2O^4.$$

Il se forme ici ni oxyiodure, ni protoxyde parce que ces hydrates se

Il en est de même de l'arsenite de KO, décoloration, dépôt de Mn^2O^3

$$As\,O^3\,KO + \left.\begin{matrix} Mn^2O^3 \\ O^2 \end{matrix}\right\} KO$$

avec KO mêmes

Le Permang. agit même sur les métaux, le Hg p. ex.

remontrait ainsi par l'acide pour les solutions et les dissoudre, la liqueur étant alcaline et le devenant encore davantage par la mise en liberté de KO du permanganate. Mais il se forme un corps indifférent le MnO^2 peroxyde de manganèse qui est brun.

Cette réaction se passant dans un milieu alcalin

$$2(Mn^2O^7KO) + 3(KO^3HO) = 3(KO^5HO) + 2MnO^2 + 2KO$$

Préparation. On calcine un mélange de potasse caustique, de peroxyde de manganèse et de chlorate de potasse. À cet effet on dissout de la potasse fondue dans la plus petite quantité d'eau possible, on y délaie le MnO^2 et on y incorpore le $KOClO^5$, on mélange intimement, on dessèche avec soin dans une bassine en fer en remuant continuellement, quand la masse est sèche, on élève la température jusqu'au rouge sombre, à ce moment on arrête l'opération.

Le KOClO⁵ fournit l'O pour transformer MnO^2 en MnO^3 et Mn^2O^7.

Le produit brut est pulvérisé et la poudre reste ainsi obtenue est introduite dans 100 parties d'eau bouillante. Quand la liqueur s'est colorée en rouge foncé, on la laisse refroidir, on décante et on neutralise par 10 à 11 parties d'acide qui complète l'oxydation du Mn^2O^7KO qui peut encore transformer la liqueur et qui détermine encore un abondant dépôt de MnO^2 provenant de la décomposition du manganate. On filtre la solution sur de l'amiante (car le papier réduit le permanganate et forme MnO^2 brun) et on obtient ainsi un liquide violet que l'on dégorge à une douce chaleur. Par refroidissement la liqueur concentrée cristallise, les cristaux déjà bien brillants d'un aspect noir sont égouttés sur une bigue.

Il faut avoir soin de ne pas ajouter d'excès de H^2O^4 qui décomposerait le permanganate, en mettant du Mn^2O^7 en liberté et formant du H^2O^4 dans

il serait très difficile de déterminer le MnO^7, les 2 sels étant à peu près également solubles dans l'eau. La décomposition du manganate de potasse se fait par simple ébullition dans l'eau; elle produit du $MnO^2.HO$, $KO.HO$ libre et de MnO^4 hydraté.

$$3(MnO^5.KO) + 3HO = 2(KO.HO) + MnO^2.HO + MnO^7.HO.$$

Bimétaantimoniate de Potasse $SbO^5.KO.HO$.

Ce sel est le résidu précipité des sels de soude dans lesquels il forme un pot cristallin de bimétaantimoniate de soude, le sel de soude est plus soluble.

Préparation. On mélange 1p. d'antimoine avec 4p. de nitre, on projette le mélange par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. Il se forme de l'antimoniate neutre de potasse $SbO^5.KO$ et du nitrite de potasse.

On prend de l'eau froide qui dissout le nitre, le $KO^3.HO$ et une faible proportion d'antimoniate neutre. La preuve que l'eau de lavage contient un antimoniate, c'est que traitée par H^2S, il y a précipitation de SbO^5 hydraté et décomposition de traces de $SbO^5.KO$ neutre en bimétaantimoniate insoluble et en $KO.HO$ qui elle dissout. Aussi les eaux de lavage sont-elles alcalines.

$$2(SbO^5.KO) + 2HO = 2(SbO^5)KO.HO + KO.HO$$

N.B. On pourrait encore prouver la présence d'un antimoniate dans les eaux de lavage du produit de la calcination, en les traitant par H^2S, il y a formation de sulfantimonite nite potassique $(SbO^5.KO + 6HS) = SbS^5.KS + 6HO$, qui au diffus

Il se forme

$$\begin{array}{ll} Sb & KO \\ NO^5 KO & NO^5 KO \\ & Sb^2O^3 KO \\ & Sb^2O^5 KO \end{array} \left.\vphantom{\begin{array}{l}1\\1\\1\end{array}}\right\} + KO \qquad \begin{array}{l} (SbO^3)(KO)^2 \\ (SbO^5)^2(KO)^2 \end{array}$$

par HCl donne une poudre rouge orangée de sulfure d'antimoine hydraté.

$$SbS^5KS + HCl = KCl + SH + SbS^5$$

Étant ainsi donné du bi-antimoniate de potasse insoluble dans l'eau froide à peine soluble dans l'eau bouillante, on le fait fondre avec une recette de potasse caustique dans un creuset en argent (il est impossible d'opérer la fusion dans un creuset en porcelaine, la porcelaine à cette haute temp. étant attaquée par KHO avec formation de SiO^3KO fusible). On obtient ainsi du méta-antimoniate neutre.

$$2(Sb^2O^5)KO.HO + 3KO.HO = 2(Sb^2O^5)K^4O^4 + H^4O^4$$

La masse refroidie se dissout dans une petite quantité d'eau, mais par ébullition le méta-antimoniate neutre se dédouble en méta-antimoniate acide et en potasse caustique: $Sb^2O^5K^4O^4 + H^4O^4 = Sb^2O^5KO.HO$ (bimét.) + KO.HO. (Il faut ajouter qu'une partie du bimét. antimoniate passe par cette ébullition une nouvelle modification et se transforme en antimoniate neutre). Par évaporation on sépare le bimét. antimoniate de potasse assez peu soluble dans l'eau froide qui cristallisera et le Sb^2O^5KO ainsi que KO.HO restent dans les eaux-mères.

La réaction du bimét. antimoniate de potasse n'a de prix comme preuve de la présence d'un sel de soude que quand il se fait dans des solutions complètement neutres. $Sb^2O^5KO.HO$ donne en effet dans une liqueur acide un précipité d'acide antimonique ou méta-antimonique qui pourrait induire en erreur.

On n'emploie pas l'antimoniate de potasse pour préparer les sels de soude car son précipité cristallin (Sb^2O^5NaO) facilement soluble dans l'eau ou les acides, tandis que les méta-antimoniates donnent dans le même cas un

ypte cristallin presque totalement insoluble.

De plus on emploie $Sb^2O^5.HO.HO$ au lieu de $Sb^2O^5.2HO$ parce que ce dernier est décomposé à froid par l'eau en $HO.HO$ et en bimétaantimoniate de potasse et que par conséquent ce dernier qui se formerait tout de même est plus soluble.

Observations sur les formules rationelles des acides antimonique et métaantimonique.

On admet l'existence d'un radical ostéyle SbO^2 analogue au PhO^2 qui serait triatomique; il devrait former un composé analogue à l'acide phosphorique ordinaire et qui aurait pour formule $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$. Mais le composé n'existe pas ou n'a pas encore été découvert, par soustraction de H^2O^2 ce composé hypothétique engendrerait un nouveau composé, cette fois ci monoatomique $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H\end{matrix}\right\}O^4$ et qui constitue l'acide antimonique hydraté.

Mais tout aussi de même que la molécule d'eau qui est triatomique peut devenir hexatomique (et le faire) de même aussi la molécule ostéyle triatomique dans l'acide antimonique peut devenir hexatomique et nous aurons ainsi un composé $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12}$ composé hypothétique mais qui par soustraction de H^2O^2 engendrerait l'acide métaantimonique hydraté $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^{10}$ lequel à son tour par une nouvelle soustraction de H^2O^2 donnera l'acide bimétaantimonique

$$\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^{10} - H^2O^2 = \left.\begin{matrix}SbO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^8$$

Le bimétaantimoniate de potasse peut se former du métaantimoniate de potasse. Un $Sb^2O^5.HO.HO$ pur de métaantimoniate traité par $SO^3.HO$ concentré doit donner un dépôt blanc ($Sb^2O^5.H^2O^2$) sans dégag. d'oxyg. Le nitrate métaantimoniate

102

Borate de Soude.

Usages. Le borate de soude est fort peu employé par voie humide, on en fait seulement par voie sèche dans les essais au chalumeau, il donne en effet avec différentes substances métalliques des perles de couleurs caractéristiques.

Ainsi un sel de cobalt chauffé à la flamme d'oxydation avec du borax donne une perle bleue, cette perle n'est autre chose qu'un borate double cobaltique résultant de la dissolution de l'oxyde de cobalt dans le borax à cette température élevée.

De même un sel de cuivre donne à la flamme d'oxydation une perle verte, brune à la flamme de réduction.

Un sel de manganèse donne à la flamme d'oxydation une perle rouge améthyste.

Le borax est un produit de l'industrie que le commerce tire de 3 sources différentes.

Préparation. 1. Depuis longtemps on savait que certains lacs de l'Asie centrale et du Thibet renferment en dissolution du borate de soude naturel, lequel se dépose par suite de l'évaporation des eaux pendant les chaleurs de l'été, sous forme de cristaux cristallins. Les cristaux, borax brut, connus sous le nom de Sinkal sont exploités depuis un certain temps déjà, ils renferment outre le borax quantité d'autres sels, du sable et de l'argile. Une purification grossière est pratiquée sur la rive même de l'exploitation. On traite les cristaux par de l'eau bouillante de manière à les gonfler complètement et la solution filtrée renferme du biborate de soude mélangé d'une grande quantité de matière grasse,

pour l'en débarrasser, on la fait bouillir avec du lait de chaux de manière à saponifier la matière grasse et à la transformer en un savon calcaire insoluble. On filtre de nouveau et la solution incolore fournit le produit nommé Ambal qui est expédié en Europe pour y être raffiné.

2. Depuis quelques années en Angleterre et France (à Bordeaux) on en Angleterre un minerai assez répandu (bicarbonate de chaux et de soude). On le calcine avec du $NaCl$, il y a formation de $CaCl$ et de carbonate neutre de soude. On reprend par l'eau le produit de la calcination, on filtre et on décompose pour faire cristalliser la solution. La double décomposition peut aussi se faire par voie humide à l'ébullition.

3. Presque la totalité du borax nous vient de la Toscane où il se trouve par du $NaCl$ l'acide borique, produit naturel comme on a trouvé entre Sienne et Florence dans les **Lagoni** de la Toscane. Deux savants ont rencontré un volcan, il est environné de nombreux fissures par lesquelles s'échappaient des jets de vapeur connus sous le nom de Soffioni, ces jets étaient constitués par de la vapeur d'eau renfermant entre 95 et 99% du HS, du CO_2, de HCl, de l'H et du CH^4 entraînant des traces sensibles de BO^3. Dans le même terrain les sources sont de nombreuses flaques d'eau fortement échauffées par les jets de vapeur et ils trouvèrent que cette eau contenait en dissolution des proportions très notables de BO^3. Ces flaques d'eau portent le nom de Lagoni de Toscane. M. Dumas présume que les émanations volcaniques qui donnent lieu aux soffioni renferment de BO^3 que l'eau décompose à cette température en BO^3

Comme impureté le Borax renferme

SiO^3 Al^2O^3
CO^2 CaO
SO^3 CaO
SO^3 MgO
SO^3 NaO
SO^3 AmO
$BoO^3NaO + BoO^3$

ou filtre $(Al^2O^3, CO^2, CaO, SO^3, NaO)$

$+ NaO.CO^2$ SO^3 NaO
SO^3 NaO
CO^2 NaO
CO^2 MgO
SO^3 AmO
BoO^3 NaO.

Explication (Dumas) de la présence de BoO^3 dans les fumarolles des Lagoni

S^3Bo BoO^3
H^3O^3 SH $\}SO^3$

$\therefore O^7O^*$

Celui du Commerce est du Biborate de Soude

BoO^3NaO
BoO^3HO

106

et HS. Et la preuve, c'est le dégagement abondant de S que l'on constate dans les bouches des cheminées d'où se dégagent les suffioni; ce sont de plus les quantités assez considérables de bitumes de chaux et de magnésie que l'on rencontre aux abords de ces foyers et cependant ces sels ne font pas primitivement partie du terrain ni on les rencontre.

On peut admettre en effet que l'acide BoO^3 contenu au sein des cheminées, HS se dégage lui-même en renfermant également une partie dans les gaz, même des suffioni) mais une grande partie de HS doit à cette température s'oxyder à l'air avec dégagement de S et dégagement de vapeur d'eau $HS + O = HO + S$. De plus il se forme d'abord peu à peu, du sulfate de SO^2, puis SO^3 et à cet état d'oxydation le CO^2 la O et le $CO^2 Mg O$ que renferme le terrain pour former les sulfates correspondants.

L'industrie a eu trouvé une partie avantageuse de ces phénomènes naturels pour la fabrication en grand de BoO^3 et de $Borax$. Voici comment.

Comme les suffioni ne renferment que des traces de BoO^3 et que les fumées eux-mêmes n'en renferment pas plus de $\frac{3}{1000}$ on a pris une autre chemin pour arriver à des solutions plus concentrées, on creuse des bassins autour des cheminées d'où s'échappent les vapeurs et on y fait arriver de l'eau qui en portant dans les cuves de charge de BoO^3. Après 24 heures elle est presque bouillante et renferme environ 1% de BoO^3. On la dirige ensuite dans des bassins inférieurs également creusés autour de cheminées et où elle se concentre de plus en plus. Lorsqu'elle marque 1°5 Baumé on la conduit d'abord dans des cuves puis dans des chaudières en plomb chauffées par la chaleur naturelle du sol et par les suffioni qu'on ne peut utiliser pour la décomposition de BoO^3.

La solution ainsi concentrée sans dépense de combustible laisse déposer par refroidissement dans une dernière cuve du BoO^3 impur, renfermant encore 15 à 25 % de matières étrangères (sulfates de chaux et de Mgl, silice, argile)
On retire de produit pur du $NaCl.10^e$. BoO^3 devient $2BoO^3.NaO$. Les sulfates de Cal et de Mgl se transforment en carbonates insolubles et en $SO^3.NaO$.
On engage la dissolution saline et par refroidissement on l'amène à 33°. (temp. de solubilité maximum à $NaCl.5O^3$) Le $2BoO^3NaO$ cristallise seul et on purifie par une 2e cristallisation.
Un borax pur de sulfates donne avec $BaCl$ un ppté de BoO^3BaO soluble dans les acides.
On a essayé de calciner l'acide borique avec du CO^2NaO, mais on a obtenu un borate plus difficile à décomposer complt. de SO^3NaO.
Le raffinage du borax a pour but d'obtenir l'acide de borax et est fondé sur la propriété que ce sel cristallise sous 2 formes différentes et avec des nombres d'équiv. d'eau de cristallisation variables suivant le temp. à laquelle il cristallise et suivant l'état de concentration de la liqueur.
Le borate prismatique cristallisant avec 10 HO s'obtient en concentrant la liqueur jusqu'à 25° Baumé et laissant refroidir lentement dans une grande cuve jusqu'à 25° (temp.) En conduisant ainsi l'évaporation et le refroidissement de la solution, le borax cristallise seul et presque la totalité de $NaCl.SO^3$ restent en dissolution dans les eaux mères.

Réactions :

$$\left.\begin{matrix} BoO^3 NaO \\ BoO^3 HO \end{matrix}\right\} + SO^3 CuO = \begin{matrix} BoO^3 CuO \\ (BoO^3) HO \\ SO^3 NaO \end{matrix}$$

A 1 temps l'oxyde cuivreux peut avoir $\begin{matrix} BoO^3 CuO = \\ BoO^3 \end{matrix}$
Cu^2 ou Cu^2O

On sait a du sulfate ferrique :

$$\left.\begin{matrix} BoO^3 NaO \\ BoO^3 HO \end{matrix}\right\} + {}_3SO^3 Fe^2O^3 = \begin{matrix} BoO^3 FeO \\ BoO^3 Fe^2O^3 \end{matrix}$$ ou bien

toujours dans le sens de BoO^3

En évaporant la solution jusqu'à 30 Baumé et refroidissant jusqu'à 50° (Rouge) on obtient une cristallisation de borax octaédrique à 5 H² O Eau de cristallisation. Ce dernier est plus propre aux essais analytiques au chalumeau parce qu'il se fonde moins chaud.

Cet à la grande fusibilité de l'acide BoO^3 et des borates que le borax doit être employé dans les essais au chalumeau avec tant d'avantage.

Voici ce qui se passe dans cette opération: le borax subit d'abord la fusion aqueuse, puis après départ de l'eau de cristallisation il agit sur le sel métallique et donne par double décomposition un borate double fusible en une perle diversement colorée avec élimination de l'acide du sel métallique.

Ainsi le sulfate de cuivre, par à la flamme d'oxydation donne la réaction

$$\left.\begin{matrix}Bo^2O^6\\Na\,H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Cu\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Bo^2O^6\\Na.Cu\end{matrix}\right\}O^4.$$

Phosphate de Soude $PO^5.2NaO.HO$

Usages. Le phosphate neutre de soude $PhO^5.2NaO.HO$ est rarement employé comme dissolution pour reconnaître des solutions métalliques, on en sert plus souvent par voie sèche comme le borax, dans les essais au chalumeau. Si on emploie comme pour le borax, il y a mise en liberté du sel métallique et formation de phosphate double fusible en une perle diversement colorée.

$$\left.\begin{matrix}PhO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}PhO^2\\Na^2Fe\end{matrix}\right\}O^6.$$

Préparation. Les os calcinés sont traités par du SO^3HO concentré, on chauffe le mélange

à une temp. de 60° à 80° pendant plusieurs jours. Puis le bouillon dénaturé est traité et qui est formé de SO^3CaO et de $PhO^6Ca^3O.2HO$ est filtré, très soluble est repris par l'eau et chauffé à l'ébullition jusqu'à dissolution complète de phosphate acide. On filtre pour séparer le SO^3CaO et on concentre la liqueur dans des chaudières en plomb (la solution renfermant si fortement en excès le SO^3HO de manière à séparer la totalité du SO^3CaO; puis quand la solution de phosphate acide est suffisamment concentrée, on la décante et on la traite par du $NaO.CO^2$. Voici les réactions.

$$1.\ \left.\begin{matrix}PO^2\\Ca^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}S^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^2\\CaH^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4$$

$$2.\ \left.\begin{matrix}PO^2\\Ca^2H\\H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^2O^4\\Ca^2H\end{matrix}\right\}O^4 = CO^2 + CO^2CaO + HO$$

Dans la 2e réaction il y a formation de phosphate neutre de soude et précipitation de CO^2CaO et dégag. de CO^2.

De plus le SO^3CaO que peut encore contenir la solution et le SO^3HO que renferme toujours la solution sont traités par $NaO.CO^2$, formation de carb. de chaux et de SO^3NaO, on filtre on fait rapprocher et par refroidissement le phosphate cristallise tandis que SO^3NaO reste dans les eaux mères.

Impuretés. Du phosphate de soude pur de SO^3NaO donne après dissolution dans la SO^3HO très petite quantité d'eau possible, avec BaO un ppté insoluble dans les acides, tandis que $BaO.SO^3$ y est insoluble.

As Une autre impureté qui peut se trouver dans le phosphate de soude est l'arsenic. On sait que les renfermant toujours une proportion faible, et certaines d'entre elles mêlées au phosphate calcaire, le SO^3HO qu'on emploie pour la transformation de ce phosphate tricalcaire est loin de

$$PO^5\ 3\,CaO + 2\,SO^3\,HO = PO^5(CaO\ 2\,HO) + 2\,SO^3\,CaO + CO^2$$

$$PO^5(CaO\ 2\,HO) + 2\,CO^2\,NaO = PO^5(2\,NaO\,HO) + CO^2\,CaO + CO^2 + HO$$

En décomposant le Phosph. de Chaux de os en présence de $SO^3\,NaO + C$ on a le Phosph. de Soude

que est en forme ou avec des proportions très notables d'AsO^3 et d'AsO^5 suivant les circonstances et suivant la présence d'un excès de SO^2 ou de HO^2 dans les chambres de plomb dans lesquelles on a fabriqué le SO^3HO en question. Par les procédés qui servent aujourd'hui à la fabrication d'une grande quantité de SO^3HO du commerce, renfermant souvent des quantités très notables de composés arsenicaux. Les acides de l'arsenic contenus dans SO^3HO forment en présence des sels de chaux, de l'arsenite et de l'arseniate de chaux qui ne sont pas absolument insolubles dans l'eau et qui pourraient accompagner le phosphate de soude dans dans une certaine proportion. Pour reconnaître la présence de AsO^3 dans le $PO^5.2NaO.HO$ on acidifie la liqueur par HCl de manière à mettre en liberté AsO^3 et AsO^5 puis on fait bouillir la liqueur avec de l'acide SO^2 de manière à réduire AsO^5 en AsO^3 et tout AsO^3 en AsS^3. La réduction terminée on chauffe avec de SO^2 pour une ébullition prolongée et on fait passer dans la solution un courant de HS qui sulfure AsO^3 à l'état de As^2S^3 jaune orange (Orpiment). On pourrait traiter directement la solution acidifiée avec HCl pure dans l'appareil de Marsh, de manière à transformer les composés arsenicaux en hydrogène arsénié AsH^3 décomposable par la combustion directe, ou la chaleur rouge en As métallique et en eau.

Réactions. Le $PO^5.2NaO.HO$ ne sert pas seulement à caractériser les métaux par voie sèche comme le borax, il donne aussi par voie humide des réactions caractéristiques avec certaines dissolutions métalliques ainsi il donne un ppté blanc avec les sels de bismuth, bleu de ciel avec cuivre de cuivre.

Toutes ces ppts paraissent avoir une composition analogue à celle du

phosphate neutre de soude, c'est-à-dire qu'ils sont à 2 équiv.ts de base et ont pour formule générale $\left.\begin{matrix}PO^2\\M^2H\end{matrix}\right\}O^6$

Cependant avec les sels d'argent le ppté sera toujours un phosphate tribasique quel que soit le phosphate de soude employé pour la précipitation seulement avec les phosphates de soude neutre $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6$ ou acide $\left.\begin{matrix}PO^2\\NaH^2\end{matrix}\right\}O^6$ la solution prendra une réaction acide tandis que elle restera neutre avec le phosphate tribasique $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^3\end{matrix}\right\}O^6$ Voici les réactions.

1° $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Cu^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Cu^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4$

2° $\left.\begin{matrix}PO^2\\NaH^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left(\left.\begin{matrix}3NO^4\\NaH^2\end{matrix}\right\}O^6 = 2NO^5HO + NO^5NaO\right.$

formation d'un ppté jaune, liqueur acide.

3) $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left(\left.\begin{matrix}3NO^4\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 = 2NaO.NO^5 + NO^5HO\right.$ même formation de ppté jaune, liqueur acide.

4° $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Na^3\end{matrix}\right\}O^6$ ppté jaune, liqueur neutre.

Le pyrophosphate neutre $PO^5, 2NaO$ obtenu par calcination du phosphate neutre $PO^5, 2NaO, HO$ donne avec NO^5Ag un ppté blanc et la liqueur reste neutre. $\left.\begin{matrix}PO^3\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^3\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4$

Le pyrophosphate acide donne aussi un ppté blanc et la liqueur devient acide. $\left.\begin{matrix}PO^3\\NaH\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^3\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\NaH\end{matrix}\right\}O^4$

Enfin le métaphosphate obtenu par calcination prolongée du phosphate acide $PO^5NaO, 2HO$ (qui perd d'abord d'un 1er HO devient pyrophosphate acide PO^5NaO, HO) donne avec les sels d'argent un ppté jaune et la liqueur reste neutre. $\left.\begin{matrix}PO^4\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}PO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^4\\Na\end{matrix}\right\}O^2$

$3\,SO^3.CuO + PO^5(2\,NaO\,HO) = PO^5(3\,CuO.HO) + 2\,SO^3Na$

$3\,NO^5\,AgO + PO^5.(2\,NaO\,HO) = PO^5\,3\,Ag + 2\,NO^5\,NaO + SO^3HO$

Et en général $PO^5\,2\,NaO\,HO + \bar{A} + \overset{+}{B} = NO^5\,HO$

acid. base. $PO^5(\overset{+}{B}) + \bar{A}\,MO$

Le Métaphosphate est plus fusible que le Phosphate $+\bar{A}$

Il donne la réaction avec $Am\,O$ (sel de Phosphore) :

$$\left.\begin{array}{l} PO^5\,NaO.Am\,O\,HO \\ 3\,SO^3\,MnO \\ \boxed{PO^5(NaO)}\,Am\,O.HO \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \quad \downarrow \end{array}\right\} = \begin{array}{l} PO^5(3\,MnO) \\ SO^3\,NaO \\ SO^3\,Am\,O \\ SO^3HO \end{array}$$

Chlorure de Sodium NaCl.

Ne réactif sert toujours au titrage et au dosage volumétrique des solutions d'argent. Le NaCl du commerce n'est pas pur, il renferme des sels magnésiens et surtout du MgCl qui le rend déliquescent. Pour obtenir un sel chimiquement pur, on fait passer un courant de HCl pur dans une solution concentrée de sel du commerce, le NaCl étant insoluble dans une solution saturée de HCl se sépare à l'état cristallin, tandis que MgCl reste dans la solution. On jette le précipité sur un entonnoir et on le lave avec de l'eau distillée tant que celle-ci se colore acide.

Préparation. Extraction industrielle du sel marin.

Le NaCl se retire ou bien des eaux de la mer, ou bien du sel gemme.

1. Extraction des eaux de la mer. α. Dans les pays froids on obtient le NaCl en amenant les eaux de la mer dans des bassins particuliers dans lesquels on les laisse exposées à une basse température. L'eau se congèle en grande partie et les sels restent en dissolution dans le reste de l'eau à l'état de solution très concentrée qui cristallise au bout de quelque temps.

β. Dans les climats tempérés ou chauds, comme le midi de la France on utilise la chaleur de l'atmosphère. L'eau de la mer est amenée dans de grands bassins de peu de profondeur où elle se concentre par évaporation. Bientôt par suite de l'évaporation spontanée il y a dépôt du CO₃ que l'eau tenait en dissolution et par suite de ce dépôt, le bicarbonate formé

et le $CaO.CO^2$ tous en dissolution à la faveur de CO^2 se déposent. De plus le bicarbonate ferreux s'oxyde à l'air et produit du $Fe^2O^3.HO$ qui colore en jaune le dépôt formé. L'évaporation continuant, il y a formation d'un second dépôt, de sulfate de chaux hydraté auquel succède un sel à mesure que la solution se concentre. Du NaCl marque qui le sel qui dans la solution marquant de 15° à 20° Baumé. Au delà de 20° le NaCl qui se dépose devient déjà impure et est accompagné de $MgCl$ et de $MgI.SO^3$. Quand la solution marque 35° B. il se dépose un mélange de $SO^3.HO$ et de $SO^3.MgO$. Enfin une dernière base on voit se former la cristallisation des sels les plus solubles $MgCl$ et KCl.

b. Extraction des salines. Pour extraire le sel gemme des salines on fait passer de l'eau dans des puits que l'on creuse dans les salines et quand l'eau est saturée de produits salins on la dirige dans les bâtiments de graddation. Ce sont d'immenses piles rectangulaires de fagots orientés suivant la direction du vent régnant et du haut desquelles on fait tomber continuellement de l'eau salée. Cette eau ruisselle le long des fagots, s'étale en nappes minces et présente au vent une large surface. Le résultat de cette évaporation spontanée est un dépôt de $CaO.SO^3$ et de $CaO.CO^2$. Les eaux sont ensuite conduites dans de vastes chaudières en tôle forte. Au bout de 1 à 1½ jour d'ébullition, il y a dépôt de $SO^3.CaO$ anhydre cette fois et non hydraté comme celui de l'évaporation spontanée et le plus combiné de NaO.SO³ en est doublé. $\left.\begin{matrix}SO^3\\CaO\end{matrix}\right\}O^2$. Cette manière de l'opération se nomme Schlottage et le sel double celui de Schlott.

$ClMg$	$ClMg + ClK$
$ClK - ClMg - SO^3MgO$	$ClK + ClMg + SO^3MgO$
$ClNa$	$ClNa$
$SO^3NaO + SO^3CaO$	$3CaO.HO$
$CO^2FeO + CO^2CaO$	$CO^2CaO + Fe^2O^3$
Dépôt des Eaux des Salines	Dépôt des Eaux de Mer

au bout de 3 jours de concentration, la magnésie du Mgl a cristallisé. Plus loin il commence à devenir impur, après cristallisation simultanée des sels magnésiens. On voit donc que si les concentrations ne sont pas conduites avec soin et si les eaux mères ne sont pas enlevées en temps utile, le produit qui se dépose devient plus ou moins impur. Quant à ces dépôts successifs, ils ne sont pas perdus pour la fabrication, ainsi le 1er dépôt de Mgl. SO^3 et de Nacl est redissous dans la quantité d'eau nécessaire et employée, Mgl. SO^3 et Nacl se déposent et Mgl reste dans les eaux mères. Le dépôt de Mgl. SO^3 et de Nacl est redissous dans le moins d'eau possible et porté à 30° à cette température il y a double décomposition, formation de Nacl. SO^3 et de Mgl. Par concentration le Nacl. SO^3 se dépose et Mgl reste en solution. Le 2e dépôt de SO^3 Na et de Mgl. SO^3 est calciné dans la proportion de CO^2 Na. On le mêle en effet à la calcination avec du C et du CO^2 Ca, le SO^3 Na devient CO^2 Na par double échange. SO^3 Mg devient CO^2 Mg qui reste répandu dans le produit de la calcination, et CO^2 Na est obtenu par lessivage et évaporation.

Enfin le 3e dépôt (Nacl et Mgl) est redissous dans la plus petite quantité d'eau possible, par évaporation il y a dépôt de Nacl, Mgl reste dans les eaux mères.

Dans ces dernières années, on a découvert en Prusse une nouvelle mine de sel gemme, près la saline de Stassfurt entre Magdeburg et Halberstadt. Cette saline est fort intéressante au point de vue géologique, car elle constitue un dépôt formé de couches différentes et superposées, peu de chose près dans le même ordre dans lequel se forment les dépôts par l'évaporation de l'eau de la mer.

La couche inférieure est de Cal.O^3, puis vient une couche de SO^3 Cal. un peu, une 3e couche de NaCl presque chimiquement pur, au dessus de cette dernière d'est dépot un mélange de Mg.SO^3 de NaCl et de Mg.Cl, enfin la couche supérieure est un mélange de NaCl et de Mg.Cl. La seule différence qui existe entre ce dépot naturel et ceux de l'évaporation dans les marais salants, c'est que dans ceux ci le sulfate est hydraté, tandis que dans les salines de Strassfurt il est anhydre, comme ceux obtenus par l'évaporation à l'aide de la chaleur artificielle.

Différentes opinions ont été émises pour expliquer la formation de ce dépot.

Opinion de Reichhardt. Il pense que cette couche se peut expliquer par ce fait que le bassin d'eau salée qui aurait existé en cet endroit, mais comme cette couche a près de 1024 pieds allemands de hauteur et que l'expérience a appris que 0.01 de dépot représente presque 1 M. d'eau salée il faudrait supposer une couche d'eau de près de 10.000 M. ce qui de plus est de la somme de l'élévation de la plus haute montagne et de la plus grande profondeur de l'Océan ce qui est bien difficile admettre.

M. Bischoff suppose que les eaux ont été amenées en cet endroit par un lac intérieur communiquant avec la mer.

M. Fuchs, ingénieur de Strasbourg chargé d'étudier la question au point de vue théorique a reconnu que le dépot était d'origine ignée, dont la formation a eu lieu dans des conditions analogues à celles de la formation de la lave basique dans les volcans volaniques de la Toscane. Il trouve comme preuve de cette théorie le fait suivant: c'est qu'on trouve enfouis dans toutes les couches de bétate magnésien un quart de notable.

126

Relativ. de la présence de ce sel et des nombreux sels analogues dans les mines de Stassfurt, présence qu'il est presque impossible d'expliquer par les théories précédentes. M. Fuchs admet qu'il s'est produit en cet endroit par une cause volcanique, par une fissure large et profonde, la mer qui couvrait cette partie de la terre à cette époque, pénétrant dans les fissures se trouvant à une température très élevée, d'où évaporation rapide et dépôts successifs.

Sels de Baryte.

Les sels de baryte qui servent de réactifs sont le chlorure de baryum, le nitrate de baryte. Les sels se préparent à l'aide de l'composés naturels le carbonate de baryte et le sulfate de baryte (spath pesant).

Préparation du $BaCl$. Le CO^2Ba sert à préparer les sels solubles de baryum. Soit en effet à préparer le chlorure de baryum, nous dissoudrons le CO^2Ba du commerce dans HCl exactement ou commencé, dès qu'il se fait formation de $BaCl$. Mais CO^2Ba renferme ordinairement impureté du carbonate de fer, qui se dissout également à l'état de chlorure de fer, sel dans HCl contient déjà de notables proportions, de plus il y a excès de HCl.

Séparation du fer. Après avoir fait passer un courant de Cl dans la solution pour faire passer tout le fer à l'état de Fe^2Cl^3, on fait bouillir. Si la solution est parfaitement neutre, une ébullition prolongée suffira pour décomposer le Fe^2Cl^3 presque entièrement en Fe^2O^3 et HCl. $Fe^2Cl^3 + 3HO = Fe^2O^3.3HO + 3HCl$. Mais si elle est plus ou moins acide, il est indispensable d'ajouter pendant

l'ébullition du liquide du $CO^2 BaO$ pur est obtenu par précipitation. Dans ces conditions, une courte ébullition suffit pour précipiter tout le fer.

$$Fe^2Cl^3 + 3(BaO.CO^2) + 3HO = \frac{Fe^2}{H^3}\Big\}O^6 + 3CO^2 + 3BaCl.$$

Cette précipitation est donc accompagnée d'un dégagt de CO^2 et de production de BaCl. On filtre, et la liqueur sera composée de beaucoup de fer, que on séparera à l'aide du $AgHO$ $S.HS$ qui ne donnera même pas une coloration rouge, on dit alors pas de précipité, si la solution est exempte de fer. Au lieu d'employer du $BaO.CO^2$ pur pour précipiter le fer, vous n'empêche de marcher comme il suit. On prend une certaine quantité de BaCl obtenue par dissolution du $CO^2 BaO$ impur dans HCl et on la précipite par du $NaO.CO^2$, on obtient ainsi un précipité de $CO^2 BaO + CO^2 NaO$, ce dernier deviendra à l'air $Fe^2O^3.3HO$. Le précipité ($BaO.CO^2 + Fe^2O^3.3HO$) lavé et sec peut servir avantageusement à la purification du BaCl restant. On fait bouillir la solution impure de BaCl après avoir fait passer un courant de Cl et on y ajoute le précipité $BaO.CO^2$ contenant $Fe^2O^3.3HO$, ce dernier restera complètement insoluble et $BaO.CO^2$ seul réagira sur Fe^2Cl^3 contenu dans la liqueur, pour une partie de BaCl et donner du BaCl, du CO^2 qui se dégage et un nouveau précipité de $Fe^2O^3.3HO$ qui viendra s'ajouter à celui que le $BaO.CO^2$ contenait déjà, de sorte qu'il en coûte avec $BaO.CO^2$ pur, et la solution après ébullition sera du BaCl pur et par dégénération on obtiendra de beaux cristaux blancs.

2. Un autre procédé consiste à évaporer la solution impure jusqu'à siccité, après avoir à l'aide d'un courant de Cl transformé Fe^2Cl^3 par Fe^2Cl^3,

$$\left.\begin{array}{l} Cl\,Ba \\ Cl^{1}\,Fe^{2} \\ Cl \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} Cl\,Ba^{\times} \\ Cl^{3}\,Fe^{2} \end{array}\right\} + 3\,CO^{2}\,BaO = \begin{array}{l} Cl\,Ba^{\times} \\ 3\,CO^{2} \\ 3\,Cl\,Ba \\ Fe^{2}O^{3} \end{array}$$

ceci arrive si $BaO.\,CO^{2}$ est pur ; s'il est impur on a :

$$\left.\begin{array}{l} Cl\,Ba^{\times} \\ Cl^{3}\,Fe^{2} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} 3\,CO^{2}\,BaO \\ CO^{2}\,Fe^{2}O^{3} \end{array}\right\} = \begin{array}{l} Cl\,Ba^{\times} \uparrow \\ 3\,CO^{2} \\ 3\,Cl\,Ba \\ Fe^{2}O^{3} \\ \hline CO^{2}\,Fe^{2}O^{3} \\ Fe^{2}O^{3} \\ CO^{2}\,BaO \end{array}$$

on calcine, $Fe^2 H^3$ se décompose et laisse comme résidu $Fe^2 O^3$ anhydre, tandis que BaO ne subit aucune altération, il suffira donc de reprendre par l'eau qui dissoudra BaO en excès, le fer, le manganèse est moins avantageux que le précédent parce que, pour peu que la calcination soit incomplète, tout le $Fe^2 H^3$ n'étant pas décomposé il reste dans la solution et donne ultérieurement des quantités plus ou moins considérables de $Fe^2 H^3$.

NO⁵ Ba — Un chlorure de baryum pur ne donne pas avec le sulfate ammonique de trouble soit d'une part gris ou noir.

NO⁵ Bal. — Le nitrate de baryte s'obtient d'une façon identique, traiter par $BaO.CO^2$ par $NO^5 H$. Pour peu que $NO^5 H$ soit en léger excès le carbonate de l'air insoluble pour surnager de $NO^5 Fe$, une simple ébullition suffira dans ce cas la peroxydation complète du sel ferreux, puis ébullition avec $BaO.CO^2$, filtration et cristallisation.

Il est une autre matière première que l'on emploie plus souvent pour la préparation des sels de baryte, c'est le $BaO.SO^3$.

Préparation du sulfate de baryte. — On le calcine avec 1/5 de son poids de charbon, $BaO.SO^3$ est réduit à l'état de BaS plus ou moins monosulfuré, on reprend par de l'eau, le produit de la calcination, de manière à l'épuiser complètement, on filtre et l'on obtient alors un liquide jaune, solution de BaS qu'on rapproche par évaporation. Ce liquide possède souvent une teinte jaune due à la présence de $Fe^2 S^3$ maintenue en dissolution en faisant du BaS ou à du S en excès tenu en dissolution à l'état de polysulfure. On traite cette solution par HCl, il précipite de HS, on s'aide de coupe (dans le cas de présence d'un polysulfure) dans ce cas on fait bouillir la solution

pour amener le soufre à un état granuleux qui rend la filtration et le lavage plus faciles. L'ébullition peut aussi avoir pour but de déterminer la précipitation du FeS que la liqueur tenait en dissolution, en tout cas elle détermine le dégagt complet de HS et par disparition on obtient le BaO,HO pur.

BaO,HO **Hydrate de Baryte.** Ce réactif non moins précieux s'obtient en faisant bouillir la solution de BaS avec de l'oxyde de cuivre pur; la liqueur se décolore assez rapidement, tout le soufre se combine au cuivre pour former CuS qui se précipite et le Ba passe à l'état de BaO,HO. $BaS+CuO+HO=CuS+BaO,HO$.

On filtre pour séparer BaO,HO de CuS et de l'excès de CuO, le liquide filtré ne doit plus précipiter en noir par un sel de fer. Si tout le BaS a été décomposé, le sel de fer au maximum produisant un précipité de $Fe^2O^3,3HO$ brun et plus rarement de sulfure noir. Pour reconnaître la présence de FeS dans ce précipité, on traite par un acide qui dissoudra d'abord Fe^2O^3; le sulfure noir qui reste, dans le cas de BaS non décomposé, ne tarde pas à se dissoudre dans l'acide avec dégagt de HS, que l'on constate par le papier à l'acétate de plomb.

Le liquide filtré étant dépourvu de cuivre et de BaO,HO par refroidisst

Une des applications de BaO,HO.

Ce réactif sert avantageusement à reconnaître un sulfate de magnésie impur et falsifié par mélange avec NaO,SO^3. En effet la solution d'un pareil mélange traitée par un excès de BaO,HO donnera un précipité composé de BaO,SO^3 et de MgO,HO, la solution contiendra BaO,HO en excès et NaO,HO. On fait passer un courant de CO^2 qui précipitera la baryte à l'état de BaO,CO^2; la soude se transformera en NaO,CO^2 qui restera en dissolution et que

134

lorsque par la méthode alcalimétrique. Si le sulfate de magnésie était pur de mélange, la liqueur restant agnes après la réaction par BaO HO ne laisserait aucun résidu par l'évaporation, il est clair que dans le cas contraire on aura un ppté de MgO HO.

BaO. La baryte anhydre BaO est utilisée par voie sèche pour l'analyse qualitative des silicates alcalins. En chauffant, en effet, à la température du feu de forge un mélange de silicate alcalin et de BaO anhydre, le BaO fixe l'acide silicique et forme un silicate de baryte insoluble avec mise en liberté de l'alcali du silicate. Reprenant par l'eau, on obtient une ppté de SiO^3 BaO et l'alcali contenu en dissolution libre, facile à déterminer la matière. On obtient BaO par calcination de BaO 10e eau, dégagt de 10e et résidu de BaO.

Réactifs Calcaires

On emploie : 1° l'oxyde calcaire, anhydre et hydraté.

CaO a. Chaux vive, oxyde anhydre.

Préparation. La chaux vive s'obtient par calcination du carbonate de chaux, on fait bien de faire cette calcination dans le laboratoire et rarement tel qu'on emploie fréquemment la chaux fournie par l'industrie, à cause des impuretés qu'elle contient (oxydes, alumine, silice, magnésie, oxyde ferrique). La calcination de la chaux dans l'industrie se fait dans de grands fours à chaux, dans lesquels on entasse des couches alternatives de calcaire et de charbon de bois ou de houille et auxquels on met le feu de manière à soumettre le

calcaire à une temp. rouge mais pendant une temps assez long.
L'emploi de cette chaux présente de graves inconvénients. Il est en effet peu usité pour préparer des sels de chaux, en la dissolvant dans un acide, l'alumine, la magnésie, le peroxyde de fer s'y dissolvent en outre et donnent ainsi un produit très impur, il est moins bon pour préparer la potasse caustique dissoudre l'alumine, la silice, pour former du silicate et de l'aluminate de potasse qui se retrouvent dans le produit de l'évaporation.

Préparation de la Pure. Il est donc toujours plus sûr de préparer soi-même la chaux vive en calcinant du marbre blanc en fragments. Cette calcination peut s'opérer dans un creuset de Hesse ou même vaisseau Rg. dans une cornue en grès muni d'un tube de dégag.; seulement dans ce dernier cas il faut une temp. beaucoup plus élevée et prolongée pendant longtemps et un fourneau à réverbère ne suffira pas à moins qu'on ne fasse intervenir pendant la calcination un courant de vapeur d'eau, ainsi même s'il est seulement, dans l'un et l'autre cas le dégag. de CO_2 se fera plus facilement et en une plus basse temp. On peut encore préparer de la Pure par calcination du $CaCO_3$ obtenu en précipitant $CaCl_2$ pure par un carbonate alcalin.

Moyens de reconnaître les impuretés de la chaux vive.
On traite la chaux par du HCl, formation de $CaCl_2$ seul si la chaux est pure, si elle contient de l'alumine, de la magnésie, du Fe_2O_3 (car le fer qui se trouve dans la chaux à l'état de FeO CO_2 se transforme à la température de la calcination en Fe_2O_3) il y a formation d'$AlCl_3$, de $MgCl_2$, de $FeCl_3$, la silice

138

$$\left.\begin{array}{l} CaO \\ SiO^3 \\ MgO \\ Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \end{array}\right\} + HCl = \left.\begin{array}{l} \underline{SiO^3} \\ CaFe \\ Ca^3Al^2 \\ MgCl \\ ClCa \end{array}\right\} + Am\,S = \left.\begin{array}{l} Al^2O^3 \\ Fe\,S \end{array}\right\} \text{rest}$$

$$\left.\begin{array}{l} CaCl \\ MgCl \\ + Am\,S \end{array}\right\} + \bar{O}.Am\,O = \begin{array}{l} \underline{\bar{O}.Ca} \\ MgO \\ \bar{O}.Am\,O \\ S\,Am \end{array}$$

$$+ PO^5NaO = MgO.Am\,O.PO^5$$

ou bien calcimet = $MgO + HO + PO^5NaO$ = ppté de MgO.

seule est insoluble. Dans le cas où la dissolution par HCl se fait difficilement et où on ne parvient à dissoudre que de faibles traces on emploie de l'eau régale qui comme HCl dissout les traces à l'état de chlorures. On a l'action de l'acide on décante avec le dépôt qui reste mur, à vieillir, puis on calcine, on redissout ainsi S'il y a impl.ts insoluble et on ne dissout de l'acide employé. On reprend par l'eau qui dissout CaCl, MgCl, FeCl3, AlCl3, on filtre et on ajoute AgNO3 qui pp. FeCl3 à l'état de FeS avec dégt de soufre et AlCl3 à l'état d'hydrate d'alumine. On filtre, la solution retient MgCl et CaCl plus AgNO3 employé en excès, que l'on chasse par ébullition, ensuite on ajoute de l'oxalate ammonique qui pp. CaCl à l'état d'oxalate de chaux. On filtre et la solution évaporée et calcinée, on volatilise de cette manière AgNO3 produit soluble de la réaction de CaCl sur CaCl et détruit en volatilise l'excès d'oxalate ammonique employé et le résidu sera du MgCl qui suffira de reprendre par l'eau et le pp. à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Col. 140 6. Chaux hydratée. On l'emploie sous forme de solution dans l'eau dite Eau de chaux. On la prépare en mettant l'eau en présence avec de la chaux éteinte pour l'eau en dissout environ 0.001. Le réactif sert à reconnaître la présence d'un carbonate alcalin dans une alcali caustique, ainsi que celle de l'acide carbonique gazeux, seulement il faut agir sur une quantité assez considérable d'eau de chaux à cause de la grande dilution de cette solution.

7. Sulfate de Chaux. Le sulfate de chaux en solution retarde ou empêche les sels barytiques ou de strontiane quand ils se trouvent mélangés à des sels de chaux.

On obtient un traitement du Cl pur par du $SO^3 HO$, formation de $SO^3 Cl$ qui est lavé à l'eau distillée bouillante pour enlever de l'HCl mis en liberté. Quand les eaux de lavage n'ont plus de réaction acide, on met le gaz en contact avec de l'eau distillée, pour obtenir une solution saturée.

Nitrate d'Argent. Ag O. NO^5

Préparation

On prépare ce sel en dissolvant dans de l'acide nitrique à 33° l'argent monnayé, il se forme ainsi Ag O NO^5 en même temps que du NO^2. Différentes méthodes sont indiquées pour débarrasser le produit du cuivre qu'il contient.

1. On chauffe la solution des sels pour chasser l'excès de NO^5 HO, puis quand le liquide ne plus de réaction acide on ajoute du AgCl ou du AgO qui porte tout l'Ag O NO^5 à l'état d'AgCl, le nitrate de cuivre restant en solution. On recueille sur filtre et on lave avec soin. On aura de la perte de Ag Cl parce qu'il faut le réduire à l'état métallique, différents procédés sont employés à cet effet.

1 a. On peut employer le courant électrique pour opérer la décomposition de AgCl en Ag qui se rendra au pôle négatif et en Cl qui se dégagera au pôle positif. Il est aisé de se convaincre d'un tel de l'élément Bunsen des fils conducteurs en argent rétendant plongés dans le AgCl en bouillie et opérant la réduction. Mais il est vrai de dire que le courant électrique ne décompose facilement que des sels en dissolution; pour une composé insoluble, la décomposition ne se fait qu'au point de contact du fil, représentant le pôle négatif, avec le corps insoluble, aussi peut-on

Ils ne sont pas avantageux. Le fil peut être remplacé par une lame d'argent dont une extrémité est fixée à l'autre pour avoir soin de renouveler souvent la surface de contact.

b) Voici un procédé également fondé sur l'action d'une pression statique, mais plus simple, plus facile à réaliser et donnant en outre un résultat beaucoup plus avantageux.

On introduit dans une capsule de platine du $AgCl$ humide et on y ajoute de SO^3HO étendu de 9 pr. d'eau; on place ensuite dans la capsule un vase poreux du SO^3HO étendu, dans lequel on fait plonger une lame de zinc amalgamé. On ferme alors le circuit en mettant en communication à l'aide d'un fil de platine la plaque de zinc et la capsule de platine. L'oxyde $AgCl$ est réduit à l'état d'Ag métallique, gris et spongieux.

c) Le fer et le zinc réduisent avec la plus grande facilité le $AgCl$ humide. Mais la réduction s'accomplit plus facilement encore en présence de HCl ou de SO^3HO. On peut admettre que c'est l'H mis en liberté par l'action du métal sur l'acide qui opère la réduction de $AgCl$.

h. On peut encore, se fondant sur la facile décomposition du $CuO.NO^5$ à la temp. de fusion du $AgO.NO^5$, exposer la solution d'eau-mère à l'ébullition et chauffer le résidu de manière à fondre le $AgO.NO^5$ et le maintenir en fusion pendant quelque temps; le $CuO.NO^5$ se décompose en CuO noir et en NO^5 qui se dégage. Il suffit de reprendre par l'eau avec refroidissement pour dissoudre le $AgO.NO^5$ qui en résulte par décantation de la solution.

Mais cette opération demande à être conduite avec soin. Si l'on manque en effet trop la chaleur, tout le nitrate de cuivre ne se trouve pas décomposé

la chaleur au contraire est elle trop forte ou trop prolongée, une partie du Ag Cl ^{5} subira la même décomposition et l'argile de cuivre obtenue comme résidu contiendra une certaine quantité d'argent métallique.
On reconnait la présence dans 100 ^{5} Ag Cl de Cu O 100 ^{5} par la couleur bleue que donne ce métal avec l'ammoniaque et par la coloration rouge vineuse ou violet sale qu'elle prend quantité par le petit bleu-marine qu'il donne avec le cyanure-ferré.

Perchlorure de fer $Fe^{2}Cl^{3}$

Le perchlorure de fer sert à caractériser et à doser les phosphates et les arseniates.

Préparation. On peut l'obtenir 1°. Par voie sèche. On fait arriver un courant de Cl sur de la tournure de fer chauffée au rouge. Le fer traité dans le courant de Cl se transforme $Fe^{2}Cl^{3}$ qui se sublime. Ainsi préparé il se présente sous forme de paillettes blanches.
Il faut prolonger pendant longtemps le passage du Cl sans quoi on risque d'obtenir une chloruration imparfaite; $Fe^{2}Cl^{3}$ serait mélangé de $FeCl^{2}$ et de chlorure intermédiaire. Pour reconnaître que tout est à l'état de $Fe^{2}Cl^{3}$, on dissout une portion dans l'eau et on traite par le cyanure rouge qui ne doit pas donner de précipité bleu.
Ce procédé est peu pratique. Aussi le remplace-t-on généralement par les 2 suivants. On fait digérer dans du HCl du commerce du $Fe^{2}O^{3}$ 3H O pur

146

et en maintenant avec soin cette digestion rouge un temps très long, on a soin d'employer un excès d'acide et quand la saturation est complète on filtre sur filtre et on obtient une solution rouge qui, si elle est neutre se décompose par l'ébullition en dégageant du HCl et en abandonnant un chlorure ferrique basique qui se gélatinise; la présence de HCl en excès empêche cette décomposition.

3. On dissout de la fonte de fer dans de l'acide HCl et on fait passer un courant de Cl dans le chlorure ferreux obtenu de la sorte. Quand la chloruration est terminée, on chauffe pour chasser l'excès de chlore et on décante à une température qui ne doit pas dépasser 40°.

4. Quelquefois on traite FeS par AgO^5HO et on décante après oxydation. Ce procédé doit être rejeté comme donnant un chlorure mélangé de beaucoup de nitrate ferrique. En effet:

$$Fe^4Cl^6 + 4(AgO^5HO) = Fe^4Cl^6 + Fe^2O^3 3NO^5 + NO^2 + 4HO.$$

Le chlorure ainsi obtenu se dépose en longues plus ou moins confuses au lieu de former de beaux cristaux formés par les deux sulfates précédents.

Pour reconnaître la présence de sels ferreux dans le chlorure ferrique, nous avons vu plus haut qu'on traite par le cyanure rouge qui donnera une précipité vert ou du moins une coloration verte dans le cas de FeCl.

Ce dernier y trouve presque toujours, Fe^3Cl^9 étant très instable et se réduisant par les matières organiques, par le papier même servant de filtre.

Chlorure Stanneux. $SnCl$

Réactions. Le réactif est un des agents réducteurs les plus puissants, ainsi il réduit avec la plus grande facilité le bichromate de potasse, les ferricyanures, le prussiate rouge, en passant lui-même à l'état de chlorure stannique. Il réduit aussi complètement et surtout au sein d'un liquide alcaline l'azotate et l'azotite de potasse qui sont leur et l'azote réduits à l'état métallique, cette réduction se fait à l'ébullition. Il réduit de même les sels mercureux et mercuriques, mettant le Hg en liberté.

Préparation. On prépare le $SnCl$ en dissolvant de l'étain en grenaille dans du HCl. Cette dissolution est toujours pure de sels étrangers, car si même l'étain renfermait des traces de cuivre, l'étain non encore dissous réduit le $CuCl_2$ à mesure qu'il se forme. Il suffira donc de laisser un excès d'étain pour obtenir un produit pur.

Bichlorure de Platine $PtCl_2$

Préparation. Pour obtenir le $PtCl_2$ on part du résidu de platine qu'on traite par l'eau régale; pour obtenir une dissolution complète, il faut chauffer pendant 10 à 15 jours dans un bain de sable. Il contient toujours en dissolution une certaine quantité de cuivre. La solution obtenue sera donc un mélange de $PtCl_2$ et de $CuCl_2$. Pour séparer ce dernier on traite la solution par du KCl qui porte le platine sous forme de chlorure double de potasse, jaune cristallin, tous les métaux étrangers ainsi que le KCl en excès restent en dissolution. On recueille le précipité

L'acide SO^2 est moins réducteur que le Sn^2Cl car on verse l'1 dans l'autre le liquide jaunit = sulfure stannique + S + HS

$$Mn^2O^2.O^5.KO + 5\,\begin{matrix}Cl\,Sn\\ H\,O\end{matrix}\ \text{ou}\ HO = 5(ClH\,SnO^2)$$

$$+\ 2\,\begin{matrix}O\\ Cl\\ H\end{matrix} \qquad + 2(ClH.MnO)$$

$$\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix} \qquad + ClH\,KO$$

Si on admet que l'O oxyde directement Sn Cl en $SnCl^2$

$$Cl^2Sn.\underbrace{ClH + O} = Cl^2Sn$$

$$Mn^2O^2.O^5\,KO + 5\,Cl\,Sn \qquad 5(Cl^2Sn)$$

$$5\,ClH + O^5 = 2(ClMn) + 2HO$$

$$Cl^2H^2 \qquad ClK + HO$$

$$ClH$$

2) $Cl^2Fe^2 + ClSn = Cl^2Fe^2 + SnCl^2$

Cl

3) $KO.CrO^3 + 3\,ClSn = 3\,Cl^2Sn + 3HO$

$KO.CrO^3 \qquad 3ClH \qquad + Cr^2O^3\,3(HCl)$

$ClK + HO$

3) $\begin{matrix}ClHg\\ ClHg\end{matrix}\}\ + ClSn = ClHg^2 + SnCl^2$

mieux $Hg^2Cl + SnCl = Hg^2 + SnCl^2$

4) avec SO^2 on a : $SO^2 + \begin{matrix}Cl\,Sn\\ H\,O\end{matrix} = 2(ClH.SnO^2)$

Il y a S qui avec HCl = Cl + HS qui avec SnCl

Cl^2Sn

$ClSn + 3HS = SnS^2 + SnS = SnCl^2 +$

150

sur filtre, on le lave avec soin et on le calcine, le chloroplatinate est décomposé en HCl et en $PtCl^2$ qui perd successivement ses deux Cl, il restera donc du platine mélangé de KCl dans une partie, et volatilisé pendant la calination et dont l'autre partie semblée par lavages à l'eau des filtres, le reste du platine est dissous dans l'eau régale à l'état de $PtCl^4$, la dissolution est de nouveau opérée par NH^3 à l'état de chloroplatinate ammonique, le sel lavé est calciné à son tour, il y aura destruction du chlorure double ($PtCl^2 2NH^4Cl$) par la calination et réduction de $PtCl^2$ à l'état de Pt pur, qui par une nouvelle dissolution dans l'eau régale donnera un $PtCl^4$ définitivement pur, l'une fois pour, la solution est étagée avec précaution pour chasser l'excès d'acide.

Impuretés. Un bichlorure de platine qui n'est pas du tout donne avec l'ammoniaque une coloration verte, due au mélange des couleurs jaune ($PtCl^4$) et bleu (bleu de Turnbull).

Acide Chlorhydrique HCl.

L'acide chlorhydrique est une réactif très employé, il sert à la dissolution des minéraux et à une foule de opérations et réactions dans de nombreux réactifs, telles que les oxydes, les sulfures.

Préparation. Lorsque on l'obtient dans les arts par le procédé industriel décrit par Mr Maxwell, c'est un produit jaune impur. C'est le résultat de la réaction de l'acide sulfurique concentré sur le chlorure sodique.

Dans cette opération on ne se sert que d'un seul four alimenté par un seul foyer, cette opération était donc intermittente puisque après

chaque opération, il fallait laisser aux cornues le temps de se refroidir pour pouvoir en retirer le sulfate de soude produit et opérer un nouveau chargement, d'où perte de temps et de combustible qui sera exigé à des renouvellements pour réchauffer de nouveau le four.

Avec l'emploi des fours à distillation continue, il y a un grand progrès et réalise-t-il une grande économie et de temps et de combustible dans la fabrication.

Deux fours cellulaires chauffés par un même foyer communiquant avec un même tuyau de dégagt, par lequel s'échappe le gaz HCl avec la fumée du foyer et vient se rendre dans une série de bonbonnes où il se condense, en laissant la fumée se dégager par une cheminée très élevée. Ces deux fours, en briques, sont disposés de telle sorte que l'on peut concentrer toute la chaleur sur l'un ou l'autre des fours, en réglant convenablement le tirage. On peut encore les disposer de telle sorte que le second four se trouve chauffé par le gaz et la fumée qui se dégagent du premier, ce qui constitue une grande économie de combustible. Dans ce dernier cas, lorsque l'on veut plus de dégagt de gaz on ralentit le feu qui alimente le foyer de devant, on retire par une portière latérale le N° 50 formé, puis on fait passer le mélange du four de derrière dans celui de devant, au moyen d'une porte de communication, on charge à nouveau le second four et l'on chauffe plus vivement.

Dans le 1er cas pendant que on rencontre toute la chaleur sur l'un des

Qu'il est pas $ClNa + SO^3HO = SO^3NaO + HCl$

Mais 1°) $ClNa + \left\{\begin{matrix} SO^3HO \\ SO^3HO \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} SO^3NaO \\ SO^3HO \end{matrix}\right\} + HCl$

2°) le bisulfate se décompose $\left\{\begin{matrix} ClNa + SO^3NaO \\ SO^3HO \end{matrix}\right\} = 2SO^3NaO + HCl$

ou en types 1) $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Na \\ H \end{matrix}\right\} O^4$

2) $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Na \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Na \\ Na \end{matrix}\right\} O^4$

A Dibrage on a condensé HCl par une plaque de

$HCl + SCa + S^2O^2CaO = CaSH + SO^2 + S$ + la

mais $2HS + SO^2 = 3S + 2HO$ soufre qui est très bon

L'ac. HCl se dégage dans bien des conditions

$NaCl + SiO^3 + HO =$

ou $Al^2O^3 =$

$NaCl + 3SO^3Al^2O^3 =$

$NaCl + SFe + HO = Fe^2O^3SO^3 + HCl$

154

fours. Toute la refroidit assez pour pouvoir recevoir un nouveau chargement de NaCl et de SO^3H^2O, après sortie du sulfate de soude formé.

La opération comme l'on voit est continue, mais on reproche à faire ce procédé, c'est la condensation imparfaite du gaz qui est entraîné en assez notable quantité par la flamme du foyer et se dégage avec elle. Mais cette perte de gaz est largement compensée par l'économie faite sur le combustible.

Dans ces derniers temps on a imaginé de remplacer SO^3H^2O par un composé capable d'en fournir, on emploie dans ce but les résidus de fer rouillés pas été suffisamment décomposés. Dans la proportion de SO^3H^2O et que l'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine après les avoir préalablement mélangés à du NaCl; on y fait ensuite passer un courant de vapeur d'eau, qui transforme le NaCl en NaO qui se combine au soufre et en HCl qui se dégage.

On emploie de même les résidus de la préparation de la lion, en formant un excès de sulfate d'alumine et de SO^3H^2O que l'on mélange à du NaCl et que l'on soumet ensuite à un courant de vapeur d'eau en les chauffant au rouge dans un tube en grès ou en terre réfractaire.

Enfin si on chauffe à une température élevée un mélange de $MgO.SO^3$ et de NaCl, il y a double décomposition, formation de $NaO.SO^3$ et de MgCl; si ensuite on fait passer un courant de vapeur d'eau sur le mélange, il y a une formation de MgO et dégag. de HCl.

Préparation de l'acide chlorydrique pur.

1. L'acide chlorhydrique du commerce contient du fer qui le colore en jaune, il contient en outre de l'arsenic à l'état de chlorure. Le fer provient des cornues employées dans sa préparation, l'arsenic vient de l'orpiment soit de SO^3HO, soit des pyrites employées dans sa préparation. Pour le débarrasser de fer, une simple distillation suffira pourvu qu'on mange le fer, en effet le $FeCl^3$ reste dans la cornue. Il n'en est pas de même pour $AsCl^3$, pour la séparation duquel on a imaginé différents moyens.

a. On dilue l'acide avec une certaine quantité d'eau, $AsCl^3$ au contact de l'eau devient AsO^3: $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$. On y fait passer un courant d'HS qui ramène AsO^3 à l'état de As^2S^3 ou sulfure. Puis on ajoute du $FeCl^3$ pour se débarrasser de l'excès de HS dans cet dissolution dans HCl. Formation de $FeCl^2$, de HCl et précipité de S. $FeCl^3 + HS = FeCl^2 + HCl + S$. Le liquide ainsi obtenu est distillé, on rejette les premières portions et les dernières qui peuvent contenir de l'HCl et exempt d'arsenic.

b. On ajoute à l'acide du commerce une certaine quantité d'eau qui transformera $AsCl^3$ en AsO^3 puis le mélange est chauffé dans une cornue on ajoute une petite quantité de chlorate de potasse en solution par un tube en S. ClO^5KO se décompose, formation de KCl et mise en liberté de $6O$ qui se portent sur $3AsO^3$ pour le changer en $3AsO^5$ qui est fixe et restera comme résidu de la distillation. Si on mettait trop de $KOClO^5$ l'acide en excès réagirait sur HCl, il se produirait du H et du Cl serait mis en liberté. Dans ce cas on s'assure si le réactif de HCl est pur en faisant un tube en U rempli de tournure de cuivre qui retiendra le Cl qui aurait pu se dégager.

157

$5 As O^3 + 2 Cl O^5 = 5 (As O^5) + 2 Cl$ qui
enlève avec le cuivre

2. Mais il est plus avec d'employer du NaCl purifié par des cristallisations successives et de le traiter par SO^3HO ou mieux d'acide.

La réaction complète se compose de 2 réactions.

1° Instant. 2 eq.ts de SO^3HO réagissent sur un équiv.t de NaCl, formation de HCl qui passe à la distillation et de bisulfate de soude.

$$\left.\begin{matrix} SO^3.HO \\ SO^3.HO \end{matrix}\right\} + NaCl = \left.\begin{matrix} SO^3.NaO \\ SO^3.HO \end{matrix}\right\} + HCl.$$

2 Instant. Vers la fin de la réaction, la température s'élevant, le bisulfate réagit à son tour sur un 2.d équiv.t de NaCl, 2 équ.ts bien secs, équiv.t de HCl et formation de sulfate neutre.

$$\left.\begin{matrix} SO^3.NaO \\ SO^3.HO \end{matrix}\right\} + NaCl = \left.\begin{matrix} SO^3.NaO \\ SO^3.NaO \end{matrix}\right\} + HCl.$$

Et par notation typique

1er inst. $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H.H \end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H.Na \end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

second inst. $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H.Na \end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Na^2 \end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

Dans les laboratoires la décomposition du NaCl se fait dans de grandes cornues en verre, le gaz traverse 2 flacons laveurs destinés à retenir le SO^3HO qui pourrait être entraîné et se rend ensuite dans le flacon récipient par un tube qui ne doit plonger que de quelques m.mètres dans l'eau distillée de ce flacon, car le gaz en se dissolvant augmente considérablement le volume et la densité du liquide. De plus comme HCl en se dissolvant dans l'eau élève considérab.t la température, on fait bien d'entourer le flacon récipient d'un mélange réfrigérant. on fait passer HCl jusqu'à refus.

Impuretés.

Examen de HCl. 1° Un HCl pur ne doit pas laisser de résidu par évaporation sur une lame de platine. 2° Étendu d'eau et saturé par l'ammoniaque (voir ci-après) il ne doit pas donner de coloration. 3° Il ne doit pas décolorer le sulfate d'indigo ce qui indiquerait la présence du Cl gazeux d'autre oxyde ou acide comme facile à HCl oxygéné, le Cl attaque la réforme du HO^2 Cl^3 qui a pris fixation et la solution donne avec $SnCl^2$ du pourpre de Cassius (dans les pour acide) 4° Traité par un peu de Cu en présence de SO^3 HO étendu, il ne doit pas y avoir dissolution de ce métal, car dans ces conditions le cuivre ne se dissout qu'à la faveur des produits nitreux. La dissolution s'opère ne devra donner de coloration rouge ou brune avec le pyrogallate jaune, ni bleu avec le $KfCy^4$.

5° Il ne doit pas donner de précipité avec $BaCl^2$, ce qui exclut la présence de SO^3 HO. Il faut avoir soin de diluer l'acide, le $BaCl^2$ étant lui-même insoluble dans HCl concentré, et pouvant être précipité de la solution aqueuse concentrée par HCl, sous forme de poudre cristalline.

6° Il ne devra pas décolorer le permanganate ni le bichromate de potasse ce qui indique l'absence de SO^2, qui aurait pu se former par réaction des matières organiques, souillant p.e. le $NaCl$, avec SO^3 HO

7° Recherche du fer. L'acide est dépourvu de réactif le résidu repris par l'eau puis traité par le pyrogallate jaune, prend une teinte bleuâtre à cause du à la présence de $FeCl^3$ ou bien il y a Fe^2Cl^3. (On pourrait ajouter quelques gouttes de NO^5 HO avant l'évaporation, transformat. de $FeCl$ en Fe^2Cl^3 $(pyrHO)$ aux yeux)

8° Recherche de l'arsenic. On reprend le produit de l'évaporation à sec par

56? Oxibromure $HCl + Zn + SO^2 + \cancel{H^2} = SH + ZnCl + 2HO$

/ qui noircit le pap. de Pb.

Hyposulfite acr $\left.\begin{matrix} SO^3 NaO \\ SO^3 NaO \end{matrix}\right\} + ClH = HO + Cl$

$As_2O^3 + H^3Cl^3 = H^3O^3 + As_2Cl^3$

$3\,fl\,Ca$
$3\,SiO^3$ $= 3\,flH +$
$3\,SO^3HO$

un peu d'eau régale de HCl pur, qui dissoudra facilement As^2O^3 et As^2O^5, on traite par H^2S qui fera immédiatement un sulfure jaune de As^2S^3 si l'arsenic y existe à l'état d'As^2O^3, mais si c'est de l'As^2O^5, il faut attendre assez longtemps pour que le sulfure d'arsenic se produise. Donc de ce fait il faut mieux réduire préalable. As^2O^5 en As^2O^3 par SO^2 et puis seulement traiter par H^2S.

Mais il est toujours plus sûr d'employer l'appareil de Marsh.

Acide Hydrofluosilicique. $2SiFl^3.3HFl$.

Préparation. Cet acide se prépare en traitant du fluorure de silicium par l'eau

$$3FlSi + 6HO = 2SiFl^3.3HFl + SiO^3.3HO$$

Prép.t de $SiFl^3$. Pour obtenir $SiFl^3$ on fait réagir du SO^3HO sur du $CaFl$ en présence de la silice. $3(SO^3HO) + 3CaFl = 3(CaO.SO^3) + 3HFl$ lesquels 3 éq.ts de HFl réagissent aussitôt sur 1 éq. de SiO^3 pour former $3HFl + SiO^3 = SiFl^3 + 3HO$. Ce fait pourrait paraître paradoxal, mais la manière dont on opère ici est tout à fait différente des circonstances qui préjudiciaient à la réaction première. Le résultat final de la réaction de SO^3HO sur $CaFl$ et SiO^3 est donc de $SiFl^3 + 3(SO^3.CaO.HO)$ sulfate de chaux hydraté.

D'après les nouvelles formules on doit représenter le fluorure de silicium par Fl^4Si^{IV}; le silicium étant tétratomique alors s'appliquant au lieu si forme $2Fl^4Si^{IV} + HO = \left.\begin{matrix}Si^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Si^{IV}Fl^4\\H^4Fl^4\end{matrix}\right\}$. Il y a donc une véritable double décomposition en vertu de laquelle un Si prend la place de 4H et réciproq.t. Voici la formation d'un sel tétratomique d'acide silicique hydraté, fluoré

et du composé $SiFe^4H^4Cl^4$ de Rauter, composé qui se combinant à une nouvelle quantité de $SiFe^4$ formera en fin de compte le composé $2(SiFl^4)H^4Fl^4$ ou $2\left(\frac{Fl^2H^2}{Fl^4Si}\right)^{IV}$.

On admet actuellement la formule Fl^4Si au lieu de Fl^3Si, car le poids atomique du Si a été changé dans ces derniers temps, ainsi pour le chlorure de silicium on avait toujours admis la formule Cl^3Si et maintenant on la changé en Cl^4Si; en effet pour établir l'équivalent d'un corps on cherche sa densité de vapeur, on compare donc le poids atomique du corps à celui de densité de l'H. $\frac{A}{2H}$; or la densité de vapeur du chlorure de silicium est 5,93 et multipliant 5,93 × 28.88 nous avons 171, en admettant 4 atomes de chlore 35.5 × 4 ou 142 et en y ajoutant 28, poids atomique du silicium, nous devons trouver le poids atomique de la combinaison chlorure de silicium et en effet nous trouvons à peu de chose près le poids atomique du composé, c'est donc 28 qui sera dorénavant le poids atomique du silicium et non plus 14. De la formule du chlorure de silicium sera $SiCl^4$, non plus $SiCl^3$.

La réaction du SO^3H^2O sur Fl^2Ca en présence de SiO^3 se fait dans une cornue en plomb et on recueille le gaz dans une éprouvette remplie d'eau, le SiO^3 se dépose et l'acide hydrofluosilicique reste en dissolution. On peut parfaitement conserver de l'acide dans des vases en verre sans qu'il les attaque, mais quand on le rencontre en présence des restes de SiO^3 la réaction inverse a lieu: $2(Fl^3Si) + 3(FlH) + SiO^3 = 3SiFl^4 + 3H^2O$. Il y a donc régénération de $SiFl^3$ qui est volatil et qui attaque le verre.

Cet acide a pour formule $\overset{\prime}{\S}(l^3 Si)^2 (\overline{T}lH)^3$

Cet acide sert à distinguer les sels de soude d'avec les sels de potasse, ces derniers donnant un précipité blanc, tandis que les sels de soude sont parfaitement solubles.

$$KCl + (NH^3Cl)^2 + (KO.^3NO^5) = (NH^3Cl)^2 + (NH^3Cl) + 6HO$$

Acide Perchlorique ClO^7HO.

Préparation. Cet acide se prépare en décomposant le perchlorate de potasse à chaud par SO^3HO. L'opération n'offre aucun danger si l'on ne chauffe pas la cornue au delà de 200°.

L'équation de cette décomposition $(ClO^7KO + SO^3HO = ClO^7HO + SO^3KO)$ nous fait voir qu'on obtient de la soude perchlorique hydratée.

Prépn de ClO^7HO. Quant au ClO^7HO, on l'obtient en traitant par la chaleur le ClO^5HO. Tout le monde sait qu'en chauffant le $HOClO^5$, HO se dégage et qu'on obtient un résidu de HCl. Dans cette opération il est un moment où la matière se boursouffle, si alors on n'agite pas la liqr d'une manière suffisante, tout HO dégagé d'une partie du chlorate se portera sur l'autre partie non décomposée pour la faire passer à l'état de perchlorate. Si donc on arrête l'opération au moment favorable (quand la masse commence à s'affaisser) on obtient un mélange de perchlorate de potasse et de chlorure de potassium. Ce dernier plus soluble s'éliminera par des lavages successifs de la liqr. Si l'on avait arrêté l'opération trop tôt, une partie du chlorate ne se serait pas transformée. On reconnaîtrait sa présence au moyen de SO^3HO qui le décompose avec explosion et dégagement d'un gaz jaune, l'acide hypochlorique qui résulte de la décomposition.

L'acide perchlorique est une réaction caractéristique pour les sels de potasse avec lesquels il donne un précipité dense, peu soluble à Bol. SO^3 Nota. Dans cette opération il faut éviter de chauffer trop fort de peur d'entraîner SO^3HO puisqu'il est assez de réactif des sels de potasse.

On obtient encore en traitant Bol. ClO^7 par SO^3HO.

On peut enfin mettre à profit l'action de l'acide hydrofluosilicique sur le perchlorate de potasse pour le préparer.

$$3(HFl)2(SiFl^3)+3(ClO^7KO)=3(ClO^7HO)+3(KFl)2(SiFl^3).$$

Acide Sulfureux SO^2.

Préparation. Cet acide peut s'obtenir de différentes manières:

1. Par décomposition de SO^3HO au moyen d'un métal qui ne décompose pas l'eau en présence des acides (cuivre, mercure) On prend de la tournure de cuivre ou du Hg qu'on introduit dans une cornue, on y verse du SO^3HO et l'on chauffe, le métal s'oxyde aux dépens de l'acide et il se dégage du SO^2. $SO^3+Cu=SO^2+CuO$. Mais la réaction ne s'arrête pas là, le CuO résultant de l'action d'un premier équiv.t de SO^3HO sur le Cu se combine avec un équiv.t de SO^3 libre pour former du Cu O. SO^3, il faudra donc écrire la réaction de la manière suivante.

$$\left.\begin{matrix}SO^2.O.HO\\SO^3.HO\end{matrix}\right\}+Cu=\left.\begin{matrix}SO^3.CuO\\2\,HO\end{matrix}\right\}+SO^2$$

Pour expliquer la réaction par les formules typiques il faut la disposer de la manière suivante:

$$\left.\begin{matrix}S^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+Cu^2=\left.\begin{matrix}S^2Cu^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}\text{ qui se dégage.}$$

$$+\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+S^2O^4$$

En désoxydant un oxyde Cu^2O^2 par S = $SO^2 + Cu$

ou $S + \begin{cases} MnO^2 \\ MnO^2 \end{cases}$ = $SO^2 + MnO$

En remplaçant la par Hg la même réaction se produit.

2. On peut employer à la place de ces métaux le charbon, il y a réduction du SO^3 en SO^2 et formation de CO^2 qui se dégage en même temps que SO^2.

Voici la réaction: $\left.\begin{matrix} SO^2.O.HO \\ SO^2.O.HO \end{matrix}\right\} + C = CO^2 + 2HO + 2SO^2$

Pour expliquer la réaction par les formules typiques il faut la disposer ainsi:

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + C^2 = \left.\begin{matrix} C^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + S^2O^4$ qui se dégage, quant au $\left.\begin{matrix} C^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ se trouvant en présence d'un équiv. de $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$, il deviendra

$\left.\begin{matrix} C^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ acide carbonique hydraté $+ S^2O^4$.

Réactions. Ce réactif est employé comme réducteur ainsi l'iodate de potasse lui cède son oxy. et l'iode se trouve mis en liberté; la solution laissera donc déposer un précipité d'iode si la quantité d'iodate était très faible, elle se colorerait seulement en jaune. Réciproq.! IO^5 peut servir à reconnaître SO^2 dans un liquide? $IO^5HO + 5SO^2 = 4SO^3 + SO^3HO + I$ ou $\left.\begin{matrix} IO^5 \\ KO \\ SO^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} KO \\ SO^3 \end{matrix}\right\}$ donne $IO^5 + 5SO^2 = 5SO^3 + I$

SO^2 réduit également le permanganate de potasse; il réduit l'oxyde puce de plomb PbO^2 à l'état de PbO lorsque on ajoute lui même à l'état de SO^3 qui, dans le cas particulier qui nous occupe se combine avec PbO pour former du $PbO.SO^3$ et pour cette raison le dépôt brun de PbO^2 disparaît.

Il réduit les sels de mercure, avec formation de mercure métallique.

Avec le nitrate d'argent il donne un précipité d'Ag. métallique. La réaction se fait mieux avec l'acétate d'argent que l'on peut obtenir en traitant une solution de $AgO.NO^5$ par une autre de $C^4H^3.NaO^4$

Voici les différentes réactions dont nous avons parlé:

$Mn^2O^7.HO + 2HO + 5SO^2 = Mn^2O^3.S^2O^5 + HO.SO^3 + 2SO^3HO$ libre.

$\left.\begin{matrix} CrO^3 \\ CrO^3 \end{matrix}\right\} HO + 4SO^2 = \left.\begin{matrix} CrO^3 \\ +SO^2 \end{matrix}\right\} 3SO^3 \, HO$ Il se forme du SO^3HO qui saturé l'oxyde de chrome produit de la réduction, quant au SO^2 en excès, il se combine aux 100 mis en liberté pour former de l'acide de prolan.

$NO^5HgO + SO^2 + 2HO = SO^3HO + Hg + NO^5HO$. On peut admettre dans cette réaction que le SO^2 enlève aux 2 atomes d'une molécule d'eau, un équivalent de zinc O et que le SO^3 ainsi formé se combine à une autre molécule d'eau pour former de SO^3HO, quant à l'H mis en liberté par cette réaction il se porte sur HgO et le réduit, d'où régénération de Hg et formation de NO^5HO.

Le chlore réagit facilement en présence de l'eau, en effet il y a là une double affinité en jeu ce qui explique facilement cette réaction :

$$Cl + HO + SO^2 = HCl + SO^3.$$

Le Cl s'unit à l'hydrogène, l'O. au SO^2 pour former l'acide sulfurique et chlorhydrique qui restent en dissolution dans l'eau.

SO^2 oxyde rapidement au contact de l'air, quand cet SO^2 est en dissolution dans l'eau.

Il réduit $AuCl^3$ et précipite le métal : $AuCl^3 + 3SO^2 + 3HO = Au^2 + 3SO^3 + 3HCl$.

Il se comporte différemment avec $HgCl$ qui se trouve réduit à l'état de Hg^2Cl. $\left.\begin{matrix} HgCl \\ HgCl \end{matrix}\right. \left.\begin{matrix} + SO^2 \\ + HO \\ + HO \end{matrix}\right\} = SO^3HO + HCl + Hg^2Cl$.

En présence de H^2S il se décompose, il y a formation d'eau et dépôt de soufre : $SO^2 + 2HS = 2S + 2HO$.

En présence d'une solution de chlorure stannique Sn^2Cl^2 ou $SnCl$ dans l'eau, SO^2 se trouve décomposé, du soufre est mis en liberté ; l'O. se porte sur

avec le Fe^2Cl^3 on a

$$Cl^2Fe^2 \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Cl \\ HO \end{matrix}\right\} = SO^3 + HCl + Cl^2Fe^2$$

avec le ~~chl.~~ nitrate mercureux on a

$$\left.\begin{matrix} NO^5 \\ NO^5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HgO \\ HgO \end{matrix} + SO^2 = SO^3 + NO^5Hg^2O + HCl$$

si il se sépare.

174

SnO, en une dissolution aqueuse de chlorure stanneux peut être considérée comme une solution de $SnO.HCl$ dans l'eau ou de SnO dans le HCl étendu. L'une partie de chlorure stanneux peut former $SnCl^2$ tandis que le soufre agissant sur le HCl d'une autre partie du chlorure stanneux s'empare de son H pour former HS et met du Cl en liberté, lequel Cl se porte sur la 1re molécule de chlorure stanneux pour former du bichlorure d'étain tandis que HS formé réagit à son tour sur un nouvel équivalent de protochlorure d'étain ou plutôt sur SnO qu'il forme pour former SnS (sulfure d'étain) et de l'eau, le sulfure stannique se dépose. (Il faut avoir soin de chauffer à l'ébullition, on voit la liqueur se troubler, devenir jaune par suite du dépôt de soufre, puis brunâtre à la fin de l'opération.)

1° $2(SnO.HCl) + SO^2 = 2(SnO^2.HCl) + S$

2° $SnO.HCl + S = SnO + HS + Cl$

3° $HS + SnO = SnS + HO$

4° $Cl + SnO^2.HCl = SnO^2HCl^2$ ou $SnCl^2 + HO$

Acide Sulfurique SO^3

L'acide sulfurique anhydre s'obtient par différentes méthodes, soit en faisant passer un courant de SO^2 sec dans un tube en porcelaine chauffé au rouge renfermant de la mousse de platine, courant qui passe en même temps qu'un courant d'air ou mieux d'oxy., sous l'influence de ce corps poreux SO^2 s'hydrate et il sort de l'autre extrémité du tube du SO^3 anhydre qu'on recueille dans un réfrigérant refroidi à l'aide d'un mélange de HCl ou de $NaCl$.

On obtient encore SO^3 anhydre en décomposant les sulfates par la chaleur, ou enfin en chauffant au bain-marie à une température ne dépassant pas 45° un SO^3 de l'acide de Saxe qui est une dissolution d'acide anhydre dans de l'acide monohydraté et qui cède son acide anhydre à une basse température.

$SO^3 + SO^3 H^2O$ L'acide de Nordhausen s'obtient en grand dans les ateliers dans nos laboratoires on part du sulfate ferreux auquel on fait subir préalablement une légère torréfaction pour lui enlever autant que possible son eau de cristallisation. Le produit de cette torréfaction est ensuite soumis à une forte calcination dans une cornue, reliée par un tube en grès à un ballon renfermant de l'acide sulfurique monohydraté qui servira de dissolvant aux produits résultant de la calcination. Le résidu fixe sera du colcothar. Voici ce qui s'y passe. Tout d'abord le $SO^3 FeO$ se sépare anhydre à la température à laquelle il se trouve exposé il sera décomposé. Il se ramènera aussi à l'état de bioxyde, sous formation d'un sulfate ferrique basique et dégagé de SO^2.

$$Fe^2O^3.SO^3 = SO^2 + Fe^2O^3.SO^3$$

Le sous-sulfate ferrique ne résistera pas à cette température et se décomposera en oxyde ferrique à l'état de colcothar et en SO^3 anhydre qui distillera sous forme de vapeurs blanches.

La torréfaction si elle est bien menée diminuera le dégagé de SO^2 d'autant le 1er produit ne cède pas aussi facilement, il est gêné à une température plus élevée et dans la cornue de calcination que le 2d en va

1). On prie du Sulfate de Chaux (Frémy) par SO^3.

$SO^3 CaO + SiO^3 = SiO^3 CaO + SO^2 + O$

2) Du $SO^3 PbO$.

$SO^3 PbO + HS =$

3) Du Sulfate de Chaux + Cl (Odouze

$SCa + ClH =$

est à peine entré, partie qui a lieu la décomposition de SO^3HO en Fe^2O^3. SO^3 et en SO^2.
On ne recueille les produits de la distillation que quand les vapeurs blanches commencent à apparaître c'est. quand la vapeur d'eau est le SO^2 ont fini de se dégager et que SO^3 anhydre commence à distiller. Par d'ailleurs ordinairement qu'on ne peut pas commencer la véritable distillation aussy exactement puisque les produits recueillis ne renferment pas plus ou moins de SO^2 ou même de SO^3HO.

Acide Sulfurique des chambres de plomb. SO^3HO.

Fabrication. Le SO^3HO s'obtient en grand dans d'immenses appareils nommés les chambres de plomb (Bonfonne de Fragonnin) par la réaction des vapeurs nitreuses sur le SO^2 en présence de l'air et de la vapeur d'eau.
Voici les réactions fondamentales sur lesquelles est basée l'oxydation du SO^2 par les vapeurs nitreuses. Ces vapeurs peuvent être du bioxyde d'azote NO^2 ou de l'acide nitreux NO^3 ou de l'acide hyponitrique NO^4.
1. NO^2 au contact de l'air devient NO^4 en absorbant de l'O.
2. NO^4 dans l'eau se transforme tantôt en acide nitrique et en acide nitreux $2(NO^4) + HO = NO^5HO + NO^3$ tantôt en acide nitrique et en bioxyde d'azote $3NO^4 + 2HO = (NO^5HO)^2 + NO^2$.
3. NO^3 qui se trouvait primitivement dans la chambre (qui renferme une certaine quantité d'eau) mêlé aux vapeurs nitreuses ou qui provient de la réaction de la vapeur d'eau sur NO^4 donne à son tour l'action de l'eau et se dédouble en $NO^5HO + NO^2$.
4. Quant à l'acide nitrique terme final de ces 2 dernières réactions

il agit à son tour sur le gaz SO^2 en produisant du bleu

$AzO^5HO + SO^2 = AzO^4 + SO^3HO$ ou plutôt $AzO^5HO + 3SO^2 + 2HO = 3SO^3HO + AzO^2$.

On voit donc que, en supposant que l'air et la vapeur d'eau contiennent toujours en quantité suffisante, une même quantité de NO^4 pourrait oxyder des quantités p. à. ind. indéterminées de SO^2.

Mais à quelque perfection qu'on arrive, on ne pourra jamais éviter des pertes de vapeurs nitreuses, pertes qui exigent de nouvelles quantités de NO^5HO pour les remplacer.

Nous verrons que la molécule oxydante sera indifféremment de NO^5HO ou bien des produits nitreux (NO^2, NO^3, NO^4) provenant de la décomposition du nitre ou de l'acide nitrique par NO^5HO. Quant à la molécule à oxyder SO^2, elle sera fournie par la combustion du souf ou des pyrites Fe S.

Appareil Clausique.

Cet appareil consiste en un grand ballon où se fait l'oxydation du gaz SO^2. Ce ballon communique par un 1er tube avec un petit ballon dans lequel on dégage SO^2 en faisant réagir SO^3HO sur du cuivre, puis par un 2e tube avec un flacon à 2 tubulures dans lequel on dégage de AzO^4 (réduction de NO^5HO sur du cuivre). Le ballon renferme une certaine quantité d'eau qu'on vaporise. Deux autres tubes donnent accès à l'air.

Si la vapeur d'eau n'est pas en quantité suffisante par rapport à la proportion de vapeur nitreuse, les parois de verre ne tardent pas à se tapisser d'une espèce d'enduit d'une nature particulière que l'on trouve aussi.

Il y a donc des SO^3

$SO^3 PbO$

NO^3

NO^4

NO^5

SO^2

$As O^3$

$As O^5$

dans les mêmes circonstances et en grande quantité dans les chambres de plomb.
et qui portent pour cela le nom de cristaux des chambres de plomb, on voit la nature
$2AgO^4 + 2SO^2 = SO^2 + SO^3 + NO^4$ ou $S^2AgO^4 + NO^3$, on voit donc que la présence
de la vapeur d'eau en quantité suffisante est une chose indispensable.

Impuretés. Les impuretés de l'acide sulfurique du commerce sont.
1°. du sulfate de plomb qui y est maintenu à l'état de dissolution en faisant
de SO^3HO. 2. des vapeurs nitreuses, voir forme NO^5HO : 3°. de SO^2 produit
d'une oxydation incomplète. 4 de l'arsenic à l'état d'AsO^3 et d'AsO^5.
L'acide SO^4H qui on obtient aujourd'hui par oxydation de SO^2 provenant
de la combustion des pyrites de fer est souvent pur, on renferme souvent des quantités
très considérables et très variables.

Méthode pour rechercher l'arsenic.

On se sert à cet effet de l'appareil de Marsh. C'est un simple flacon de
Wolff à 2 tubulures l'une porte un tube avec un entonnoir pour y
verser les liquides à employer, l'autre un tube recourbé à angle droit ne
plongeant que peu dans le flacon et terminé en pointe effilée à sa partie
extérieure. Si on introduit dans ce flacon du zinc pur d'As et une certaine
quantité de SO^3HO étendue et pure, nous aurons formation de $ZnO.SO^3$ et dégagement de
gaz H, on l'enflamme et on constate une flamme plus ou moins colorée
ne donnant pas trace de taches noires sur une soucoupe en porcelaine froide
ou de sous pour applatie. Mais si cela part, on y introduit une quantité
de SO^3HO commercial, aussitôt, on voit bientôt la flamme de l'H devenir
bleue et sur une soucoupe avec laquelle on touche la flamme, on observe

la formation de taches noires au point de contact avec la flamme.
L'As se trouve en effet dans SO^3AsO, comme nous dit, il est de AsO^3 ou AsO^5.
Si c'est de AsO^5, l'H naissant commencera par le réduire à l'état de AsO^3
de sorte que c'est toujours sur AsO^3 que H porte son action ultérieure.
La voici. $AsO^3 + 6H = AsH^3 + 3HO$. Il y a donc formation d'AsH^3
volatil qui se dégage et qui brûle tout comme l'H. Il semblerait de
prime abord que l'As de AsH^3 devrait tout aussi bien que H^3
participer à la combustion, à l'oxydation, mais il n'en est pas ainsi à
cette temp.: H seul s'oxyde et le reste H^3 quel, se volatilise dès que le
contact bien sûr fait de condense pour donner des taches noires.

$$AsH^3 + O^3 = As + 3HO.$$

Il est plus sûr de se servir de l'appareil de Marsh perfectionné
et dans voici la disposition. Le produit de la réaction de SO^3HO
sur Zn se rendant d'abord dans un large tube renfermant un peu de
CaCl fondu et de l'amiante pour les dessécher complètt. et les filtrer.
De là ils passent dans un tube droit reposant sur un fourneau
et environné de clinquant sur toute la longueur qui doit recevoir l'action
de la chaleur et terminé en pointe. Dès le moment où que le courant de gaz
a commencé à s'écouler, on chauffe au rouge au moyen de charbons
ardents la partie du tube environné de clinquant et en même temps
on allume le gaz H qui se dégage par la pointe effilée. Dès le
temp. rouge le composé AsH^3 se décompose en H^3O^3 et en As qui
va se déposer un peu plus loin dans la partie froide du tube donc

As se trouve avec HS, KS.

186

forme d'anneau, qq.f. même sous forme cristalline si la quantité en est un peu considérable. Il est de plus facile d'utiliser que de constater la nature de cet anneau.

Présence de SO^3PbO. Il est évident que les vapeurs nitreuses doivent exercer constamment leur action destructive sur les chambres de plomb et donner lieu à la formation de sels solubles de plomb qui passeront à l'état de SO^3PbO en se dissolvant dans SO^3HO qui les maintient en dissolution. Le plomb y existe donc à l'état de SO^3PbO, aussi en étendant l'acide d'eau, ce sel se sépare à l'état cristallin, on recueille le ppté après avoir fait mis au liquide de se déposer, on le redissout dans de la potasse caustique concentrée, à l'aide d'une ébullition plus ou moins prolongée; il se forme de SO^3HO et une combin. de PbO et de KO, la solution étendue et traitée par HS donne un ppté noir de PbS.

$$PbO.HO + 2HS = PbS + HS + 2HO.$$

Il faut d'abord saturer l'acide par la potasse et dissoudre dans ce réactif le $PbO.SO^3$ à rechercher, ensuite traiter par HS; car si on traitait immédiat. l'acide concentré par HS, il se pourrait que $PbO.SO^3$ en solution dans SO^3HO ne soit même pas attaqué par HS et quoique en étendant convenab. d'eau on arrive qq fois à précipiter tout le plomb à l'état de PbS, il est toujours plus sûr de dissoudre SO^3PbO dans $KO.HO$.

On peut aussi réduire $PbO.SO^3$ à l'aide du charbon, puis dissoudre PbS dans HCl et constater la présence de Pb dans la solution chlorhydrique de ce sulfure de plomb.

L'acide SO^3HO concentré peut dissoudre des quantités très considérables de $PbO.SO^3$ surtout à une temp. élevée, il laisse cristalliser par refroidissement une certaine quantité de SO^3PbO, il n'est donc pas rare que l'acide du commerce contienne des quantités très notables de ce sel.

Présence des vapeurs nitreuses.

Cette présence se constate:

1. par la teinte qui est orangée ou rouge par les vapeurs nitreuses.

2. par le cuivre: Chauffé avec de SO^3HO pur, le cuivre quand cet acide est concentré s'y dissout en dégageant du SO^2 ~~en présence des vapeurs nitreuses~~ et; mais si l'acide est étendu, le cuivre ne s'y dissout pas, mais il s'y dissout en présence des vapeurs nitreuses en formant du $SO^3.CuO$. La présence du cuivre en dissolution dans un acide SO^3HO étendu et trouble avec du cuivre métallique est donc une preuve de la présence des vapeurs nitreuses dans cet acide, ou dans ce cas ce sont les vapeurs nitreuses qui fournissent l'O. nécessaire pour l'oxydation du cuivre.

3° par le sulfate ferreux pur, qui traité par cet acide renfermant des vapeurs nitreuses donne à ses points de contact avec l'acide une coloration brune (formation de sulfate ferrique) Comme les acides du commerce sont assez souvent chargés de fortes proportions de vapeurs nitreuses, si l'on veut obtenir la coloration "fleur de pêcher" teinte caractéristique indiquée par les ouvrages, il faut d'abord étendre le tel. SO^3 pur dans du SO^3HO concentré pur, puis y ajouter une certaine quantité de l'acide à examiner, qui donnera dans ce cas la couleur en question.

$SO^3 . FeO + NO^2$

$SO^3 FeO . \quad SO^3 FeO \rightarrow$

$\times SO^3 . \quad SO^3 FeO \rightarrow$

4. par l'iodure de potassium qui donne une coloration jaune quand on le traite par SO^3HO nitreux) les vapeurs nitreuses déplacent l'iode qui se dissout dans l'excès d'iodure; si la quantité de vapeurs nitreuses était très faible, il se pourrait que la teinte donnée par KI fut inappréciable, dans ce cas il suffirait d'ajouter un peu d'empois d'amidon, l'iode pourra être vu comme perle bleue, même avec de faibles traces d'iode.

Il est évident que l'iodure devra être neuf.

Au lieu d'ajouter de l'empois on peut encore agiter la liqueur avec du sulfure de carbone qui dissoudra l'iode et en gagnera le fond de l'éprouvette où il formera une couche d'un beau violet caractéristique, le procédé est très sensible et peut servir à déceler les moindres traces de vapeurs nitreuses.

5. par l'acide phénique cristallisé et bien blanc: si l'on traite ce réactif à l'ébullition par 4 p. de SO^3HO pur et étendu de 4 p. d'eau, il n'y a pas la moindre trace de coloration, mais peu à peu que SO^3HO emploie conformé des vapeurs nitreuses, l'acide phénique à cette temp. se transforme en acide picrique ou trinitrophénique de couleur rouge. Jaune

6. On peut aussi mettre à profit cette réaction inverse de celle qui a fourni à M. Millon une méthode de dosage de l'acide nitrique. Nous avons en effet que à l'aide de la chaleur, l'azote est décomposé par les produits nitreux en eau en Hg et en CO^2 qui se dégagent: $Hg^2O^4 + C^2Hg^2H^4O^2 = Hg^2 + C^2O^4 + H^4O^4$.

M. Millon pour faire le dosage de l'azote dans une liqueur, la traite à l'ébullition par une solution de nitrate mercurique fortement acide et contenant en dissolution une grande quantité de vapeurs nitreuses, cette

solution étant préalablement faite à l'aide d'une solution concentrée d'Hu.
Spécialement pour faire le dosage des vapeurs nitreuses dans une
solution $SO^3 HO$ p. ex. on se sert du système de ballons que voici
Le ballon A renferme une dissolution concentrée d'acide, son tube recourbé
2 fois à angle droit est plongeant dans la dissolution d'acide plongée également
dans une dissolution de SO^3 à essayer dans le ballon B. Les 2 ballons portent
également chacun un tube ne plongeant pas dans la dissolution, on aspire
de l'air par le petit tube du ballon A, on détermine ainsi le passage
du $SO^3 HO$ du ballon B dans le ballon A, sous l'influence de la pression
atmosphérique les vapeurs nitreuses contenues dans $SO^3 HO$ s'échappent
par le tube du ballon A. On pourrait aussi déterminer le passage en
insufflant de l'air par le petit tube du ballon B.

Quoiqu'il en soit on pèse les appareils avant et après la réaction, et de la
perte de poids éprouvée, on déduit le poids des vapeurs nitreuses contenues
dans le $SO^3 HO$ à essayer, en portant de la réaction ci-dessus énoncée.

On peut employer à mêmes les procédés. Un poids déterminé de nitrate
d'urée est dissous dans de l'eau et porté à l'ébullition, puis on y introduit
à l'aide d'une burette graduée une solution de $SO^3 HO$ à essayer, on
continuant de chauffer, puis refroidissant on verse quelques gouttes de
solution de KI dans de l'eau amidonnée, on cesse de verser à cette solution
d'urée on portant une goutte sur la soucoupe, dans l'espérance qu'il y a de
l'urée à digérer, les vapeurs nitreuses ont complètement été entièrement chassées
ce n'est que quand cette urée a été digérée que la solution est formée

Le sulfate d'indigo est décoloré par les vap. nitreuses.

L'aniline + SO^3 + ac. sulf. impur (NO^2) devient rouge.

SO^2 Le chromate devient vert et le bichromate

des vapeurs nitreuses après l'addition d'une nouvelle quantité de 50 cc 440 et que les vapeurs nitreuses rétrogradent sur la solution ammoniacale de Ag, une goutte prise sur la surface mettra de l'acide en liberté et déterminera de la reste la formation d'iodure d'argent, c'est en ce moment qu'on s'arrête et qu'on lit sur la burette graduée le volume de 50 cc 440 employés.

Nota. On n'essaie la solution d'acide après chaque addition de 50 cc 440 que quand on l'a amené préalablement à une addition un peu prolongée, sans quoi on risque d'obtenir une coloration bleue avant que toute l'acide ait agi, les vapeurs nitreuses n'ayant pas encore eu le temps de terminer leur action, ce qui conduirait à de faux résultats.

Connaissant le poids de nitrate d'argent employé et le volume de 50 cc 440 qui a servi à l'oxydation de l'acide, on en déduit par une simple proportion la quantité de vapeurs nitreuses contenues dans l'air en question.

Purification de 50 cc 440 du commerce

1° On enlève le plomb en distillant 50 cc 440 dans une cornue en verre chauffée sur la cuve, pour éviter la formation de vapeurs dans le fond du vase et par conséquent les soubresauts, le 50 cc 440 reste comme résidu.

2° Pour enlever l'arsenic on peut employer différentes méthodes.

a. On étend l'acide sulfurique avec trois fois son volume d'eau, on y fait passer ensuite un courant d'HS qui gêne immédiatement 1/2 60 cc à l'état d'1/2 60 cc gêne jaune (sulfure d'As), l'action de HS sur l'acide sulfurique étant très rapide, il faut dans ce cas laisser en repos pendant quelques jours la solution sulfurique saturée d'HS, la réduction d'1/2 60 cc jaune

HS ne se fait que lentement, et a pour résultat la formation d'un sulfure d'As_2S^3 mêlé de soufre. $As_2O^3 + 3HS = As_2S^3 + 3HO$ — $As_2O^5 + 5HS = As_2S^3 + 5HO + 2S$.

Il faut même quelquefois chauffer à une température élevée pour faciliter la réaction.

On décante quand on croit la réaction terminée et on distille, les premiers produits qui ne sont que de l'eau sont rejetés et on recueille que quand le liquide paraît suffisamment concentré. On obtient ainsi un produit plus ou moins exempt d'arsenic.

b. On fait passer dans le SO^3HO à purifier et chauffé à une température voisine de l'ébullition un courant de HCl, il y a réaction entre As_2O^3 et HCl formation d'As_2Cl^3 volatil et d'eau qui passent à la distillation, mais pas si quelque on ne décompose qu'As_2O^3 As_2O^5 n'est pas décomposé par HCl.

$$As_2O^3 + (HCl)^3 = As_2Cl^3 + 3HO.$$

Le résidu de la réaction du HCl est donc du SO^3HO pur si l'acide ne renfermait pas d'As_2O^5 et par distillation, en ne recueillant que les 2 derniers tiers, on obtient du SO^3HO pur d'arsenic.

c. Un procédé analogue consiste à introduire dans cet SO^3HO chauffé jusqu'à l'ébullition, quelques fragments de NaCl fondu par, il se forme du HCl qui réagira sur As_2O^3 comme tout à l'heure.

d. On démontre quelquefois l'As en étendant d'eau le SO^3HO et en traitant par BaS qui transforme As_2O^3 en As_2S^3 avec formation de $BaO.SO^3$ tous deux insolubles, cette réaction se fait à froid, on laisse déposer, on décante et on évapore le liquide décanté.

Si on ajoute du Sulfate d'A—O on a

$AsO^5 + 3O.^3Az\,H^4O + NO^3$

MM. Bussy et d'autres ont trouvé que ces différents procédés sont bons quand SO^3HO conforme PbO à l'état d'PbO^3 sont peu efficaces quand il existe à l'état d'PbO^5.

Avant voici comment je raisonnent. Un acide sulfureux ne peut transformer que des vapeurs nitreuses oxidées ou du SO^4 seul. Des vapeurs nitreuses quand elles ne rencontraient pas suffisamment de SO^2 à oxider, du SO^2 quand les vapeurs oxidantes étaient en quantité trop suffisante. Dans le cas d'un excès de vapeurs nitreuses il est évident que PbO ne restera pas PbO^3 mais passera à l'état d'PbO^5, et au contraire SO^2 était en excès, SO^3HO de PbO se transformera en PbO^5, le dernier devait réduit à l'état de PbO^3.

Donc tout revient à rechercher si un SO^3HO conforme des vapeurs nitreuses ou du SO^2. Dans le 1er cas, et les essais nous y trouvons rien que du PbO^5, dans le second rien que PbO^3.

La présence des vapeurs se reconnait par un des moyens ci-dessus, donc en cas il suffira de distiller l'acide si possible avec précaution, PbO^5 qui est fixe restera dans la cornue.

Pour reconnaître la présence de SO^2 dans un SO^3HO, on emploie le MnO^2 ou le $KClO^5HO$ dont le 1er est violet et le 2e passe du rouge au vert en présence du SO^2. (On emploiera indifféremment des solutions étendues de ces réactifs).

Dans ce cas il n'y aura que PbO^3 avant faudra-t-il ajouter du KO^5HO ou du KO^4 (vapeurs nitreuses) pour oxyder SO^2 et le transformer en SO^3HO et PbO^3 qui se transforme en PbO^5.

Nous nous retrouvons donc dans les mêmes conditions que tout à l'heure, il suffira de distiller avec précaution et PbO^5 restera dans la cornue.

3. On peut enlever les vapeurs nitreuses qui passent à la distillation avec SO^3HO, ce qui s'obtient facilement en chauffant Hg^1 le SO^3HO nitreux avec du sulfate ammonique qui décompose les vapeurs nitreuses en formant de l'eau, du SO^3HO et mettant Hg en liberté.

$$SO^4H_2H^4 + HgO^3 = Hg^1 + 3HO + SO^3HO.$$

Acide Nitrique

Cet acide est le résultat de la décomposition des nitrates soit NO^5HO, soit NO^5Na, par SO^3HO. Il est bon d'employer 2 eq^{ts} de SO^3HO pour 1 de nitrate, parce que si on emploie quelque chose de moins le nitrate n'est pas décomposé à la température à laquelle il commence à bouillir, car si bien pouvait bien le faire HgO^5HO serait décomposé.

Au commencement de la réaction il se dégage de grandes quantités de vapeurs nitreuses qui proviennent de ce que les 1ères portions de NO^5HO formées se trouvent en présence d'une grande quantité de SO^3HO, ce dernier agit comme corps avide d'eau et transforme HgO^5HO anhydre en HgO^5 anhydre en retenant son eau d'hydratation. NO^5 ne pouvant exister à cette temp^{re} doit donc se décomposer en $O + NO^4$. L'acide nitrique formé continuera à être déshydraté en partie par SO^3HO et à se décomposer en NO^4 et O jusqu'à ce que SO^3HO ait pris d'abord de l'eau finisse par ne plus pouvoir enlever NO^5HO de dissoudre dans son état d'hydratation. A partir de ce moment les vapeurs qui distillent sont nulles. Vers la fin de l'opération il apparaissent de nouvelles vapeurs rutilantes, et on effet il y a eu alors en présence

202

$2SO^3HO$ HO et du NO^5HO, ces 2 sels tendent à réagir l'un sur l'autre pour former SO^3HO neutre et mettre en liberté NO^5HO, mais qui ne peuvent pas subsister à cette haute temp: et se décomposent.

On distingue 2 variétés d'acide nitrique. 1° l'acide nitrique monohydraté qui forme à froid, est incol. et jaune, rougissant quand il est exposé à la lumière, pour il est inactif, mais sous l'influence de la radiation solaire, il se décompose rapidement en NO^4 et HO et jaunit.

Il bout à 86° et renferme 14% d'eau d'hydratation, D = 1.552. Si on ajoute de l'eau, la température d'ébullition ne baisse pas à s'élever au delà de 100° et si on recommence mélange à la distillation, au bout de quelque temps il atteindra des titres du NO^5HO. Le dernier qui est l'acide nitrique ordinaire bout à 123°, D = 1,42, il contient 44% d'eau, est incolore et ne donne pas de fumées blanches à l'air.

Impuretés de l'acide nitrique.

L'acide du commerce est toujours impur, les impuretés proviennent 1° de nitre renfermant toujours des chlorures, il en résulte la présence de HCl ou de produits nitrés, le Cl et HCl se reconnaissent au moyen de nitrate d'argent.

2° du SO^3HO qui peut renfermer de l'SO^2 qui passe dans l'acide nitrique il est à l'état d'SO^2. Pour reconnaître cette impureté, on étend une certaine quantité d'acide, on rajoute peu de sucre et on fait bouillir dans une solution de SO^2, SO^2 est réduit à l'état d'SO^3 qui est précipité par BS.

L'acide nitrique peut encore renfermer:

3. Du SO^3HO entraîne par les vapeurs de NO^5HO, il se reconnaît au moyen du $BaO.NO^5$; il faut avoir une dissolution étendue à froid, car avec cette précaution $BaO.NO^5$ n'étant pas soluble dans l'acide concentré, on pourrait prendre pour $BaO.SO^3$ ce qui en réalité ne serait que du $BaO.NO^5$.

4 Du foie sulfureux à l'état de $3(NO^5)KO^3$, la décomposition du nitrate se fera dans des cylindres ou cornues en fonte. Pour reconnaître K, on traite une certaine quantité de l'acide à siccité, on le reprend par de l'eau et on traite par les réactifs ordinaires du foie. Il faudra avoir soin de changer tout l'acide d'abord, si l'on veut employer le cyanure jaune. Les sels étant détruits par les acides, on ne colorait en bleu verdâtre, coloration qui pourrait induire en erreur.

5 Des vapeurs nitreuses, on reconnaît AgO^2 en chauffant l'acide dans cas aura du AgO^2, il se forme du $AgO.NO^5$; si AgO du NO^4, il ne s'en forme pas si le NO^2HO est pur de NO^4.

Pour NO^2 comme pour NO^4 on peut employer $AlCl^3$ en présence d'empois ou indigo (Vis imprimés de SO^3HO): $AlCl^3$ indique la présence des vapeurs nitreuses; mais en contact avec du NO^5HO se formant de ces produits il est décomposé, son Cl est absorbé par l'H de NO^5HO, formation de $AlCl$ et mise en liberté d'Ac. $2(AlCl^3.H^3O^3) + 3AgO^2 = 3AgCl^3 + 6HCl + Al^2O^3$.

6 Sufre est a été préparé à l'acide du NO^5HO il peut se reconnaître de l'acide iodique IO^5. Pour reconnaître la présence de IO^5 on étend l'acid de beaucoup d'eau, puis on y met de l'Hydre de manière à décolorer un dégagt. abondant de vapeurs nitreuses. Les dernières (NO^4) réduisent IO^5

206

et mettent l'iode en liberté. On ajoute un peu de chloroforme ou de CS^2 et on agite le tout vivement, l'iode libre sera entraîné par le dissolvant qui gagne le fond du vase en prenant une coloration violette caractéristique.

Préparation de l'acide nitrique pur.

On part du nitrate de potasse pur (pur sera comme le dit plus haut à propos de la préparation du HCl au moyen de la crème de tartre et le nitre), ce sel est exempt de chlorures non traités par SO^3HO concentré, pur d'ailleurs.

On peut aussi y arriver en partant de l'acide du commerce.

1. Pour le débarrasser de son HO, SO^3 on le distille simplement sur du NO^5, BaO dans une cornue en verre, ou bien on agite préalablement l'acide impur avec du NO^5, BaO, on laisse reposer, on décante et on distille le liquide décanté.
2. Le produit ainsi obtenu peut renfermer du HCl et du Cl; pour les purifier, on le distille sur du AgO, du AgO ou du NO^5, AgO.
3. Pour le débarrasser des vapeurs nitreuses, on y fait passer un courant de CO^2 qui devient pour ainsi dire les gaz et les vapeurs y contenues et se dégage avec eux, mais CO^2 n'en bée pas. Tout acide nitrique peut renfermer en fait de produits nitreux, il faut en tout cas faire une distillation. L'acide sur de l'acide sur des AgO, SO^3, il se dégage dans ce cas du NO^5HO pur et de produits nitreux et le AgO qui s'en va, SO^3HO reste dans la cornue

$$SO^3AgHO + 2NO^4HO = NO^5HO + SO^3HO + AgO + 3HO.$$

Ou bien l'acide AgO a Ag et $2CO^2$, en même temps que $2Ag$.

$$C^2H^2Ag^2O^4 + Ag^2O^4 = 4HO + 2CO^2 + Ag^2O^2.$$

Cette distillation sur du sulfate ammonique du mieux sur de l'acide est toujours indispensable même pour un $NO^5 HO$ obtenu en partant d'un nitre et d'un $SO^3 HO$ purs, en quelque précautions que l'on prenne, le produit de la distillation renferme toujours plus ou moins de vapeurs nitreuses.

De l'Acide nitrique anhydre.

Cet acide s'obtient par la réaction du Cl sec sur le nitrate d'argent sec :

$$NO^5 AgO + Cl = AgCl + O + NO^5.$$

Le produit de cette réaction est un liquide incolore bouillant à 85°, aussi faut-il refroidir le récipient par un mélange réfrigérant.

Ce corps tout comme l'acide sulfurique anhydre est sans application en chimie analytique.

Caractères des dissolutions métalliques.

Les combinaisons salines des métaux sont ou solubles ou insolubles, si elles sont insolubles, on les amène à l'état de dissolution par un dissolvant approprié soit acide, soit base, soit carbonate alcalin, de sorte qu'en fin de compte nous avons toujours à une solubilité, soit nitrate, soit chlorure, soit sulfate.

Classifications des métaux.

Les réactifs de groupement servent de base à notre classification tout l'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique.

En opérant toujours avec des liqueurs légèrement acides, l'HS y précipite certaines dissolutions et ne précipite pas certaines autres.

Parmi les métaux dont les dissolutions sont précipitées par HS il y en a dont le précipité par HS se redissout dans le sulfure ammonique en formant un sulfosel, ces métaux sont au nombre de 1er groupe dans lequel se rangent: le Platine, l'Or, l'Antimoine et l'Etain à l'état de chlorures (l'étain à l'état de bichlorure ou chlorure stannique)

Si on veut opérer une dissolution complète du précipité par HS dans les 1er S, il est indispensable de recueillir le précipité sur filtre de le laver à l'eau distillée puis de le délayer dans un peu d'eau distillée et de le traiter ensuite par le réactif dissolvant, en effet dans la réaction de HS sur la dissolution saline il y a mise en liberté de l'acide du sel, de l'HCl ordinaire et si on ajoute ensuite le réactif sulfure ammonique, comme il donnera s'il est pur jamais les 1er S pur, mais toujours plus ou moins sulfureux, il est évident que l'HCl réagira sur les 1er S et en dégagera une quantité égale à la quantité d'HCl initiale qui aura

est mise en liberté, avec formation d'$Hg\,H^4Cl$, dégagement de HS et dépôt de soufre. $Hg\,H^4S^2 + HCl = HS + S + Hg\,H^4Cl$.

Dépôt de soufre qui pourrait faire croire à une dissolution incomplète.

Sous les autres métaux dont les sulfures sont insolubles dans $Hg\,H^4S$ appartenant au second groupe, leurs dissolutions métalliques traitées par HS donnent un précipité MS qui ne se redissout pas dans $Hg\,H^4S$. Dans ce groupe nous trouvons le plomb, l'argent, le mercure, le cuivre, le bismuth, le cadmium, l'étain (ce dernier à l'état de sulfure). Ces métaux se trouvent à l'état de nitrates ou de protochlorures, dépendant le précipité formé par HS dans leurs solutions peut se dissoudre dans $Hg\,H^4S$ par une action prolongée. Son seul effet en présence de $Hg\,H^4S$ étant non plus sur le fer) le protosulfure est devenu SnS^2 bisulfure qui se redissout dans $Hg\,H^4S$ et est saturé cette solution par un acide HCl, on ne précipite non plus de SnS mais bien de SnS^2 plus un peu de soufre. 1°. $SnCl + HS = HCl + SnS$

2. $SnS + Hg\,H^4S^3 = SnS^2 + Hg\,H^4S^2$ (dissol. de SnS^2 dans $Hg\,H^4S$ sulfur.)

3. $SnS^2 + Hg\,H^4S^2 + HCl = Hg\,H^4Cl + S + SnS^2$ précipité jaune.

Dans le troisième groupe nous trouvons le zinc, le fer, le manganèse, le zinc, le cobalt et le nickel, à l'état de chlorures, de nitrates ou de sulfates.

Les dissolutions salines des métaux de ce groupe ne donnent pas de précipité par HS leur sulfure, quoique insoluble ne se forment pas dans ces conditions, car par la réaction de HS sur le sel il s'opérait, en supposant cette réaction possible mise en liberté d'un acide et cet acide redissoudrait le sulfure à sa formation

213 Bis.

SH		S Am		CO^2KO	O.O
Sol.	Insol	Sulfures	Oxyds	$BaO\,CO^2$	KO
Pt	Cu	FeS	Al^2O^3	$CaO.CO^2$	NaO
Au	Bi	Fe^2S^3	Fe^2O^3	$SrO.CO^2$	AmO
Sb	Hg KO	CoS	Cr^2O^3	$MgO.CO^2$	LiO
SnO^2	Hg^2	NiS	Zn^2O^3		
	SnO	MnS			
	Pb	ZnS			

en dégageant de nouveau H_2S.

Cependant les sels ferriques donnent un ppté par H_2S mais non pas un ppté de sulfure ferrique, mais bien un dépôt de soufre, le sel ferrique étant réduit à l'état de sel ferreux. $Fe^2O^3.3SO^3 + H_2S = Fe^2O^3.3SO^3 + SO^3.HO + H$ et la liqueur devient acide.

Si aussi nous constatons une exception à la règle, c'est le zinc, quand on traite une dissolution neutre de sel de zinc par H_2S il y a formation de ZnS qui se ppte en poudre blanche, la quantité d'acide mise en liberté par cette réaction étant insuffisante pour redissoudre le ppté, mais si on a préalablement acidulé la liqueur, H_2S ne donnera rien, le ppté se redissolvant dans l'acide à mesure de sa formation.

Les dissolutions salines de ce groupe ppterons toutes par H_2S et donnent des sulfures diversement colorés, et les dissolutions métalliques sont très colorées elles peuvent ne donner qu'une coloration plus ou moins foncée des teintes de ces sulfures étant insolubles dans H_2S. (Cas le cas des sels de fer)

Le 4e Groupe comprend l'aluminium, le glucinium, le chrome, l'urane, dont les dissolutions salines ne donnent rien avec H_2S mais donnent avec H_2S un ppté non plus de sulfure mais d'hydrate hydraté avec forme de flocons gélatineux.

Le 5e Groupe renferme le baryum, le calcium, le strontium, le magnésium, les métaux de ce groupe ne donnent rien avec H_2S ni avec H_2S mais sont ppités par les carbonates alcalins, notamment le CO^2HO.

Les sels de magnésie font exception en ce sens que s'ils sont ppités par $KO.CO^2$

ils ne le sont pas par $CO^2 Ag, AtO$.

Enfin dans le 6e Groupe nous trouvons le potassium, le sodium, le lithium, l'ammonium, le Rubidium, le Caesium, métaux dont les dissolutions salines ne donnent de précipités ni avec AgS ni par Ag, AtS ni par les carbonates alcalins ($CO^2 HO$ ou $CO^2 Ag, AtO$.)

Premier Groupe
Des sels de Potasse

Les sels de potasse et de soude dont constamment usuels et constituent les produits d'une foule d'exploitation industrielles.

1. Exploitation des soudes de varech.

Ces soudes renferment du potassium et l'iode de $SO^3 Na$, de NCl et du Na et l'iode de NaI, elles ne renferment pas trace de $NaO. CO^2$ et de $NaO, CO^2 HO$.

Par incinération des plantes marines, on obtient une grande quantité de produits insolubles et de sels potassiques. On prend le produit de l'incinération par lessivage qui dissout le NCl, le $NaO. SO^3$ et le NaI, on obtient une solution fortement alcaline, elle marque 18° Baumé, on ne peut alors que par le refroidissement le $NaO. SO^3$ se déposera, les eaux-mères décantées sont évaporées jusqu'à 35° Baumé et non refroidies. Le NCl cristallise.

Reprenant ensuite les résidus par de l'eau de mer mère il obtient une solution ne marquant plus que 8°, on obtient ainsi le $NaO. SO^3$.

Les dernières eaux-mères contiennent le NI et du BrK.

Outre ces différents sels NCl. NaI. $SO^3 Na$ ne sont pas purs, il faudra pour les

$$\frac{\frac{\frac{Cl\,K + Cl\,Mg}{Cl\,K + Cl\,Mg + SO^3\,NaO}}{Cl\,Na}}{SO^3\,CaO.\,SO^3\,NaO}$$

Sel de Schlott qu'on recristallise et on a $SO^3\,KO + Cl\,Mg$

obtenir pour les remettre à des installations régulières.

2. Exploitation des salines.

a. Eaux de sources salines. À un moment donné de leur évaporation ces eaux donnent un dépôt connu sous le nom de schlott et qui paraît être une véritable combinaison, un sel double ($SO^3CaO + SO^3NaO$), cette séparation porte le nom de schlottage. Le dépôt ainsi obtenu est traité par la plus petite quantité d'eau possible qui dissout le SO^3NaO après avoir décomposé le sel double et laisse du $CaO.SO^3$ pur. Par évaporation de cette eau on arrive donc à du sulfate de soude.

Longtemps après le schlott tient de déposer une autre sel double, chlorure de potassium et de magnésium, le dépôt est également repris par la plus petite quantité d'eau possible qui dissout le $MgCl$ et laisse comme résidu du KCl qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

b. Les eaux mères des marais salants renferment beaucoup de KCl, du $NaCl$ de $MgSO^3$, peu de sulfate $NaO.SO^3$.

Ici, comme toujours, l'évaporation étant poussée à un degré indiqué par l'expérience, il se dépose du ($KCl.MgCl$) qui convient à la préparation du chlorure potassique.

Les eaux mères concentrées jusqu'à 30° Baumé donnent un 1er dépôt mélangé de $NaCl$ et de SO^3MgO, on décante et on continue l'évaporation jusqu'à 34° B, nouveau dépôt de sulfate de potasse mêlé à du $MgO.SO^3$ on répète l'élimination du dépôt, nouvelle évaporation jusqu'à 36°, dépôt de chlorure double ($KCl.MgCl$). Le 1er dépôt ($MgO.SO^3 + NaCl$) repris par l'eau

donnera par double décomposition du $MgCl$ qui restera dans les eaux-mères et du SO^3Na^2O que l'on utilisera pour cristallisation.

Le second procédé ($SO^3H^2O + SO^3MgO$) peut servir à l'extraction du $MgO.SO^3$ pour des cristallisations ultérieures, mais on préfère employer à la précipitation du $MgCO^2$ à l'effet on le traite (procédé Schlœsing) par du carbonate de chaux et du chlorure formation de CO^2H^2O, de $MgCl$, d'hyposulfite de calcium ($CaO.CaS$) avec excès de $CaO.CO^2$. On reprend par l'eau qui dissout $H^2O.CO^2$ qu'on obtient par décomposition de la solution filtrée.

Enfin le 3e procédé consiste comme on le verra à la production du HCl.

3° Exploitation de la saline de Chaufont.

Cette saline fournit du $NaCl$, du HCl et du $MgCl.H^2O$ à différents procédés de l'évaporation de la solution des sels.

Mais le chlorure de sodium fourni par cette exploitation est toujours mélangé d'une petite quantité de $CaO.SO^3$ qui empêche de l'employer aux usages culinaires. Quant au HCl qui s'en retire en petite quantité il est presque exclusivement employé pour transformer le NO^5Na^2O en NO^5H^2O par double décomposition: $NO^5Na^2O + HCl = NO^5H^2O + NaCl$

Enfin le chlorure double $MgAl^2Cl^8$ est transformé en $HO.SO^3$ en le décomposant en présence de $MgO.SO^3$: $MgAl^2Cl^8 + SO^3MgO = MgCl^2 + HO.SO^3$

— Réactions qui peuvent donner une idée générale du mode de formation des nitrates dans la nature. —

Phénomène de la nitrification. Différentes théories ont surgi pour expliquer ce fait.

Saline de Strassfurt.

Sylvinite = ClK pas utilisé car il faut passer par le Sulfate (agricoles)
+ IK + BrK

4 { Cl Ca + Cl Mg Tachydrite
Cl K + 2 Cl Mg. Carnalite (à laquelle on ajoute le carnallite de la Kieserite = ClK + 2 ClMg + SO^3 MgO

SO^3 MgO.HO Kieserite

3 { BoO^3 MgO + Cl Mg = Strassfurtite
Cl Mg
Cl Na pas exploité car Mg.

2 { Cl K
SO^3 KO + SO^3 MgO + SO^3 CaO = Polyhalite qui avec C = CaS + KS + $MgCO^2$ + KO.CO^2 insol.

1 à 150 M. { Cl Na Dont l'exploitation a cessé
SO^3 CaO à cause de SO^3 CaO

Cette superposition est analogue aux sources salines.

$$\left.\begin{array}{r} SO^3.HO \\ 2\,CrO^3.KO \\ SO^3.KO \end{array}\right\} = K^2O^4$$

1. Cavendish a démontré qu'en soumettant un mélange d'O et d'Az à l'influence d'une série d'étincelles électriques en présence d'un alcali, on obtenait des quantités appréciables de AO^5HO.

2. Regnault a prouvé que AO^5HO se formait de même en faisant passer une série d'étincelles à travers un mélange d'Az, CH^2 et CO^2.

3. On sait aussi qu'en faisant passer de l'AzH^3 sur du peroxyde de manganèse chauffé au rouge dans un tube en porcelaine, MnO^2 se trouve réduit à l'état de MnO et l'AzH^3 décomposé AzO^5HO ou plutôt AO^3 qui reste combiné à l'ammoniaque à l'état de nitrate ou de nitrite.

Pour récapitulter la présence des produits nitrés dans le résultat de cette réaction on obtient SO^3HO qui donne seul des vapeurs nitreuses en excès AO^3AzH^4O et qui en donne beaucoup en présence des vapeurs de acide nitreux du AO^5AmO qui s'est formé.

4. Une action rapide et à temp. élevée peut amener la transformation du sel ammoniacal quelconque en nitrate ou en nitrite.

Certains gaz et la vapeur nitrique en chauffant à une temp. élevée un mélange de SO^3AmO, de AO^5CO et de SO^3HO. (Michelmann)

5. En faisant passer lentement un courant de gaz AzH^3 sur un mélange de CO^2Ca et d'un peu de CO^2HO et AzO^5 à temp. de l'eau qui passe en mélange à AzH^3 suffit pour rendre le dernier et au bout de 8 à 15 jours, nous trouvons du nitrate de potasse dans notre mélange de CO^2HO et CO^2Ca.

6 Expériences de Schœnbein. Schœnbein a constaté que l'ozone fait et accélère singul. l'oxydation de AzH^3 et sa transformation en AzO^5 et

oxygénés de l'azote.

Obs: 1. Dans un flacon rempli de AzH^3 gazeux, plongeant sur un bain de chlorure, de dernier par oxydation forme produit de l'ozone lequel ne réagit sur l'oxyde AzH^3 et à le transformer en nitrate ammoniaque. En effet il suffit d'agiter le flacon avec un peu d'eau qui dissoudra les produits d'oxydation de AzH^3 et AzH^3 non oxydé, de saturer ensuite cette dissolution par du SO^3HO étendu d'eau et de la chauffer en présence de oxyde de cuivre, il y aura dégagement de vapeurs nitreuses, en cas d'une extrême dilution de produits nitrés, les vapeurs nitreuses pourraient ne pas être visibles, il faudrait dans ce cas employer l'iodure de potassium en dissolution neutre et additionné d'un peu d'empois d'amidon, les vapeurs nitreuses mettront en liberté de l'iode, d'où formation d'iodure d'amidon, cette réaction est très sensible.

2. Une autre expérience de Schœnbein qui, il est vrai, ne se rapporte pas directement à la nitrification, mais qui prouve du moins l'énergie de l'action oxydante de l'ozone considéré en général, consiste à suspendre au bâton de Pb. Dans un ballon contenant de chlorure manganeux. Au bout de une ou 4 jours la solution de $MnCl$ aura prise une teinte rouge qui se fonce de plus en plus et qui est dû à la production de MnO^2 qui vient se former aux dépens de l'ozone.

3. Si dans un ballon contenant de l'ammoniaque, on suspend un fil de platine chauffé au rouge, il y a production d'ozone qui oxydera AzH^3 et le transformera en nitrate ammoniaque.

224

4° MM. Thenard et Pelgot mettent en présence dans un ballon du lait en bouillie et une certaine quantité d'ammoniaque, au bout de peu de temps on obtient une coloration bleue très intense de l'ammoniaque; et si on traite cette solution bleue par un acide, on constate un abondant dégagt de vapeurs nitreuses. Si le acide sont d'intermédiaire, il se forme de l'H^{e} le lait sous l'influence d'H_2O_2 à laquelle il le cède ensuite pour l'oxyder à son tour et le transformer en nitrite et en nitrate.

Voici donc une série d'expériences qui pourront nous donner la clef du phénomène de la nitrification.

1. On peut admettre en raison la formation de l'acide nitrique dans l'air par oxydation directe de l'azote à la faveur de l'électricité atmosphérique.

2. On peut supposer que le gaz ammoniac, se dégageant de matières azotées en voie de putréfaction, s'oxyde aux dépens de l'air à la faveur des corps poreux et donne lieu à la formation de composés azotés dérivés de l'azote.

3. Que des composés ammoniacaux se soient oxydés sous l'influence et à la faveur d'une autre oxydation.

II. Théorie de Dumas. Elles l'affinité des bases puissantes, chaux, potasse, soude, ammoniaque pour un acide puissant qui détermine l'oxydation de l'H_2S résultant de la décomposition putride des matières animales et la formation des nitrates.

5. Enfin on peut faire intervenir l'action oxydante de l'ozone de l'air soit sur l'azote de l'atmosphère, soit sur l'H_2S, produit de décomposition putrides.

Dans les nitrières artificielles nous avons en présence des matières organiques en voie de décomposition, du fumier contenant en présence d'un corps poreux qui est ordt. le $CaCO_3$, le tout exposé à l'air et à l'eau de lessivage.

Au bout de 2 ans de cette mise en tas, on commence à apercevoir une efflorescence de nitre. Que s'est il passé? Nous indiquerons d'abord les actions et les réactions sous l'influence desquelles il se forme du AzO^5KO qui rencontrant la KO de l'engrais et des fumiers forment du nitrate ammoniacal, le nitrate dans les conditions dans lesquelles il se trouve, ne restera pas inactif, il agira sur le corps poreux $CaCO_3$ et sur le $CaO.HO$ des cendres pour former du AzO^5CaO et du AzO^5HO plus du $CaO.AmO$.

Mais pendant ce temps il se sera formé de nouveau du AzO^5KO dans les tas, puis AzO^5HO rencontrant du $CaO.AmO$ le décomposera pour former de nouveau du nitrate ammoniacal destiné à agir sur de nouvelles quantités de $CaCO_3$ et de $AzO.CaO$ pour reformer du $CaO.AmO$ et c.-à.-d.

À ce point de vue l'AzO^5KO produit de la fermentation putride, serait donc de combin. intermédiaire qui se dépose dans l'air, puis y chercher AzO^5HO produit de la combustion de l'AzO et de l'HO sous l'influence de l'étincelle électrique, retombant sur les nitrières à l'état de AzO^5KO pour céder son acide AzO^5HO aux bases potasse et chaux qu'elles transforment, et reparaître elle même à l'état de $CaO.AmO$, nouveau corps volatil qui ira à son tour se dépose dans l'air pour y condenser AzO^5HO et à la suite.

Il est évident que la production du corps AzO^5HO sous l'influence de l'électricité n'est pas la seule source immédiate de ce corps, car nous avons

$CO^2 CaO$
$CO^2 MgO$
$SiO^3 KO$
$NH3$

$CO^2 KO$
ClK
$ClNa$

$=$

$NO^5 CaO$
$NO^5 MgO$
$NO^5 KO$
$NaCl$
$ClNa$
$2\,CO^2 CaO$
$2\,CO^2 MgO$

bouillir
$=$
$CO^2 CaO + CO^2 \uparrow$
$CO^2 MgO + CO^2 \uparrow$

$+ NO^5 CaO$
$NO^5 MgO$
$\boxed{NO^5 KO}$
ClK
$ClMg$ $+$

$+ \; CO^2 KO = CO^2 CaO$
$CO^2 MgO$
$\boxed{NO^5 KO}$
ClK
$ClMg$

commencent à opérer la nitrification si rapide (se la rétrocent).
Et en effet l'ammoniaque elle-même et les produits ammoniacaux en général s'oxydent à leur tour par l'action du corps poreux (condensation 2 vol.) que par suite de l'affinité des bases chaux et potasse pour un acide puissant et de transformation en nitrate ammonique qui réagit comme tout à l'heure sur les carbonates de potasse, de chaux, de magnésie.
La nitrification terminée, on lessive la masse et on recueille ainsi une solution contenant des nitrates de potasse, de chaux, de magnésie, plus un peu de nitrate ammonique n'ayant pas réagi, des chlorures de K et de NaCl provenant de l'impure et du fondant. A cette solution mère on ajoute de nouvelles lessives de fondre dans le 1000e régénérant sur les nitrates de chaux et de magnésie les ammoniaques en formant du NO5 H0 et les carbonates de chaux et de magnésie ainsi que des bicarbonates de ces 2 bases. Une ébullition prolongée détermine la décomposition des bicarbonates, le dégagement de CO2 et la précipitation des carbonates de chaux et de magnésie insolubles.
Le liquide obtenu par décantation contient du nitre et une quantité plus ou moins considérable de chlorures dont on le débarrasse par des cristallisations répétées, en le traitant comme nous savons indiqué plus haut (à propos de la préparation du NO5 par calcination de la crème de tartre).
Quant au nitre du Chili ou nitre cubique, c'est du nitrate sodique impur que l'on exporte en Europe et que l'on transforme en NO5 KO par double décomposition. A cet effet on utilise les quantités considérables de NaCl que fournit l'exploitation des salines de Stassfurt qui par double décomposition

donnera $NaCl + NO^5HO$ quand la solution est suffisamment concentrée le nitrate sodique cristallise en rhomboèdres, il est très hygrométrique aussi ne peut-il pas être utilisé pour la fabrication de la soude : le NO^5HO qui est utilisé dans cette fabrication cristallise en aiguilles prismatiques. Le sulfate de potasse ainsi que celui de soude sont des produits secondaires de la préparation des acides HCl et NO^5HO.

1. $NO^5HO + SO^3HO = NO^5HO + SO^3HO$
2. $NaCl + SO^3HO = SO^3NaO + HCl$.

Caractères des Sels de Potasse.

Un sel de potasse, soit chlorure, soit sulfate, soit acétate chauffé au chalumeau dans la flamme d'une bougie de préférence sur le charbon imbibé de borax en milieu gélatineux. Il n'en est pas de même de certains nitrates d'autres sels formés de la potasse qui, en leur qu'insufflés ne pourront jamais être exposés au chalumeau qui n'y décèle pas donc ce cas la présence de K.

1. Point de détection ni par H^2S, ni par $(NH^4)^2S$, ni par carbonates alcalins.
2. Parmi les réactifs spécifiques des sels de potasse, nous trouvons :

a. Acide perchlorique. Dépôt cristallin de $KClO^4$

b. Acide hydrofluosilicique : Dépôt gélatineux, transparent de fluosilicate de potasse, il est à remarquer que ce dépôt est transparent et n'est visible qu'après repos ; si moins que la solution de sel potassique ne soit concentrée. Dans une solution étendue le dépôt ne se forme que lentement et se forme comme une masse vitreuse au fond de la solution, présentant dans son sein des globules gazeux qui n'ont pas s'échapper et qui en la rendent

Les nitrières nat. ont été trouvées au Bérou, à Ceylan au Chili

NO^5KO	18.3
CaO	3.7
SO^3CaO	0.8
$ClMg$	0.2
$2CO^2CaO$	35.2
Mat. insol.	45
Eau	12

Nitrite du Bérou

$NO^5NaO = 65$

$ClNa = 29$

$INa + IO^5NaO = 0.7$

$SO^3NaO = 3.$

phénomène de polychromisme remarquable.

c. L'acide oxalique donne un sel bioxalate de potasse quand la solution est très concentrée.

d. L'acide tartrique de même un sel de même sorte soluble comme le précédent dans un grand excès d'eau, dans un excès d'alcali (formation d'oxalate ou tartrate neutre de potasse, plus soluble que les bicoles) ou par addition d'un acide HCl par ex. (l'acide tartrique ou oxalique est mis en liberté, en même temps qu'il y a formation de HCl).

e. L'acide picrique ou carbazotique donne un sel cristallisé de picrate de potasse [$C^{12}H^3(NO^4)^3$]

Pt Cl² KCl

f. Le bichlorure de platine donne par agitation un sel jaune cristallisé de chlorure platinico-potassique peu soluble dans l'eau, mais qui se sépare encore dans l'alcool dans lequel il est très peu soluble.

g. La potasse caustique elle-même ne donne avec $PtCl^2$ qu'un hydrate rouge qui disparaît par ébullition et est bientôt remplacé par un sel brun de PtO^2. Mais si on traite d'abord la potasse caustique par HCl $PtCl^2$ y donne un sel abondant.

Quand on a à faire à des sels potassiques à acide organique, on les décompose par la chaleur de manière à les transformer en KOCO².

Dans le bioxalate jaune et le bioxalate rouge, on peut tirer la présence de K par les réactifs ordinaires, il n'y a que $PtCl^2$ qui ne puisse servir dans ce cas, si la potasse se trouve combinée à un acide fournissant le bi-oxalate faible si par ex. elle se trouve à l'état d'aluminate, de chromite, de ferrite et

on procède autrement.

Zincate ou Aluminate de potasse? Il faut d'abord éliminer l'alumine par l'ammoniaque ou le chlorure ammonique, on la sépare ainsi à l'état d'hydrate d'alumine $Al^2O^3, 3HO$. On filtre, puis on élimine l'excès de l'ammoniacal, on évapore à sec et on calcine, le résidu sera du KCl.

Les sels de potasse à acide minéral est insoluble comme par l'arsenate, le stannate, l'antimoniate de potasse, on dissout le sel dans HCl ou même beau régale, on transforme ainsi en K ou KCl, l'arsenic en chlorure d'arsenic? $As^2O^3HO + 4HCl = 4HO + HCl + As^2Cl^3$.

l'antimoine en acide antimonique Sb^2O^5, l'étain en acide stannique SnO^2

1° Cas. Arsenate de potasse?

Après avoir dissous dans HCl, on traite la solution par du AgH^3S qui sépare l'arsenic à l'état de sulfure ou plutôt il y a de l'arsenic hydraté $As^2O^3.3HO$.

$As^2Cl^3 + 8HO + 3AgH^3S = As^2O^3 + 3AgH^4Cl + 3HCl$

avec dégagt d'H. On filtre et la solution évaporée à siccité est calcinée pour éliminer AsH^4Cl reste du KCl.

2 Cas. Antimoniate ou Stannate de Potasse? ou Uranate de K O

Après avoir dissous dans beau régale, on filtre pour séparer le Sb^2O^5 ou SnO^2 on évapore à sec et on calcine, puis on reprend par l'eau qui dissout le KCl. Comme dernier caractère d'un sel de potasse nous citerons la propriété que possèdent tous les sels de colorer la flamme de l'alcool (surtout les bords) d'une teinte violacée.

L'acide perchlorique = ppté avec KO.

Le Sulfate d'alumine ppte la Potasse = Alun

S'il y a acides organiques, ou salines.
$\bar{O}, \bar{A}, \bar{T}, \bar{C}$.

Si on a de Tincate ou de l'Aluminate

$$\left.\begin{array}{l} Al^2O^3KO \\ ZnO.KO \end{array}\right| + ClH = \left.\begin{array}{l} Cl\,3Al^2 \\ Cl\,Zn \\ +\,ClK \\ ClK \\ ClH \end{array}\right\} + AmS = \begin{array}{l} Al^2O^3 \\ ZnS \\ ClK + 3Am \\ ClAm \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} SbO^5KO \\ ClH \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} 3SbO^5 \\ ClH \end{array}\right| + HS. \quad \frac{Sb^2S^3}{SH^2 + ClK}$$

Lepidolyte.

$$\left.\begin{array}{l} SiO^3 \\ Fe^2KS \\ Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \\ LiO \end{array}\right\} + SO^3 \left\{\begin{array}{l} Fe^3Si \\ SO^3KO \\ SO^3Al^2O^3 \\ - Fe^2O^3 \\ - LiO^3 \end{array}\right\} + Co^2Ag\text{—}O$$

$$\begin{array}{l} Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \\ \hline SO^3KO \\ \left\{\begin{array}{l} SO^3Ag\text{—}O \text{ ou calcine} \\ SO^3LiO \end{array}\right. \end{array}$$

$$+ PtCl^2 = \begin{array}{l} PtCl^2ClK \\ \hline Cl^2Pt + SO^3LiO \\ \text{ou calcine} \end{array}$$

Caractères des Sels de Soude.

Les dissolutions des sels de soude présentent des caractères négatifs avec la plupart des réactifs. Cependant le bimétaux antimoniate de potasse y donne un précipité cristallin avec abondance de bimétaux antimoniate de soude.

Les sels de soude font à la moulure colorer l'extrémité de la flamme en jaune intense. Ils colorent de même la flamme de l'alcool en jaune.

Sels de Lithine.

Les sels de lithine n'ont pas de grand emploi dans l'art, on les emploie à faible dose en dissolution dans les eaux gazeuses, pour le traitement de certaines affections chroniques (sous forme de carbonate de Lithine).

La lithine se trouve dans la nature à l'état de sels mais elles phosphates ou

1. silicates. On peut ext.r la lépidolithe pour l'extraction de la lithine. C'est un minéral complexe, formé de silice, de fluor, de manganèse, de lithium et en fer mineur en outre du Fe^2O^3. On la réduit en poudre impalpable que l'on chauffe avec du SO^3HH. formation de fluorure de silicium $SiFl^2$ qui se dégage, de $Fe^2O^3 3SO^3$, de $MnOSO^3$, de $LiOSO^3$. On traite par de l'eau S après avoir retiré l'excès d'acide, précipitation de $MnS + H^2 FeS + S$. formation de sulfate ammonique. On filtre, on obtient une liqueur contenant $LiOSO^3$, $KHO.SO^3$ et l'excès d'H^2SO^3. On ajoute de la baryte pour chasser les sels ammoniacaux, il reste $LiOSO^3$.

2. On peut aussi partir de la triphylite, minéral composé de lithine de la chaux et du Fe^2O^3 combiné à l'acide phosphorique. On la calcine dans

NH, on obtient une liqueur contenant du chlorure, du Al^2Cl^3, du Fe^2Cl^3 et du $PO^5 3HO$ libre, ainsi que du NH en excès. On additionne la liqueur de carbonate ammonique qui porte le fer et l'alumine à l'état d'oxydes ($Fe^2O^3 3HO$ + $Al^2O^3 3HO$). On filtre, on dégage à ébullition par la chaux, il reste du chlorure que l'on peut transformer en $AgCl$ SO^3 en le titrant avec $SO^3 AgO$. Lequel en état est facile à transformer en $AgCl$ en le traitant par $BaO AgO$.

La lithine ne donne pas de réactions avec les différents réactifs.

Le phosphate de soude donne un ppté de phosphate de lithine insoluble en présence d'une certaine quantité d'ammoniaque.

De plus un composé soluble de lithine $AgCl$ par ex. colore la flamme d'alcool en rouge pourpre caractéristique.

Réactions des Sels Ammoniacaux.

Les sels ammoniacaux donnent des réactions à peu près analogues à celles des sels de potasse.

1. Acide tartrique en excès donne un ppté de bitartrate d'ammoniaque un peu plus soluble que le bitartrate de potasse.
2. Acide oxalique donne un ppté de binoxalate ammonique moins soluble que le sel d'oxalie.
3. Le picrate ammonique est un peu plus soluble que celui de potasse.
4. Le bichlorure de platine y donne un ppté caractéristique de chlorure platino-ammonique.
5. La potasse caustique, la chaux, la baryte mis larges avec un sel ammonique

$$\left.\begin{array}{l} PO^5 \\ LiO \\ FeO \\ MgO \end{array}\right\} ClH = \left.\begin{array}{l} CO^2 3HO \\ Cl\,Li \\ Cl\,Fe \\ Cl\,Mg \end{array}\right\} + Cl = \left.\begin{array}{l} CO^2 3HO \\ Cl\,Li \\ Cl^3 Fe^2 \\ Cl\,Mn \\ Cl \end{array}\right\} + AmO = \begin{array}{l} PO^5 Fe^2 O^3 \\ \cancel{Cl}\,MnO \\ \boxed{\begin{array}{l} Cl\,Li \\ Cl\,Am \end{array}} \end{array}$$

$Pt\,Cl^2 + Cl\,Am$. qu'on calcine

Pr. les calc. ses d'Am O il faut déshydrater.
Il n'y a que le BoO^3 et le PhO^3 Am O qui ne soient pas volatils contrairement PO^5 et BoO^3.

$$\left.\begin{matrix} KCl \\ NaCl \end{matrix}\right\} + PtCl^2 = \frac{PtCl^2 KCl}{NaCl + PtCl^2 + HS} = \frac{PtS}{NaCl}$$

avec bisulfaure. il KO. = PtS

$$\left.\begin{matrix} KCl \\ LiCl \end{matrix}\right\} + 100° + \text{Alcool} \quad \frac{KCl \text{ insol}}{LiCl \text{ sol}}$$

$$1°/ \left.\begin{matrix} KCl \\ AzH^4Cl \end{matrix}\right\} + CaO = \frac{AmO.HO}{KCl}$$

$$2°/ \left.\begin{matrix} KCl \\ NH^4Cl \end{matrix}\right\} + PtCl^2 = \frac{PtCl^2 KCl + PtCl^2 AmCl}{PtCl^2 \text{ insol}} + 100° = \frac{Pt}{KCl}$$

$$\left.\begin{matrix} KCl \\ NaCl \\ AzH^4Cl \end{matrix}\right\} + BaO = \frac{NH^3O}{KCl + NaCl} \Big\} PtCl^2 = \frac{PtCl^2 KCl}{NaCl}$$

$$\left.\begin{matrix} KCl \\ NaCl \\ LiCl \end{matrix}\right\} + \text{Alcool} \quad \frac{KCl \\ NaCl}{LiCl \text{ sol}} \Big\} + PtCl^2$$

$$\left.\begin{matrix} NaCl \\ LiCl \\ AmCl \end{matrix}\right\} + \text{Alcool} = \frac{AmCl}{LiCl} \Big\} + PtCl^2 = \frac{AmCl\, PtCl^2 \text{ insol}}{NaCl + PtCl^2 + HS} = \frac{PtS}{NaCl}$$

ou en solution, ou tirée à l'aide de la chaleur, donnerait un dégagt. de gaz ammoniac reconnaissable à son odeur, à son action sur le papier rouge de tournesol, enfin aux vapeurs blanches qu'il développe en présence de HCl.

25 Bor
100 HO
100 Alcool
10 CaCl
4 gtts HCl
et celui de Campêche

L'ammoniaque caustique en solution très étendue donne un dépôt noir (mercure soluble d'Hahnemann) avec le nitrate mercureux. ou. l HgCl

Fondant, KO, NaO, LiO, AgO

Séparation des métaux de ce groupe.

1°. Étant donné un mélange de AlCl et de NaCl, on en traite la solution par du $PtCl^2$ en l'additionnant d'une certaine quantité d'alcool. Ppté de $AlCl.PtCl^2$. Après filtration on obtient en solution du NaCl plus le reste de $PtCl^2$, on y fait passer un courant de HS en chauffant la solution. Ppté de PtS. On filtre, on fait bouillir pour chasser l'excès de HS puis on évapore à siccité et on obtient ainsi du NaCl.

Ces NaCl, retiré de la séparation se reconnaîtra 1. à la flamme jaune qu'il communiquera à l'alcool 2. au ppté gras, cristallin qu'il donne avec le bimétal antimoniate de potasse.

2. Étant donné un mélange de AlCl + KCl, on évapore la solution à siccité et le résidu est repris par l'alcool qui dissout KCl et laisse AlCl, le résidu repris par l'eau servira ensuite à donner les réactions caractéristiques de l'ion alumine.

3. Étant donné un mélange de AlCl + Cr_2Cl^3, on le traite par un mélange de chaux et de litre et de MnO_2. Ce qui révélera la présence de l'ammoniaque. Après avoir constaté la présence de l'Alu dans un pareil mélange on en prend une autre partie par du $PtCl^2$ ppté de $(PtCl^2, KCl)$ $PtCl^2, NaCl$

On filtre et le prec. mélange des 2 chlorures doubles est calciné. Le chlorure platinico ammonique est décomposé en Am Cl et en Pt Cl² qui se détruit lui-même en Cl² et en Pt qui reste. Le chlorure platinico potassique est de même décomposé en Cl² qui se dégage et en Pt + KCl qui restent. Le résidu de la calcination repris par l'eau fournit les réactions des sels de potasse.

4. Étant donné un mélange de KCl, NaCl, AgNO³, après avoir constaté la présence de l'ammoniaque au moyen de HgO ou de CaO, HO, on calcine une autre partie de manière à volatiliser AgNO³, on obtient comme résidu un mélange de KCl + NaCl que l'on traite comme ci-dessus.

5. Étant donné un mélange de KCl + NaCl + AgCl, on le traite par l'alcool qui dissout AgCl et laisse comme résidu KCl + NaCl.

6. Étant donné un mélange de NaCl + AgCl + AmCl, on traite par l'alcool qui dissout AgCl. Le mélange d'AmCl et NaCl est traité par PtCl² qui porte AmCl à l'état de PtCl² AmCl, filtrant on obtient une solution de NaCl contenant l'excès de PtCl². Tout on la décompose par un courant de H₂S. Le liquide filtré est rapporté comme de NaCl.

De même un mélange de AgCl + AmCl ou AgCl + NaCl serait traité par l'alcool qui dissoudrait AgCl et laisserait AmCl ou AgCl comme résidus.

7. Étant donné enfin un mélange des 4 chlorures de ce groupe on commencerait par le traiter par l'alcool, pour éliminer AgCl et l'on retomberait ainsi dans un des cas ci-dessus indiqués.

$\left.\begin{matrix} NaCl \\ LiCl \end{matrix}\right\}$ alcool. $\frac{ClNa}{Sol}$ + Mélange Tinoviate de Kan

AnO insol

5) $\left.\begin{matrix} ClK \\ ClNa \\ ClLi \end{matrix}\right\}$ + $\frac{\text{insol} \left\{\begin{matrix} ClK \\ ClNa \end{matrix}\right.}{\text{sol} \quad ClLi}$ + CaO = AnO + $\frac{Cl^2Pt + ClK}{Cl^2Pt\ ClAn}$

$ClNa$

6) $\left.\begin{matrix} ClK \\ ClNa \\ ClLi \\ ClAn \end{matrix}\right\}$ + alcool $\frac{\text{insol} \left\{\begin{matrix} ClK \\ ClNa \\ ClAn \end{matrix}\right.}{Li\ sol}$ + $PtCl^2$ = $\frac{An\ Cl\ PtCl^2\ KCl.PtCl^2}{\text{insoluble}}$ et si nitrate

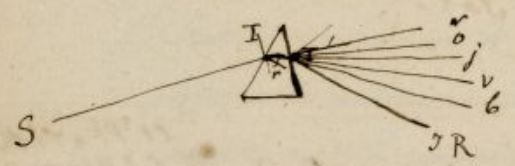
$An\ O^n$

on a $\left.\begin{matrix} NO^5\ KO \\ NO^5\ NaO \\ NO^5\ LiO \\ NO^5\ AnO \end{matrix}\right\}$ + SO^3 = $\left.\begin{matrix} SO^3\ KO \\ -\ NaO \\ -\ LiO \\ -\ AnO \end{matrix}\right\}$ + BaO = $\frac{SO^3\ BaO}{\left.\begin{matrix} NaO \\ LiO \\ KO \end{matrix}\right\}}$ + CO^2

6/

= $\left.\begin{matrix} CO^2\ KO \\ CO^2\ NaO \\ CO^2\ LiO \end{matrix}\right\}$ sol $\Big\}$ + ClH = et on retourne en a/

$CO^2\ BaO$

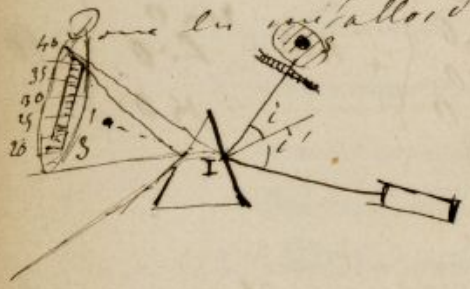


Mitscherlich a vu que les rayons de
Cl Sr sont autres que celle de Sr
Cl Ca " " " " " Ca

Cl M. JM. Br M. JCM —— M

Cl Ba - - - - - BaO + ClK + ClH

Donc les métalloïdes influent



Notions sur le Spectroscope.

Plusieurs substances, notamment les alcalis et les terres jouissent de la propriété de donner à un bec de chalumeau à gaz des flammes peu éclairantes en général, des colorations spéciales, souvent caractéristiques. Toutefois lorsque plusieurs de ces bases se trouvent mêlées, ce caractère perd beaucoup de netteté et ne fournit plus que des résultats incertains. La nouvelle méthode de Messrs Kirchhoff et Bunsen fondée sur l'observation du spectre des flammes ainsi colorées, permet au contraire de déterminer ces bases avec une certaine netteté, même quand elles sont mêlées entre elles.

Ce nouveau moyen d'investigation rendra donc de grands services dans les cours qualitatifs, en permettant de constater, d'une manière aussi rapide que certaine, la présence des moindres traces de corps dont le réactif ne révèle pas les moyens ordinaires des opérations longues et délicates. C'est ainsi que l'apparition dans le spectre de caractère n'appartenant à aucun corps connu a conduit Messrs Kirchhoff et Bunsen à la découverte de deux nouveaux métaux le Caesium et le Rubidium qui se trouvent dans certains produits minéraux en quantités très minimes pour qu'ils puissent être désignés du potassium dont ils partagent presque toutes les réactions.

Principes sur lesquels repose cette méthode analytique?

Spectre Solaire. On sait qu'un faisceau de lumière solaire, pénétrant par une fente étroite dans une chambre obscure et tombant sur un prisme est non seulement réfléchi de sa direction primitive mais qu'il éprouve encore le phénomène de la dispersion? Reçu sur un écran le faisceau émergent

est dilaté dans une direction normale à l'axe du prisme et présente la série des couleurs (r. o. bl. vert. j. or. v.) à laquelle on a donné le nom de spectre. Il est d'ailleurs facile de comprendre que les couleurs élémentaires qui concourent à la formation du spectre et à celle de cette manière ne peuvent pas être pures, mais qu'elles sont au contraire toujours fortement mélangées les unes aux autres. En effet chacun des faisceaux de lumière simple, contenus en nombre infini dans la lumière blanche donne sur l'écran, dans la série des réfrangibilités une image uniformément colorée, mais élargie de la fente par suite du défaut de parallélisme des rayons incidents. Comme toutes ces images sont réunies dans un espace commun, dépendant du pouvoir dispersif du prisme, elles se superposent en partie et donnent naissance à un spectre continu dans lequel les couleurs au lieu d'être distinctes et tranchées sont fondues insensiblement depuis le violet jusqu'au rouge. Il est évident que ces images dont l'étendue dépend de la largeur de la fente, se superposeront d'autant moins que celle-ci sera plus étroite. On aurait donc un spectre dont les couleurs seraient très pures si l'était possible d'employer une fente très petite. Mais cette condition ne pouvant être remplie sans diminuer considérablement l'intensité de l'image, on a eu recours à une disposition particulière qui permet à la fois d'obtenir un spectre brillant et d'isoler suffisamment les couleurs élémentaires. Cette disposition consiste à placer immédiatement après le prisme une lentille achromatique à long foyer à une distance de la fente

au moins égale au double de la distance focale. Alors de la lumière homogène on obtiendrait ainsi au foyer conjugué une image nette et brillante dont la largeur serait d'autant moindre que la lentille serait plus éloignée de la fente. Il résulte de là qu'avec une fente relativt. assez large (0m,001 environ) on obtient un spectre dans lequel les milieux élémentaires sont à peine séparés.

Raies de Fraunhofer. Le spectre obtenu dans ces conditions ne paraît plus continu, mais présente parallèlt. à la fente des bras obscurs, ces raies sous le nom de raies de Fraunhofer. Les raies dues à l'absence dans la lumière solaire de certaines couleurs élémentaires sont inégalt. distribuées dans l'étendue du spectre, mais chacune d'elles occupe une place fixe et déterminée et devient dès lors un point de repère invariable. Fraunhofer a choisi, parmi les raies des différentes couleurs celles qui se distinguent le mieux et sont par suite les plus faciles à retrouver. Il les a désignées, en allant du rouge au violet, par les lettres A.B.C.D.E.F.G.H; il désigne par des minuscules les raies de second ordre.

Le passage du faisceau lumineux à travers des milieux colorés, diaphanes, de nature liquides ou solides, pour effet d'affaiblir certaines couleurs du spectre, mais ne modifie en rien la répartition des raies. Il n'en est plus de même lorsque le faisceau traverse des gaz colorés, et lorsque M. Bunsen les employa, Donnez les, certaines couleurs élémentaires étant complètement absorbées, on voit apparaître dans le spectre beaucoup de raies nouvelles dont le nombre et la répartition varie avec le gaz employé.

spectres de diverses couleurs lumineuses. La lumière que réfléchissent la lune et les planètes donne des spectres présentant exactement les mêmes raies obscures que celles qui appartiennent au spectre solaire. Mais rien ne paraît semblable pour les spectres que donnent les étoiles. Les raies obscures ne s'y trouvent pas en même nombre et disposées de la même manière. Les différences sont encore plus tranchées avec les lumières artificielles. Les spectres des corps incandescents, platine, chaux, etc, sont entièrement continus. Ceux des flammes, sans présenter les raies fixes de la lumière solaire, se font remarquer par la présence de bandes obscures mal définies et par l'apparition de raies brillantes. Ce dernier phénomène est bien plus d'intérêt pour le spectre de la lumière électrique. Les raies brillantes qu'on y observe sont dues à la présence d'une substance volatilisée. On a reconnu en effet qu'en plaçant un métal entre les charbons qui servent à l'électricité, on obtient des raies brillantes nouvelles dont la couleur et la disposition varient pour les divers métaux, mais qui se représentent toujours avec une rigoureuse identité pour un même métal. Il était donc permis de penser que les raies brillantes provenaient de la décomposition, au spectre continu des charbons incandescents, d'un spectre particulier à ce métal qui est alors formé de couleurs plus ou moins vives, séparées par de larges intervalles obscurs. C'est là ce que démontre l'observation du spectre produit par le passage de l'étincelle entre des électrodes métalliques. On reconnaît ainsi que les divers métaux

252

sont caractérisés par une ou plusieurs raies brillantes dont la couleur et la position sont parfaitement constantes pour chaque métal.
Malgré leur extrême netteté, ces caractères ne pouvaient être utilisés dans les recherches analytiques, à cause de la difficulté d'empêchement.
Il fallait donc trouver un moyen plus facile de produire et d'observer les spectres, et ce que Mr Kirchhoff et Bunsen ont réalisé d'une manière aussi élémentaire qu'ingénieuse pour tous les métaux dont les combinaisons sont susceptibles de se volatiliser dans la flamme.
Spectroscope. L'appareil primitif de ces chimistes se compose d'une boîte A noircie intérieur. et reposant sur 3 pieds. L'une des parois verticales porte une petite lunette B dont l'oculaire est remplacé par une rigole de platine munie d'une fente verticale placée au foyer de l'objectif. Entre devant cette fente, on met la lampe D de manière que la rigole de la lunette remontre les bords de la flamme. Un support E maintient un peu au dessous de cet axe un fil de platine chargé de la perle du sel à examiner. Comme les raies brillantes qu'on cherche à examiner sont d'autant plus brillantes que la flamme est plus chaude et moins éclairante, il convient d'employer pour les essais le bec Bunsen connu sous le nom de Bec de Bunsen.
Au centre de l'appareil et en face de la lunette B se trouve un prisme d'un angle de 60° supporté par une rigole mobile pouvant tourner autour d'un axe vertical qui se termine au dessous de la boîte par un miroir E. Le levier N permet de donner un mouvement de rotation à cet axe. En

face du miroir on dispose une lunette servant à la vision, elle est fixée
dans un plan horizontal, placée à une petite distance. Enfin sur une
autre partie de la table se trouve une lunette G munie d'un fil vertical
et disposée de manière à recevoir les rayons émergents du prisme.
L'objectif de la lunette G est achromatique, il a pour effet de rendre
parallèles les rayons qui traversent la fente et par suite de donner
un spectre net avec un appareil de petites dimensions. Quant au
prisme il est arrivé un pouvoir dispersif considérable, le moyen
est long et pour ne expérimenter un prisme creux renfermant du CS².
La lunette B dont le pied-support doit être facile sert à observer les
différentes parties du spectre, on la amène successivement sur le fil
vertical de l'oculaire, en faisant tourner le prisme autour du pivot H.
Si pour chaque position du prisme on observe la division horiz. de
l'échelle qui coïncide avec le réticule de la lunette placée
vis-à-vis du miroir, on pourra mesurer les distances des diverses
lignes brillantes du spectre et les rapporter aux raies de
Fraunhofer qui servent de repère.
La disposition qui vient d'être décrite laisse cependant beaucoup
de prise en ce qui concerne la détermination des positions relatives des raies.
Voici une modification qui donne à ces mesures une grande précision.
Le plus grand côté de la table porte une ouverture V qui peut être
fermée par un obturateur de glissement dans une rainure, en face de cette
ouverture et à une distance de 3 à 4 M. se trouve une règle divisée et

256

éclaire par une bougie, lorsque une raie brillante est amenée sur le réticule de la lunette d'observation. On fait glisser l'obturateur de manière à démasquer l'ouverture C, on voit alors par réflexion sur la surface d'émergence du prisme l'image de la raie et où de lumière correspond la division à laquelle correspond la raie que l'on observe. On obtiendra une image nette de la raie en tirant convenablement l'oculaire de la lunette C, il faudra seulement pour mettre le spectre au foyer rapprocher dans le même rapport l'objectif B de la fente afin que celle-ci paraisse située à la même distance que la raie. Lorsque les rayons qui émanent de la fente seront un peu divergents, on obtient ainsi des spectres d'une grande netteté.

Appareil de Meinheit. M. Stamba de Munich a construit sur les indications de MM. Kirchhoff et Bunsen un appareil parfaitement propre pour les recherches à celui qui vient d'être décrit. Un pied porte un disque sur lequel sont fixés le prisme de flint P et le tube de lunette mobile autour du prisme. Le tube C est muni à son extrémité voisine du prisme d'une lentille agissant pour effet de rendre parallèles les rayons émis par la lumière à l'intérieur, à l'autre extrémité il porte les diaphragmes à fente mobile qui réduit la faisceau de lumière à des dimensions convenables. Cette fente n'est libre qu'à moitié, sa partie inférieure est recouverte par un petit prisme de verre qui sert à envoyer au prisme intérieur P par une réflexion totale les rayons provenant d'une lampe à pétrole placée latéralement, tandis que

les rayons émis par la 1re source traversent d'abord la partie supérieure de la fente. Cette disposition permet à l'observateur d'apercevoir dans la lunette B d'abord sur le prisme deux spectres, l'un au dessus de l'autre et de comparer la position relative de leurs raies. Le tube M est muni du côté du prisme d'une lentille et du côté opposé d'une échelle micrométrique placée au foyer de la lentille et éclairée par une lumière extérieure. L'image de l'échelle réfléchie par la face d'émergence du prisme se voit dans la lunette. Il est facile de mettre au parallélisme avec le spectre que l'on observe. Le micromètre est muni photographie, réduite au 1/15 environ, d'une échelle divisée en millièmes. Les traits de division qui se détachaient en noir sur un fond blanc apparaissent dans la photographie en clair sur un fond noir. Le prisme et les faisceaux sont abrités de la lumière extérieure au moyen d'un tambour de cuivre noirci en dedans ou bien avec un écran de drap noir. Quand tout est en ordre, on voit l'image du spectre solaire. Le spectre dont on veut déterminer les raies. On bien on mait déjà par une observation préalable la position des raies de Fraunhofer, par rapport aux divisions de l'échelle, il est facile de rapporter au spectre solaire les raies brillantes du spectre que l'on étudie. Et l'on apprend ainsi que Kirchhoff et Bunsen ont pu fixer la position exacte des raies des métaux alcalins et alcalino-terreux. Chacune de ces raies est rapportée sur une échelle dont les divisions correspondent à celle du micromètre de leur appareil.

Découverte du Rubidium

En 1860 Messrs. Bunsen et Kirchhoff en analysant les eaux de Wiesbaden en avaient évaporé des quantités considérables. Ils séparèrent ensuite les métaux des terres par AS_2O_3 et $(AH_4)_2S$, filtrèrent et évaporèrent le liquide qui avait été en ébullition à la pression, la soude, la potasse. Puis transformèrent ces sels en chlorures, les évaporèrent à siccité et reprirent par l'alcool qui dissolut KCl, laissa comme résidu $NaCl$ et $NaCl$. Filtrèrent la solution aqueuse de ces 2 sels par $PtCl_4$ ils avaient obtenu un ppté jaune de $(PtCl_4 KCl)$, traité en dissolution $NaCl$ plus lavé de $PtCl_4$ employé, filtrèrent la solution et recueillirent le ppté jaune, l'ont calciné (décomp. du chlorure double en $PtCl_2$ et en KCl, $PtCl_2$ se réduit en présence du charbon et KCl reste intact) et le produit de cette calcination essayé au spectroscope a fourni à nos expérimentateurs outre les raies rouge et violette vues aux 2 extrémités du spectre et caractéristiques pour le K, une autre raie rouge n'appartenant pas au K et située à un autre endroit, ils en ont conclu la présence d'un métal autre que le K dans les eaux de Wiesbaden, métal inconnu encore jusqu'alors comme le K à l'état de chlorosplatinate.

Partant de cette idée, ils sont parvenus à quantités considérables de cette eau à l'état de chlorosplatinate de potasse et du métal. Remarquons en outre que le $PtCl_2KCl$ est bien insoluble dans l'eau froide mais qu'il se dissout parfaitement dans l'eau bouillante, ils ont traité le ppté successivement par 5 fois 10, 15, 20 fois son poids d'eau bouillante et évaporant chaque fois à siccité la solution et calcinant le chlorosplatinate; puis examinant au

spectroscope le produit de ces calcinations, ils n'y ont trouvé que des traces du métal K. Le résidu insoluble dans l'eau au contraire, calciné puis également examiné au spectroscope ne donnait plus après l'épuisement par l'eau bouillante que cette raie caractéristique rouge du métal K. Il n'y avait tout plus la couleur rouge de ces 2 raies placées à l'extrémité gauche à fait donner le nom de Rubidium à ce métal. Il se trouvait notamment dans une mineral qui se rencontre. La lepidolithe. Bunsen après avoir séparé le chloroplatinate de rubidium du PtCl4 trait des lavages prolongés à l'eau bouillante et avoir calciné le résidu insoluble puis repris le produit de la calcination à l'eau pour séparer le PtCl2 du PtCl4 en excès, il sépare la solution de chlorure de Rubidium et en a séparé le métal par l'électrolyse. Plus tard il prépara le bitartrate de Rubidium qu'il calcina avec du noir de fumée. Le bitartrate devenu carbonate par la calcination ne fut pas à être réduit par le C à l'état de métal qui distille et est recueilli dans l'huile de naphte.

Du Caesium.

Quelque temps après les mêmes chimistes signalèrent l'apparition des raies de Wüstbaum sur les eaux de Dürkheim en présentant le K et le rubidium à l'état de chloroplatinate. Ce sont calcinés et examinés au spectroscope leur présenta des spectres caractéristiques de K et de Rb 2 raies bleues n'appartenant à aucun corps connu. Pour les avoir il fallait un nouveau spectre de K et Rb traitement comme ci-dessus

$\left.\begin{array}{l} Cl\,K \\ Cl\,Na \end{array}\right\} Cl^2Pt : Cl\,K$ qu'on calcine

$Cl\,Li$ — Pt

$\boxed{Cl\,Na}$ qui a donné 1 raie jaune

$Cl\,K + Cl^2Pt$ avec la bouillante 19 fois de + en + la raie de K disparaît et que 1 raie rare devient de + en + forte. De là Rubidium

En mettant encore avec HO chaude d'où vue 1 raie bleue. Lavant la raie du Rub. s'en allant et la raie bleue s'accentue

= Caesium

$\left.\begin{array}{l} Cl^2Pt.Cl\,K \\ Cl^2Pt + Cl\,K \\ Cl^2Pt + Cl\,Cae \end{array}\right\}$ Eau

On calcine — Pt

$Cl\,R$
$Cl\,Cae + SO^3HO$

$= \left.\begin{array}{l} SO^3\,Rub \\ SO^3\,Cae \end{array}\right\} + BaO = \left.\begin{array}{l} Rub\,O \\ Cae\,O \\ BaO \end{array}\right\} + CO^2 = \begin{array}{l} BaOCO^2 \\ CO^2\,Rub \\ CO^2\,CaeO \end{array}$

$+ \text{alcool} = \dfrac{CO^2\,RubO \text{ insol}}{CO^2\,CaeO \text{ sol.}}$ raie rouge / raie bleue

le ppté par leur bouillonnement. Après dissolution complète de PtCl²NH₃, le résidu calciné et repris par eau acidulée ne paraît plus contenir les 2 raies bleues du nouveau métal J.

Les eaux de ce traitement réunies, on alcalinise leur mélange de PtCl.RbCl + PtCl.YCl, et bouillies de PtCl.NH₃ pour chasser à l'eau bouillante le sel triple RbCl et du YCl. Eu égard à l'insolubilité du sel double de Pt pour filtration furent ensuite lavés, pressés en acétate. Ceux-ci ne furent traités par 20 litres pour 1 kilogr. 50 g. Rb. Après dissolution les aigles alcalines, l'hydrate et l'oxalate plus un reste de Rb. Ont fourni précipité contenant 20 g. les 3 aigles de terres formant un carbonate, Ba 10 g. après calcination. Nouvelle filtration, la solution alcaline rapprochée et cristallisée fut repris par l'alcool qui, dissolvant une partie du résidu, laissa insoluble à l'état insoluble. Cette dernière partie ne donna au spectroscope que les 2 raies rouges du rubidium, avec de vagues raies bleues, dues à des traces infimes du nouveau métal. Quant à la partie soluble dans l'alcool, c'était du carbonate de J, caractérisé par 2 belles raies bleues voisines nommé le Caesium.

Comme le rubidium, le Caesium existe aussi dans la plupart des végétaux. On les trouve encore bien et facile dans les feuilles de tabac, dans le thé vert, dans le jus des betteraves.

Équivalent du rubidium = 85,

" " caesium = 133.

Du Thallium.

La découverte de ce métal est due à l'analyse spectrale. William Crookes a aperçu le 1er en 1861 une belle raie verte en examinant au spectroscope les raies formées par une flamme dans laquelle il avait introduit une petite quantité de dépôts formés dans les chambres de plomb de certaines fabriques de SO^3H^2O. Il a reconnu en exposant l'opinion que cette raie annonçait un nouveau métal auquel il a donné le nom de Thallium, mais il n'a pas pu réussir à obtenir ce métal à l'état de pureté et par conséquent à fournir la démonstration entière de sa découverte.

Cette démonstration est due à M. Lamy qui a obtenu le Thallium à l'état de pureté sous forme d'un métal blanc. Il a fait connaître les principales combinaisons.

On rencontre le Thallium à l'état de petite quantité dans certaines pyrites et lorsqu'on les fait servir à la préparation de SO^3H^2O, il se concentre dans les chambres de condensation. Il apparaît dans quelques fabriques dans les chambres de plomb à la forme de SO^4Tl. Dans ces mêmes chambres il se condense avec la suie des pyrites à l'état de As^2O^3, l'antimoine à l'état de SbO^3, le mercure à l'état de $HgO.SO^3$, le cuivre (sous la S des pyrites est toujours entraîné en plus ou moins forte proportion) à l'état de $CuO.SO^3$, le cobalt à l'état de CoO^3 et enfin le Thallium ainsi que le Pb à l'état de nitrates.

On traite les boues par l'ammoniaque puis par Am^2S qui sépare les Pb. Cu. Th. Hg à l'état de sulfures, le Sb et le As restent en dissolution.

Dans les Ch. de Plomb on a :

S Cu	SO_3CuO	SO^2	SO^3 (α)	AuS
S Fe	SO_3FeO	SO^2	SO_3CdO	$As_2S_3 \cdot AuS$
S Cd		$SO^2 + Cd$	— HgO	$+ CdS$
S Hg		$SO^2 + Hg$	$As_2O_5 + As_2O_3$	$+ HgS$
S As		$SO^2 + As_2O^2$	SeO^3	SeS
S Se		$SO^2 + Se_2O^2$	TeO^3	TeS
Te S		$SO^2 + Te_2O^2$	$SO^3 HO$	PtS
P S	SO^3PbO	$SO^2 + Pt$	SO^3PbO	PbS
Pt S				

$ClH + NO^5HO$	$+ \bar{O}\,AuO \cdot AuO$
Cl Cd	$\bar{O}\,Pt$
Cl Hg	
$Se\,O^3$	
$Te\,O^3$	
Cl Pt	
Cl Pb	
SO^3PbO	

Le Allemand prend le résidu (α) et traite par IK

I Cd . IK
I Hg IK
I — IK
I Pt insol

On peut aussi la Calamine (Freiberg)

$$\left.\begin{array}{l} ZnO\ CO^2 \\ CdO\ CO^2 \\ PbO\ CO^2 \\ FeO.CO^2 \end{array}\right\} + SO^3HO = \left.\begin{array}{l} SO^3ZnO \\ SO^3CdO \\ SO^3PbO \\ SO^3Fe \end{array}\right\} + \begin{array}{l} Zn\ Cd\ Pb \\ \text{y ajoute } Cl^3\ Fe \end{array}$$

$$+ SO^3 = \left.\begin{array}{l} \dfrac{SO^3PbO}{SO^3CdO} \\ SO^3FeO \end{array}\right\} + KJ = \dfrac{JCd\ JK}{JFe}$$

en faveur de l'eau d'un S à l'état de sulfates solubles. Le fer séparé par filtration est repris par HCl qui dissout les 2 métaux à l'état de chlorures mais la dissolution n'est pas complète. Lorsque l'on a évaporé à siccité, tout le thallium est resté à l'état de $TlCl$ très peu soluble, qui peut se trouver mélangé à du $PbCl$ aussi peu soluble.

On recueille le fer sur un filtre et pour le débarrasser de $PbCl$ qui peut rester, on le décompose par SO^3HO de manière à le transformer en sulfates. $PbO.SO^3$ sera insoluble, $TlO.SO^3$ passera en dissolution. Cette solution est colorée en orangé donne le précipité caractéristique du thallium qu'on peut en retirer à l'état métallique en le précipitant à l'aide d'une lame de zinc.

On peut encore retirer à l'état métallique en calcinant dans un creuset le chlorure de thallium avec un mélange de CO^3KO et de charbon. Il se forme du CO_2 du KCl et le thallium métallique se trouve au fond du creuset où il forme une nulot par refroidissement.

M. Bunsen a trouvé tout récemment que le minerai Blende de Kaniz renfermait des proportions très notables de thallium à l'état de sulfure. Pour l'en retirer il traite le minerai par SO^3HO qui dissout le fer, le zinc, le thallium, le cuivre, le cadmium. La solution filtrée est traitée par un courant de HS qui sépare le cuivre et le cadmium (on sépare ensuite) Il filtre et la solution qui renferme les sulfates de fer, de zinc, de thallium est mise en contact avec une lame de zinc qui sépare le thallium, le cadmium, et le zinc passe en totalité sous HS en premier lieu à l'état métallique.

On reprend le gâteau par l'eau régale qui dissout le thallium, le cadmium, le mélange des chlorures engendrés est décomposé par SO^4H^2 transformation en sulfates, dont la solution est enfin chauffée par l'iodure potassique, il y a formation d'iodure de cadmium soluble et d'iodure de thallium insoluble.

Ce sel qui n'était pas connu au thallium paraît constituer comme un métalloïde et le place à côté du soufre et du sélénium. Il faut donc lui mettre à la suite une place à côté de K comme lui il est lourd (P=9) mou, malléable, ductile, d'un beau gris. Mais ses propriétés physiques le rapprochent du Pb. Il se place sans conteste à côté du K par ses propriétés chimiques. Comme le K il forme des alums, des sels isomorphes avec les sels de potasse. Enfin analogie de plus avec le K puisque le poids atomique du thallium est égal à 6.66 fois sa chaleur spécifique, de même que pour le K.

Le thallium forme deux séries de combinaisons, on connaît un protoxyde Tl^2O, un peroxyde Tl^2O^3, un protochlorure $TlCl$, un perchlorure $TlCl^3$. Cette série est dissolution concentrée dans l'eau, additionnée de $AmCl$, puis d'AmO donne un précipité blanc, résistant à la soude de thallium, comparable au chloramidure de mercure. Il forme de même des iodures TlI et TlI^3.

Réactions. H sec, H_2S précipite le sulfure noir : SO^3H^2 ne précipite pas les sels de thallium. $PtCl^2$ les précipite en $TlCl$ jaune. $HOCl^3$ forme de même un précipité jaune. Enfin CO^2K^2 ne les précipite pas.

$SO^3\ BaO$
$CO^2\ BaO$ } dans la nature

Pr. faire BaCl on prend les résidus de Cl

$$\left.\begin{matrix} Ba\,S \\ Cl\,Mn \\ Cl^3\,Fe^2 \end{matrix}\right\} + CO^2\,BaO \cdot \frac{Cl\,Mn}{CO\,Fe^2O^3} + Ba\,S = Mn\,S + \underline{BaCl}$$
$$Cl\,Ba$$

Second Groupe. (Ba. Sr. Ca. Mg)

Des sels de Baryte.

C'est par la transformation du carbonate et du sulfate de baryte qu'on prépare les autres sels ou combinaisons du baryum.

1° Pour obtenir dans l'industrie le chlorure de baryum, on part du sulfure provenant de la réduction du sulfate par le charbon, on traite la solution de sulfure par du chlorure de manganèse, formation de MnS qui se sépare et de BaCl qui reste dans la solution; la liqueur filtrée est soumise à l'évaporation, pour obtenir les cristaux de BaCl.

Mais l'évaporation est une opération dispendieuse, aussi préfère-t-on calciner en présence même du MnCl le mélange de charbon et de SO^3 Ba; le BaS résultant de cette réduction se trouve alors décomposé par MnCl à mesure de sa formation pour donner BaCl et MnS. De plus au lieu de MnCl, on emploie pour faire cette double décomposition les résidus de la préparation du HCl. La solution résultant de l'action du HCl sur la pyrolusite MnO^2 les résidus renfermant toujours du HCl employé en excès, il est donc avantageux de saturer cet excès de HCl qui décomposerait du BaS avec BaO^2 Ba (il n'y a aussi que peu de HCl MnS de formé). Cette saturation se fait au moyen de la craie ou mieux encore par CO^2 Ba naturel qui transforme HCl en BaCl. Quant au fer provenant tant de MnO^2 que du CO^2 Ba, il se trouve évidemment dans la liqueur à l'état de Fe^2Cl^3. La solution étant saturée de Cl, il suffit donc de faire bouillir qq. instants avec un surplus de craie de CO^2 Ba qui peut

être employés impurs, comme nous l'avons vu dans la 1re partie du cours à propos de cette même opération, pour porter tout le $K^2 H^3$ à l'état de $K^2 O^3$ 3HO avec dégagt de CO^2. Les filtres après ébullition on repose le produit de la dissolution contenant les bas CO^2 au Bal. SO^3 prêt à être soumis à la calcination.

2. Ob. Hublmann à Stille, utilise pour la préparation du Bal les résidus perdus qui se dégagent surtout dans la fabrication du HCl. A cet effet il fait communiquer la dernière bonbonne avec une série de vases en grès communiquant entre eux et renfermant du Bal. CO^2 en suspension dans de l'eau. HCl chasse Bal. CO^2 en CO^2 et en Bal. La dernière de ces vases communique en outre avec un tonneau assez vaste dans lequel tombe constamment, mais lentement une pluie fine contenant du Bal. CO^2 en suspension, cette pluie est produite de la manière suivante par les gaz s'échappant des bonbonnes, de sorte que au sortir de cette dernière, les gaz sont tout à fait exempts de HCl retenu en totalité par Ba.

Toutes ces opérations étendues sont exécutées en bon traités par des HCl convertit dans lequel Bal est entièrement ou bien partie à l'état de Bal. SO^3 par addition de $SO^3 HO$. Le produit de cette opération est consommé depuis quelques années en quantités considérables pour la préparation à l'huile. Le Bal. SO^3 est obtenu de la sorte en poudre plus blanche que celle qu'on obtient en partant du produit naturel. On l'emploie de préférence à la céruse à cause de sa blancheur et de la dureté de sa

276

cuivre, avec cet inconvénient que la magnésie doit se faire dans un appareil hermétique.

L'acétate de baryte peut aussi être obtenu directement par action de 8 à 10 kil. d'acétate de chaux dans 100 litres de sol. 8 à 9 jours environ suffisent pour l'opération, puisqu'il forme une couche boueuse difficile à pénétrer avec le 10e de sulfate de baryte. On évite cet inconvénient en ajoutant une petite quantité d'HCl au 8 à 10 kil. Dans ce cas il y a décomposition d'HCl attaque Ba.CO3. 10 à 15 jours de cette forme du Ba.S, réduit à une pâte est décomposé par 8 à 10 kil. et remis en liberté et passe après une nouvelle quantité de Ba.CO3 tandis que Ba se fixe à l'état de Ba.S. 8 à 10 kil. de sorte qu'une faible quantité de HCl peut en effet suffire pour opérer la décomposition de Ba.CO3 en quantité presque indéfinie.

Pour obtenir le nitrate de baryte on peut utiliser les magnésies résidus dans la préparation de l'azotate nitrique qui se fait comme tout. à l'heure les rép. d'HCl au moyen de Ba.CO3 pour retirer le sel de cette solution et évaporer on obtient 100 à 140 concentré qui jaunit le Ba.NO3 à l'état cristallisé.

On peut obtenir encore en décomposant une solution très concentrée et bouillante de 100 à 140 par une dissolution aussi concentrée et bouillante de Ba.Cl. Par refroidissement de la liqueur il se dépose des cristaux de Ba.S. Ba.NO3 reste dans la solution et peut être retiré des eaux mères par cryst.

L'hydrate de baryte commence à être préparé en grand pour la

consommation des raffineries de sucre. On emploie en effet les quantités nécessaires pour séparer des mélasses le sucre cristallisable pour avec encore y être transformé. Bal 140 en porte le sucre cristallisable à 1/2 de sucre de baryte par solubilité, les sels de chaux et de Monstarsh ne dissolvent pas. Ce prix mis en suspension dans de l'eau employée froide pour enlever de l'O qui le détériore en sucre qui se dissout et qu'on peut obtenir par évap.n et en l'O Bal qui reste dans la consommation ensuite calcinée comme baryte infusible.

Les sels barytiques du commerce sont tous plus ou moins impurs par les principes provenant des cristallisations successives.

Réaction des sels solubles de Baryum (soit Bal, soit Bal NO5)

1. Chauffés au chalumeau, ils donnent l'extrémité du fil en jaune vidate, ils donnent la même coloration à la flamme de l'alcool.
2. Ils ne donnent pas de précipité avec HS ni par H^4S ni par H^4S
3. Par les carbonates alcalins (ammoniaque, potasse, soude) précipité de l'O Bal insoluble en entier dans HCl, NO5 HO.
4. Par les bicarbonates alcalins précipité moins abondant, le bicarbonate de baryte étant assez soluble dans l'eau.
5. L'ammoniaque caustique ne précipite pas les sels solubles de baryte (l'O Bal HO étant assez sol. dans l'eau) à moins qu'il ne contienne du CO^2 H^4N. Ce caractère peut donc servir à déterminer la présence de CO^2 Bal dans l'Bal O
6. Le même NO5 HO donne dans une solution très concentrée de sel

$$\left.\begin{array}{l} SO^3BaO \\ SO^3SrO \\ SO^3CaO \end{array}\right\} + SO^3CaO = \frac{\left.\begin{array}{l} SO^3BaO \\ SO^3SrO \end{array}\right\} + SO^3SrO}{SO^3CaO + SO^3CaO} = \frac{SO^3BaO}{SO^3SrO}$$

lorsqu'il y a un peu de sulfate de Ba O SO3 insoluble dans l'eau (à moins que le sulf. calcaire ne se forme plus en moins de carbonate.)

7. Les sulfates en SO3 HO étendu donnent un ppté fort abondant, insoluble dans HCl, NO5 HO et dans l'eau régale.

Une solution saturée de Ca O SO3 donne ppté un ppté abondant de SO3 Ba O

Une solution saturée de Sr O SO3 est relat. moins soluble que le Ca O SO3 donne elle-même donne une solution concentrée de sulf. de baryte en bouillant mais qui demande 24 heures pour se produire. Il faut ajouter aux solutions de baryte concentrées, la solution de Sr O SO3 étant elle-même déjà très étendue d'autant plus que le Ba O SO3 quoique le plus insoluble des 3 sulfates, n'est cependant pas tout à fait insoluble et se dissout dans une quantité considérable d'eau.

8. L'acide sulfhydrique donne un ppté de sulfhydrate de baryte insoluble dans l'eau, complètement soluble dans HCl et l'eau régale. Si il faut avoir en que le gaz employé ne soit pas trop à fait exempt de SO2 HO et dans le cas le sulfhydrate étant accompagné de sulfite, ne se dissoudrait pas ou en très dans l'eau régale.

9. Le chromate neutre de potasse donne un ppté abondant de Ba O CrO3 soluble dans NO5 HO et HCl. (Il se forme dans le cas de Ba O ou de Ba O NO5 avec mise en liberté d'acide chromique qui se partage sur l'excès de chromate neutre employé ou en forme de bichromate et change la couleur jaune en rouge-orangé foncé) et ppté soluble de cette solution par AgO NO5, cette dernière naturellement l'excès de HCl ou

ou NO^4H employés le BaO ou $BaO.NO^5$ formés se trouvent en présence de bichromate de potasse soit même en présence de chromate de potasse neutre le bichromate agissant en tout par l'excès d'ammoniaque qu'il renferme dans le précipité après à l'état de chromate de potasse.

10 Le bichromate de potasse donne un équivalent de chromate neutre de baryte qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps et qui comme l'on sait chaque est soluble dans HCl et NO^5H.

N.B. Pour les sels de baryte si on veut individualiser les produits produits par leurs réactifs dans HCl ou NO^5H, il faut avoir soin d'étendre la solution d'eau, car même dans une dissolution moyennement concentrée, les acides HCl et NO^5H déterminent la réaction du sel qui bientôt formé en décomposant les produits, ce dégât pourrait être si bien considéré comme résultant d'une dissolution incomplète des produits de la réaction.

11. Le PbO^2 NO^5PbO forme un produit de PbO^2 $3BaO$ soluble dans les acides.

12. Les acides sulfurique et oxalique ne précipitent pas les sels de baryte, il faut préalablement les saturer par de l'ammoniaque s'il y a formation de nitrate ou d'oxalate d'ammoniaque qui est capable d'opérer la double décomposition avec le sel de baryte et de former un produit blanc insoluble, dans l'eau et l'acide nitrique dans les acides HCl et NO^5H, soluble même dans un grand excès d'eau.

Des Sels de Strontiane.

Les produits naturels à l'aide desquels on prépare les sels solubles de strontiane, sont le nitrate, le sulfate et le carbonate.

284

On avait dans l'industrie un chlorure, un nitrate et un sulfate de strontiane d'une manière tout à fait identique à celle qui nous donne les sels de baryte correspondants.

Réaction des sels solubles de strontiane.

1. Ils colorent l'extrémité de la flamme du chalumeau et la flamme de l'alcool en rouge magnifique, au milieu duquel de strontiane contient la base des feux de Bengale rouge.

2. Comme les sels de baryte, pas de réactions avec H^2S et NH^4S.

3. Par les carbonates alcalins précipité blanc de $SrO.CO^2$ insoluble dans les acides H^2 et NO^5H étendus.

4. Par les bicarbonates alcalins précipité non abondant, le bicarbonate de $SrO.HO.CO^2$ assez soluble dans l'eau, mais se formant abondamment en ajoutant le liquide à l'ébullition, le bicarbonate se dédoublant alors en CO^2 et en $CO^2.SrO$ neutre qui se précipite.

5. L'ammoniaque et la potasse ne donnent de précipité que dans les solutions très concentrées, donnant ces précipités plus solubles dans l'eau.

6. $SrO.HO$ étendu et sulfates solubles précipité abondant de $SrO.SO^3$.
Une solution saturée de $CaO.SO^3$ précipite une solution concentrée de sel de strontiane, $SrO.SO^3$ étant moins soluble que $CaO.SO^3$, si indiquant une solution concentrée de $SrO.SO^3$ ne donnera rien immédiatement avec les sels de strontiane (ou autre sel étendu) (voir les sels de baryte)

7. Acide hydrofluosilicique. Pas de précipité. (Autre réaction du strontiane)
La propriété que possède ce réactif de ne pas précipiter un sel soluble de SrO

permet de constater sa pureté, l'absence de SO^3HO dans le réactif. En effet un acide hydrosulfurique pur de SO^3HO ne donnera rien avec SrO, tandis qu'il contenant des traces de SO^3HO, il donnera avec SrO un précipité insoluble dans l'eau régale.

8. Le CrO^3HO donne un précipité jaune de $SrO.CrO^3$ soluble dans HCl et NO^5H.

9. Le Bichromate de potasse ne donne rien avec les sels de strontiane (tandis que il précipite les sels de baryte). Mais si l'on a affaire à un bichromate renfermant des traces de SO^3HO, il donnera précipité directement le sel de strontiane au lieu il donnera naissance à du chromate neutre qui précipite une partie du sel de strontiane.

10. L'acide tartrique ne précipite pas les sels de strontiane à moins qu'il ne soit préalablement saturé par l'ammoniaque.

11. L'acide oxalique précipite directt les sels de strontiane, mais le dépôt ne se produit que très lentement.

12. Enfin une solution de terre d'un sulfate de baryte, puis une solution concentrée de sel de strontiane, y a formation de $C^6Sr^2O^8$.

Additions à propos des sels de Baryte, de Strontiane et de Chaux

Quand on a à faire à un sel insoluble de baryte, de strontiane ou de chaux insoluble, qu'il faut les acides HCl ou NO^5H pour reconnaître la base du sel, on fait bouillir le sel avec HO KO ou mieux avec CO^2KO. Soit par exemple un sulfate insoluble, faisons bouillir pendant longtemps avec du HO KO, une partie plus ou moins considérable du sulfate va

288

Dans son formation de $NO.SO^3$ et de carbonate de la base, carbonate généralement soluble, on filtre et on obtient du $NO.SO^3$, dont l'acide peut être facile à reconnaître par BaO dans le cas de SO^4H par le NO^5Ag, si c'est du NO^5, par la formation d'un ppté de phosphate ammoniaco magnésien, si c'est de l'acide PO^5. Ce qui reste sur le filtre sera un carbonate insoluble, plus une certaine quantité de sel primitif qui n'aura pas été décomposé, on le lavera rapidement pour ne pas laisser à la double décomposition inverse le temps de se produire puis on traitera le ppté ainsi lavé par de l'HCl qui dissoudra le carbonate formé dont il dégagera CO^2 en formant un chlorure dont il sera facile de reconnaître la base à ses réactions caractéristiques.

Il est à remarquer qu'on peut remplacer NHO^4 par CO^2Am pour opérer la double décomposition avec les sulfates insolubles, mais le SO^3Cal et le SO^3Sr se décomposent seuls dans ces circonstances formation de sulfate ammoniacal et d'un carbonate. le $BaO.SO^3$ n'est pas attaqué du tout dans ces conditions.

Des Sels de Chaux.

La chaux se trouve dans la nature à l'état de carbonate et de sulfate. On peut les retirer de la préparation de CO^2 pour préparer les sels de chaux. Ces eaux-mères contiennent du $CaCl$ plus du fer et l'état de $FeCl$. Pour les débarrasser de ce dernier produit on pourrait:

1° Peroxyder l'oxyfer le sel impur à siccité puis le faire fondre dans un creuset en fer pendant un temps assez long. A cette température

Fe Cl est décomposé en Cl et en Fe^2O^3 qui reste en dissolution. Le Cl peut aussi se dégager si l'état de Cl.

Après refroidissement on repompe par l'eau pour dissoudre le CaCl, on filtre et on fait cristalliser par évaporation.

2. Une autre méthode consiste à transformer FeCl en Fe^2O^3 par un courant de chlore qui agit alors plus vite, une fraction suffisante de solution sur 10 kilos on fait bouillir et l'autre fraction de la solution ici on y ajoute le produit réunis et bien, on maintient l'ébullition pendant 1 heure et demie environ, jusqu'à ce que tout le fer soit précipité, on reconnaît en filtrant une portion du liquide et traitant par $K_4Fe^6Cy^{12}$ ou Am S. $FeCl^3 + 3(CaO) + 3HO = Fe^2O^3 3HO + 3CaCl + 3CO^2$.

Le sulfate de chaux hydraté ou gypse est employé en très grande quantité dans l'industrie des plâtriers, lorsque il a une légère calcination il perd son eau d'hydratation, devient anhydre et on l'appelle le plâtre. Ce dernier a la faculté de reprendre son eau d'hydratation par le gâchage et de former un hydrate qui durcit très vite à l'air.

Il existe aussi de même d'une autre variété de SO^3CaO naturel qui existe à l'état anhydre et qu'on a déjà essayé d'hydrater par tous les moyens possibles sans pouvoir y parvenir, il ne peut être substitué au plâtre, on ne l'a pas jusqu'à présent trouvé d'autre application pratique qu'en agriculture, où il est employé pour amender les terres maigres.

M. Pelouze a cherché proposé d'utiliser une autre manière les énormes quantités de SO^3CaO anhydre qui se trouve dans la nature, en le

Craie

Diatomées et Globigérinées? = Craie
+ mat. organique qui peut agir comme
ferment (Bréchamp)

CaO + Silice + Vap d'eau = Solution de CaO
ou Ciment

292

fournissant à la prep.ⁿ de l'acide sulfurique ~~[illegible]~~. Voici comment.
On introduit un mélange de 100 k. de plâtre cuit ou de $CaO.SO^3$ anhydre (Anhydrite) et de 20 à 25 k. de cette en poudre dans une cornue en fonte ou en tôle à celles employées dans la fabrication du gaz à l'éclairage. On calcine le mélange pendant 3 à 4 heures.
La réaction qui s'établit entre le plâtre et le charbon donne du CaS qui reste à l'état sulfuretted et du CO^2 mêlé de 5 à 6 centièmes de CO qui se rend dans un gazomètre. Le CaS est mis dans un étouffoir ou tôle et on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. On le mouille ensuite avec un peu d'eau et on l'étale sur des tablettes ou sur de la mousse dans de grandes caisses où on fait arriver CO^2 du gazomètre.
Le gaz sous l'influence de l'eau et de l'air rapidement CaS produit un gaz de $CaO.CO^2$ et un dégag.ᵗ de H^2S mêlé aux CO. On enflamme H^2S qui forme du SO^2 et de H^2O on dirige le produit de la combustion dans une chambre de plomb où SO^2 devient SO^3H^2O.
On peut employer une autre réaction moins compliquée et qui consiste à faire du mélange intime de sable et de l'anhydrite qu'on cuit à la temp. du rouge vif. Il se forme du silicate de chaux et il se dégage du SO^2 et de H^2O. L'acide sulfurique anhydre ne peut pas exister à cette temp.ᵗ. Cette transformation exige un effet une temp.ᵗ très élevée, et la faculté beaucoup au fait passer sur le mélange de sable et de plâtre un courant de vapeur d'eau. Les gaz qui se sont produits dans cette réaction, SO^2 et O peuvent être transformés facilement en SO^3, il suffit

de les faire passer sur de la mousse de platine rouge chauffée.
Ces 2 procédés employés sur une grande échelle, n'ont pas donné, comme source de production de SO^3 HO, les résultats auxquels on aurait pu s'attendre.

Réactions des Sels de Chaux.

1. Rien par H^2S ni par $(H^4N)^2S$.
2. Carbonates alcalins. Formation de CO^2 Ca en présence soluble dans les acides, soluble dans $(H^4N)^2C$. Leurs dissolvent précipitance de chlorure ammonique dans la liqueur, ce sel peut marquer complète la réaction des carbonates alcalins.
3. Les bicarbonates alcalins ne donnent dans une solution concentrée de sel calcaire un précipité aussi abondant soluble dans une plus grande quantité d'eau.
4. Le potasse et l'ammoniaque ne le précipitent pas, Ba OHO en précipite la chaux à froid, Ca OHO, précipité soluble dans une grande quantité d'eau.
5. Le SO^3 HO et les sulfates solubles précipitent les sels calcaires en solution concentrée, non en solution très étendue.
Les solutions alcalines concentrées ne donnent pas de précipité avec la $CaOSO^3$ en solution saturée, mais avec une solution saturée de $SrOSO^3$.
6. Rien avec l'acide hydrofluosilicique.
7. Le CO^3 HO précipite blanc.
8. Le bichromate de potasse ne donne rien.
9. L'acide tartrique libre ne précipite pas les sels de chaux, tartrate pas

296

un alcali il donne un précipité soluble dans l'eau.

Si donc on veut faire à la Cal. en solution ce que l'on emploie Aq. N°40 pour enlever l'acide carbonique, le précipité de carbonate de chaux ne paraîtra jamais, car par la réaction des carbonates ammoniaques sur le Cal. la formation des carbonates de chaux est due à Aq. N°41 qui redissoudra le précipité de carbonate de chaux à mesure qu'il se forme et masquera de la sorte la réaction. Dumas a vu dans certaines conditions cette réaction apparente pouvoir avoir lieu et faire croire à la présence de chaux, et même elle n'y existe pas: si on offre en solution l'acide carbonique à un sel pour l'Ammo, il pourra se former un précipité ou rien ne ressemble à la présence de bicarbonate d'ammoniaque.

10. L'acide oxalique, les oxalates de potasse ou d'ammoniaque, même en solution très étendue y donnent un précipité abondant d'oxalate de chaux. Les dissolutions acétiques d'oxalate de baryte et de strontiane donnent toutes deux un précipité dans les dissolutions concentrées de sel calcaire.

11. Le Pb O 5 2 No 0 40 y donne un précipité blanc très abondant de Pb O 5 2 O 40 très soluble dans l'acide acétique, ainsi que dans les sels ammoniques (chlorure ou sulfate)

12. Les sels calcaires colorent la flamme de l'alcool et l'oxi-hydrogène de la flamme du chalumeau en jaune-pâle.

Séparation des sels de chaux, de strontiane et de baryte.

1. au moyen des sulfates.

SrO.SO³ aqu	SO³ Ca aqu	Dans parmi les sulfates ceux
Ball ppté.	ppté abondant	le sel de baryte qui est le moins
SrCl rien	trouble et ppté lent.	soluble et SO³ Ca qui est le
CaCl rien.	rien.	plus.

2. Au moyen des Oxalates.

Oxalate de baryte	Oxalate strontique	Parmi les oxalates
BaCl rien	rien	celui de baryte est le plus
SrCl ppté lent	rien	soluble et celui de chaux
CaCl ppté abondant	ppté abondant.	l'est le moins.

Des Sels de Magnésie.

La magnésie existe dans la nature : eau de mer,

1. Il résulte de combinaison avec la silice (sous forme de silicate double talc, péridot, serpentine) 2. il résulte de carbonate natif (giobertite)
3. il résulte de carbonate double de magnésie et de chaux (dolomie)
4 dans les marais salants. 5 dans les eaux magnésiennes
6 dans les schistes alumineux avec sulfate de fer et de cuivre
il résulte MgO.SO³. 7 dans les usines de Stassfurt.

Extraction industrielle.

1. On pourrait utiliser dans ce but ainsi des dernières après qui se forme dans la préparation des eaux des marais salants, dépôt constitué par

Peridot
Pyroxène } silic. anhydres
Amphibole

Stéatite
Magnésite } $SO^3 Mg O . HO$ (Eau de Mer)
Serpentine } hydraté

Séparation

1) Ce Ba
Ce Sr } $Fl^3 Si$ $\frac{Sr\,Cl}{sol}$ } $SO^3 BaO$; $SO^3 SrO + CO^2 NaO$ = $SO^3 BaO$; $CO^2 SrO + ClH$ $\frac{insol}{sol}$

Cl Ba
Cl Sr } $ClO^3 KO$ $\frac{insol}{sol}$

Cl Ba
Cl Sr } alcool $\frac{insol}{sol}$

Cl Ba
Cl Ca } + $(Fl^3 Si)^3$ $\frac{ppté}{Cl\,Ca}$ } $Cl\,Ba$; $Cl\,Ca$ } + NO^5 = $BaO\,NO^5$; $CaO\,NO^5$ + alcool $\frac{ppté}{sol\,CaO}$

Cl Ba
Cl Ca } + $ClO^3 KO$ $\frac{ppté}{sol}$

Ba Cl
Mg Cl } + SO^3 ou $SO^3 NaO$ = $\frac{BaO\,SO^3\ ppté}{MgO\,SO^3 + SO^3 NaO}$.

Sr Cl
Ca Cl } + CO^2 $CO^2\,SrO$; $CO^2\,CaO$ + NO^5 = $NO^5\,SrO$; $NO^5\,CaO$ + alcool $\frac{insol}{sol}$

Cl Sr
Cl Mg } + alcool $\frac{sol}{insol}$

on obtient $ClSt$ $ClMg$ + $CO^2.H.O$ = CO^2 CaO / CO^2 MgO + 2 Carbonate

$ClCaO$ / $ClMgO$ } $+\bar{O}$ = $\frac{\bar{O}CaO}{ClMg\,\bar{O}}$ il se forme un sulfate $\bar{O}CaO.\bar{O}.MgO$ / sulfate double

$Cl\,Ca$ / $ClMgO$ + $CO^2.H.O$ $\frac{\text{sulfate}}{\text{sol.}}$

Suite Page 311

Dans l'eau de la Saunerie on a

1) $ClNa + ClMg.SO^3Mg\,O$ — 30° B

2) SO^3KO — $SO^3.MgO$ — 34° B

Donc de la mer on obtient

SO^3MgO { SO^3NaO / SO^3KO

Dans la Saunerie on a $ClK + ClMg + SO^3MgO$ / magnésie

Dans la mine de Stassfurt on a

$ClK + ClMg$ / $SO^3MgO + HO$ SO^3KO / SO^3MgO

un mélange de $SO^3 MgO$ et de $SO^3 NO$. Mais comme le $SO^3 MgO$ y est pour fort peu et que l'extraction de la magnésie en serait fort peu avantageuse on profite ensuite le dépôt dont entière par la séparation du $CO^2 NO$ en le traitant par le procédé Leblanc. Dans cette calcination $CO^2 NO$ à mesure qu'il se forme réagit sur $MgO.SO^3$ aussi longtemps qu'il y en a pour le transformer en $MgO.CO^2$ et pour séparer lui-même à l'état de $NO.SO^3$. Cet $MgO.CO^2$ passe au sulfate avec l'aspiration de calcium et devenant peut-être lui-même aspirateur et est considéré comme déchet; quant au $NO.SO^3$ il est transformé dans la suite de l'opération en $CO^2 NO$.

2. On pourrait de même utiliser le dépôt de chlorure double de magnésium et de potassium qui se forme dans le bassin ouest des produits des mines de Stassfurt. Comme effet ce que l'on fait en traite par l'eau en plus petite quantité possible le dépôt de $MgCl$. KCl. Décomposition du chlorure double dissolution de $MgCl$ peut être utilisée ultérieurement. Quant au sulfate de KCl, on le réduit à son tour et on l'utilise pour la transformation du nitre cubique en nitrate de potasse.

3. Mais on peut aussi des eaux magnésiennes qui par décomposition fournissent du $SO^3 MgO$ qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

4. Il encore on peut de la dolomie que l'on traite par $SO^4 H_2$ dégagé à la formation de $CaO.SO^3$ hydraté et de $MgO.SO^3$ soluble. Comme le $SO^3 CaO$ est aussi soluble dans l'eau on pourrait se contenter de filtrer, décanter et faire cristalliser $SO^3 MgO$. Mais industriellement on préfère employer à sec le produit de la réaction de $SO^3 NO$ sur la dolomie

et de calciner, on obtient ainsi de la O. 50 anhydre complète mais lente et du Mgl. 50 anhydre, mais qui se prendra avec la plus grande facilité à 7 H O de cristallisation pour se dissoudre de nouveau. Il suffit donc de reprendre par l'eau le produit de la calcination, de filtrer et de faire cristalliser.

5. Le plus souvent encore on utilise les schistes magnésifères, on les calcine à cet effet à une certaine température, les pyrites de fer et de cuivre s'oxydent à cette température au contact de l'air et passent à l'état de sulfates de fer et de cuivre. Quant au soufre que les pyrites contiennent en excès, il se sort de véritables cheminées. Le St Gobin trouve que le produit contient environ 50 à 40 qui se répartissent sur le sulfate de magnésie, fournit du Mgl. 50 avec mise en liberté de la silice. On reprend par l'eau le produit de cette oxydation, si la calcination n'a pas été poussée trop loin on retrouve Mgl. 50 en dissolution. Pour séparer le fer et le cuivre, on ajoute à la solution de Mgl. sulf. de magnésie récemment précipité, on opère comme il a été dit pour la magnésie et l'alumine seule. (Gaudin) Il est clair que pour pouvoir employer Mg O 50 à cet effet, la réaction terminée on filtre et on fait cristalliser. Beaucoup préfèrent de partir de la à l'état de lait, on y fait passer un courant d'H S, puis on ajoute à la dissolution filtrée de H S de l'Mnl qui forme avec H S de bon S des flocons à partir de fer. Il se forme en cette forme via une quantité de sulfate ammoniaque proportionnelle aux quantités de Fe O 50 et Cu O 50 qui se trouvaient primitivement dans la dissolution, ce

Dolomie

SO^3CaO — ou chauffée
— MgO
— Fe^2O^3

SO^3CaO } + HO ipeu
$MgOSO^3$ } SO^3CaO insol
SO^3MgO sol
$SO^2 + O + Fe^2O^3$ coloration

Schistes magnésifères

$SiO^3 MgO$
C
$S^x S Fe$
$S^x S Cu$

SiO^3
SO^3MgO
$SO^3Fe^2O^3$ } ou chauffée
SO^3CuO

$SO^3MgO + HO$
CuO
FeO

Insoluble.

$$\left.\begin{array}{l} SO^3NaO \\ \text{—}\ KO \\ \text{—}\ MgO \end{array}\right\} + BaOHO = \begin{array}{l} SO^3BaO \\ BO^3BaO \\ SO^2BaO \\ BaO.HO \\ \hline KO + NaO + BaOHO + CO^2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CO^2BaO \text{ insol} \\ \hline CO^2KO \\ CO^2NaO \end{array}$$

Chaux $\quad \begin{array}{l} SO^3MgO \\ SO^3CaO \end{array} + \overline{O} = \underline{\overline{O}\,CaO}$

qui constitue une impureté utile pour le sulfate de magnésie.

Le plus souvent on pousse la calcination assez loin pour décomposer les sulfates de fer et de cuivre qui se sont formés au commencement de la calcination. $FeO.SO^3$ forme du Fe^2O^3 avec dégagement de SO^2 et de SO^3 plus ou moins en fonte, les $CuO.SO^3$ se décomposent également en SO^3 et en CuO. Il suffit ensuite de reprendre par l'eau et de faire cristalliser le $MgO.SO^3$ seul non altéré.

Impuretés du $MgO.SO^3$.

1. Il peut renfermer du sulfate de soude et différents sels magnésiens.

2. Celui préparé à l'aide des schistes magnésifères ou marne de la dolomie peut être souillé par du $FeO.SO^3$.

2. Pour reconnaître la présence du $NaO.SO^3$, il suffit de traiter par $BaCl$ HO formation de $BaO.SO^3$ et précipitation de $MgCl$ HO, il n'y a donc que $NaCl$ HO qui reste dans la solution filtrée avec l'excès de $BaCl$ HO, ce dernier est gênant par une consommation de BaO, et $NaCl$ HO devient NaO. On filtre et la solution filtrée est neutre aux papiers réactifs et ne donne aucun résidu par évaporation, si le $MgO.SO^3$ était pur de $NaO.SO^3$. Dans le cas contraire le liquide filtré aura une réaction alcaline due au CO^2 NaO dans la présence est facile à constater.

3. Pour reconnaître la présence du fer on fait bouillir le $MgO.SO^3$ suspendu avec du MgO HO qui précipite bientôt le fer $FeO.SO^3$ à l'état de FeO HO ne laissant pas à passer à l'état de Fe^2O^3 HO.

Caractères des Sels Magnésiques.

1. Pas de coloration verte ou bleue par le sulfure ammonique si la liqueur a été préalablement saturée par H_2S (absence de sels de cuivre de fer)

2. pas de réaction avec H_2S

3 Carbonates alcalins. Précipité $MgO.CO_2$ plus ou moins basique et de composition plus ou moins variable suivant que la réaction a été faite à froid ou à l'ébullition, dans ce dernier cas $4(MgO.CO_2)$ de formation d'un hydrocarbonate $3[MgO.CO_2.MgO.H_2O]$. Quoiqu'il en soit, ce précipité est toujours volumineux. Il H_2S qui s'est formé agissant par sa tension à la solution empêche la précipitation par le carbonate alcalin.

4 Carbonate ammonique. Pas de précipité. Mais si le sel de magnésie ou le réactif sont tout deux en solution très concentrée, il se forme au bout d'un temps assez long un dépôt de carbonate double de magnésie et d'ammoniaque en petite dans une quantité d'eau relativement très faible.

Rose a mis à profit cette réaction comme pouvant servir à doser la magnésie dans un mélange de sels de magnésie et de potasse. En effet si l'on traite la solution aussi concentrée que possible par du $CO_2(NH_4)$ qui précipite le sel de magnésie à l'état de carbonate double, seulement comme ce sel retient une quantité plus ou moins considérable de sels de potasse, qui ne se lave que par des lavages prolongés, lavages qui amènent nécessairement la décomposition d'une certaine quantité de carbonate double, on ne voit pas pourquoi cette réaction serait préférée à bien d'autres plus nettes et

Ypfuir avec NaS ou ce ypfuir avec
$\bar{A}$ MgO ou $\bar{A}$ CaO

$$\bar{A}\,MgO + \left.\begin{matrix} NaS \\ HO \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} \bar{A}\,NaO + NaSH \\ MgO.HO \end{matrix}$$
HO

$$\bar{A}\,CaO + \left.\begin{matrix} NaS \\ HO \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} \bar{A}.CaO + NaSH \\ CaO.HO \end{matrix}$$

La MgO en présence d'eb ammoniacale rien. Mais si la liqueur est bouillie
$(\bar{A}mO)$ = ypfuir.

$$\left.\begin{matrix} Cl\,Mg \\ HO \end{matrix}\right. + \bar{A}mO.$$

$$\left.\begin{matrix} Cl\,Mg \\ Cl\,Am \end{matrix}\right\} \bar{A}mO$$

Le Bicarbonate + Mg. SO^3 = rien

plus caractéristiques.

5. L'hydrate de baryte jouit de magnétisme et l'exerce à l'état de $HO.BaO$.

6. L'ammoniaque ne jouit pas du pouvoir de magnétisme que quand elle est en solution neutre, encore dans ce cas ne donne-t-elle pas un produit pour abandonner de $HO.AzH^3$ offrant si la liqueur est acide, AzH^4 commence à exister avant pour former un sel ammoniacal qui magnétise la réaction par suite de production d'un sel double ammoniaco-magnésien.

7. La potasse caustique jouit de magnétisme à l'état de $KO.HO$ et doit dans AzH^4Cl. Elle peut que même dans la présence de AzH^3 la réaction soit magnétique en arrêtant par la présence d'un carbonate alcalin.

8. Pas de jouit avec le bichromate de potasse, ni pour l'acide hydrofluosilicique.

9. L'acide oxalique ne jouit pas du pouvoir de magnétisme, comme si on le chauffe avec $KO.HO$ il se dégage CO^2. Il agit avec mais beaucoup de l'acide oxalique dans la solution magnésienne on y ajoute ensuite de l'ammoniaque en grand excès, la potasse n'y détermine pas dans le jouit de $KO.HO$ par suite de la formation d'une double d'ammoniaque et de magnésie indécomposable par AzH^3 et $KO.HO$.

Chauffés au chalumeau avec le nitrate de cobalt, les sels de magnésie donnent une coloration bleue, mais cette réaction est peu pratique et d'ailleurs assez peu nette.

Elle est jouit par le Phosphate de Soude

PO^5.2NaO.HO. Sel dans Ac Al

Réactions qui peuvent expliquer la formation du sulfate de magnésie et de la dolomie dans la nature.

1. Si on détermine du carbonate de magnésie naturel dans une eau minérale, si on le fait traverser lentement par une solution d'acide de $CaO.SO^3$, pendant un temps assez long, on ne tarde pas à constater dans le liquide résultant la présence de SO^3MgO. $CO^2MgO + SO^3CaO = SO^3MgO + CO^2CaO$.

2. Quand on chauffe du SO^3MgO en présence du CO^2CaO dans un tube scellé à la lampe, à la temp. d'un bain d'huile, la réaction ne tarde pas à s'établir entre les 2 sels, formation de CO^2MgO qui reste combiné à la CO^2CaO (non décomposé) (dolomie, carbonate double de chaux et magnésie) et de SO^3CaO.

$2\,CO^2CaO + SO^3MgO = CO^2MgO.CO^2CaO + SO^3CaO$.

Préparation du Magnésium.

On décompose le chlorure de magnésium anhydre par un mélange de fluorure de calcium et de chlorure de sodium renfermant une certaine quantité de sodium métallique. On chauffe le mélange dans un creuset, Na se substitue à la moitié de Mg dans $MgCl_2$ avec formation de Mg métallique et de $NaCl$, qui avec le mélange de $CaCl_2$ et de $NaCl$ fondu se sépare le métal résultant à faire réaction de la chaleur sur Na et $MgCl_2$ et à favoriser l'agglomération des globules de magnésium. Ce métal se prépare aujourd'hui en assez grande quantité, il est employé comme combustible, il brûle avec une flamme blanche d'une pureté parfaite

Cl Ba
Cl Sr
Cl Ca + CO^2 + NO^5 + Alcool

Cl Sr
Cl Ca
Cl Mg } CO^2 + O — MgO sol / sol / sol

Cl Ba
Cl Sr
Cl Ca
Cl Mg } CO^2 + O MgO sol

Si il y a tartrate il O et faut calciner
précédemment

CO^2 BaO
— Sr + HCl Lire a 3
— Ca
— MgO

SO^3 BaO
— CaO } CO^2 + O = SO^3 BaO
— SrO CO^2 CaO
CO^2 SrO
SO^3 CaO
SO^3 SrO

1) $\left.\begin{matrix} BaCl \\ ClSr \end{matrix}\right\} + HflSiO^3 = \dfrac{BaO.flSiO^3 \text{ insol}}{ClSr + HCl + HflSiO^3 + 1000^{\circ}} = HCl + Hfl + SiO^3 + SrCl$ insol

2) $\left.\begin{matrix} BaCl \\ SrCl \end{matrix}\right\} + 2Cr^2O^3KO = \dfrac{2BaO.CrO^3 \text{ insol}}{SrCl}$

3) $\left.\begin{matrix} BaO.SO^3 \\ SrO.SO^3 \end{matrix}\right\} + CO^2AmO = \dfrac{CO^2SrO + BaO.SO^3}{SO^3SrO}\Big\} + HCl = \dfrac{BaO.SO^3 + SrCl}{SrO.SO^3}$

et dans des lanternes portatives. On emploie pour faire des expériences photographiques la nuit on se sert à cet effet de fils de magnésium d'un diamètre plus ou moins considérable passant entre deux cylindres et dans un instrument nommé lampe à Magnésium et Bancroft a adapté une petite invention au foyer d'un miroir, un mouvement d'horlogerie fait marcher les deux cylindres en sens inverse et détermine alors un mouvement de progression du fil de magnésium disposé de telle sorte que la partie incandescente du fil se trouve toujours au foyer du miroir.

Séparation des bases de ce groupe. Ba. Sr. Ca. Mg.

Baryte (Laide hydrosulfurique précipite Baryte à l'état de sulfure de baryte (C.S.) insoluble. On filtre rapidement pour que l'air n'ait pas le temps de modifier la réaction inverse en attaquant le sulfure de baryte. La solution renfermera du S.H, du H²S en excès et du réactif employé, on est alors obligé pour éliminer la précipitation complète de baryum, on évapore la solution dans une capsule de platine, pour chasser H²S et l'excès de S.H. le résidu repris par l'eau nitrique à 10 dans laquelle la présence de la strontiane par la coloration rouge que elle donne à la flamme de l'alcool.

2. On pourrait traiter le mélange de Baryte et Sr par du bichromate de potasse qui précipitait le Baryte et laissait rien avec Sr, mais cette séparation n'est pas la plus sûre.

3. On peut transformer les chlorures en sulfates, faire bouillir pendant

longtemps le gaz acide du CO^2 Am O qui distille en partie. $SiO.SO^3$ et transforme l'autre en CO^2SiO, tandis que $BaO.SO^3$ ne subira aucun changement. Reprenant le gaz par un acide, $BaO.SO^3$ et $SiO.SO^3$ non attaqués seront insolubles, CO^2SiO au contraire se dissoudra et donnera une solution de silicate facile à caractériser.

BaCl } On sépare le BaCl à l'état de fluosilicate et CaCl par
CaCl } à la filtration

BaCl } SO^3HO sépare la baryte à l'état de SO^3BaO, le carbonate ammonique
MgCl } pourra aussi servir à séparer la baryte à l'état de $BaO.CO^2$ ou le $MgO.CO^2$ qui se forme d'abord se redissout dans un excès de réactif, pour former un carbonate double soluble.

SiCl } On la transforme en nitrates, et le mélange dissout à froid
CaCl } est repris par l'alcool qui dissout le $CaO.NO^5$ et ne dissout pas trace de $SiO.NO^5$.

SiCl } Ici encore le CO^2 Am O sépare le SiCl à l'état de $SiO.CO^2$, la magnésie
MgCl } reste en dissolution à l'état de carbonate double.

Quand on a à faire à du sulfate double de magnésie et de chaux, on le traite par de l'alcool faible, décomposition du sulfate double en SO^3CaO insoluble et en SO^3MgO soluble dans l'alcool affaibli.

CaO.NO^5 } L'alcool dissout NO^5CaO, ne dissout pas trace de
MgO.NO^5 } nitrate de magnésie.

CaCl } On pourra employer ou le carbonate ou l'oxalate ammonique
MgCl } pour séparer la chaux à l'état d'oxalate ou de carbonate, la magnésie

$$\left.\begin{matrix} BaCl \\ CaCl \end{matrix}\right\} + 2(Fl^3Si)H^3Fl^3 = \frac{BaO.Fl^3Si : H^3Fl^3}{CaCl}$$

1/ $\left.\begin{matrix} BaCl \\ MgCl \end{matrix}\right\} + SO^3 = \frac{BaO.SO^3}{MgCl}$ $\left.\begin{matrix} 2/ BaCl \\ MgCl \end{matrix}\right\} + H^2O\,CO^2 = \frac{BaO.CO^2}{MgCl}$

$\left.\begin{matrix} SrCl \\ CaCl \end{matrix}\right\} + NO^5 = \left.\begin{matrix} NO^5.SrO \\ NO^5.CaO \end{matrix}\right\} + \text{alcool} \frac{NO^5.SrO}{NO^5.CaO \text{ sol.}}$

à sec

$\left.\begin{matrix} SrCl \\ MgCl \end{matrix}\right\} + CO^2.H^2O = \frac{SrO.CO^2}{MgO.CO^2.H^2O.CO^2}$

1/ $\left.\begin{matrix} CaO.SO^3 \\ MgO.SO^3 \end{matrix}\right\} + \text{alcool} = \frac{SO^3.CaO}{MgO.SO^3}$ | 2/ $\left.\begin{matrix} CaCl \\ MgCl \end{matrix}\right\} + \bar{O}.H^2O \left\{ \frac{CaO.\bar{O}}{MgO.\bar{O}} \right.$

~~CaCl~~
~~MgCl~~

2/ $\left.\begin{matrix} CaCl \\ MgCl \end{matrix}\right\} + CO^2.H^2O = \frac{CaO.CO^2}{H^2O.CO^2.MgO.CO^2}$

316

1/ $\left.\begin{array}{l} BaCl \\ SrCl \\ CaCl \end{array}\right\} \begin{array}{l} + NO^3 \\ + \text{ère} \end{array} \Big\} + \text{alcool} = \dfrac{\left.\begin{array}{l} BaO.NO^5 \\ SrO.NO^5 \end{array}\right\}}{CaO.NO^5 \text{ sol}}$

2/ $\left.\begin{array}{l} BaCl \\ SrCl \\ CaCl \end{array}\right\} \text{alcool} = \dfrac{\begin{array}{l} BaCl \\ CaCl \text{ insol} \end{array}}{SrCl \text{ sol}}$

$\left.\begin{array}{l} BaO.NO^5 \\ SrO.NO^5 \\ MgO.NO^5 \end{array}\right\} CO^2.H^2O = \dfrac{\begin{array}{l} BaO\,CO^2 \\ SrO.CO^2 \end{array}}{CO^2.H^2O\ CO^2MgO}$

$\left.\begin{array}{l} CaCl \\ SrCl \\ MgCl \end{array}\right\} \text{alcool} = \dfrac{\left.\begin{array}{l} CaCl \\ MgCl \end{array}\right\}}{SrCl}$

forme dans l'une et l'autre cas le sel soluble (soluble).

BaCl. SrCl CaCl — On décompose le mélange des chlorures par NO^5Ag pour les transformer en nitrates, on évapore à sec, on reprend par l'alcool qui dissout NO^5Ca et laisse les 2 autres. Si l'on a chlorures on pourrait employer l'alcool pour opérer leur séparation, l'alcool dissoudrait $SrCl$ et ne dissoudrait les 2 autres mais la séparation est moins nette que pour les nitrates.

NO^5Ba NO^5Sr — On traite à froid la solution par du CO^2Am. Il se $BaCO^3$ et $SrCO^3$. La filtre et il reste une solution de CO^2Am (CO^2Mg) qui est

NO^5Mg — facile à décomposer par ébullition en CO^2Am et en CO^2Mg.

CaCl SrCl MgCl — On peut traiter le mélange ~~par ébullition en CO^2Am~~ des chlorures par l'alcool qui ne dissout que $SrCl$, mais comme on n'obtient qu'une séparation incomplète il vaut mieux transformer les chlorures en nitrates, puis traiter par l'alcool qui ne dissoudra que le NO^5Sr et laissera les 2 autres.

Troisième Groupe.

Ce sont les sels à base d'alumine, de glucine, d'oxyde chromique et d'urane.
Ces sels ont pour caractères généraux : la non précipitation par H^2S ; la précipitation par Az^4H^4S à l'état d'hydrates d'oxyde ; les oxydes de ce groupe ne sont pas réductibles dans ces conditions.

Exemple pour ce. $\left.\begin{matrix} Al^2O^3 \\ 3SO^3 \end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix} Az^4H^4S \\ H^2O^2 \end{matrix}\right\}\right) = \begin{matrix} Al^2O^3.3HO + HS \\ +3(SO^3Az^4H^4) \end{matrix}$

HS imprégnant pour sulfure Al^2O^3 se dégage.

Il en est de même pour le sulfate ferreux, p. ex. HS dans ce cas ne se dégage pas, mais il précipite FeS ou le trisulfure se forment en FeS

$$FeO.SO^3 + Az^4H^4S = Az^4H^4.SO^3 + FeS$$

Des Sels d'Alumine.

L'alumine existe dans la nature 1°. à l'état de silicate double dans une foule de roches. 2. à l'état de sulfates alumino-ferreux, combinés à des oxydes ou sulfure de fer, rarement de cuivre. 3. à l'état de silicate d'alumine dans l'argile. 4. dans l'alun de roche ou alun naturel.

a. L'alun de plume ou de roche est une combinaison de sulfate basique d'alumine et de SO^3HO ; mais si la calination, il perd les 2/3 de son alumine, y existant à l'état de sel double. Cette alumine se déshydrate par calcination et devient insoluble dans l'eau, mais devient soluble le produit calciné par l'eau, elle ne dissout rien que du sulfate neutre d'alumine et de potasse, sulfate double qui existe à l'état hydraté avec 24 HO $\left.\begin{matrix} SO^3 \\ Al^2O^3 \\ K \end{matrix}\right\} + 24HO$

Quant à l'alun qui existe naturellement dans l'alun de roche ou alun

1) $SO^3\,Al^2O^3\,SO^3KO$ Alunite qu'on calcine 24 j.
et qu'on arrose et on a :

$3SO^3\,Al^2O^3\,SO^3KO$.

2) Dû à Chaptal et nommé Sélénite alumineux

$SiO^3\,Al^2O^3$ } + SO^3HO à 52° ~~pui~~ HO pendant
Al^2O^3 } 30 à 4 j. des mois

et peu à peu on a $3SO^3\,Al^2O^3 + nSO^3$

3) Silicate d'alumine + Sulfate de fer, CuS
$SO^3\,Al^2O^3$ } en fait cristallisé
$SO^3\,FeO$ } et $Fe^2O^3\,3SO^3n$
$SiO^3\,Al^2O^3$ } O = CO^2 dispose d'abord
SFe } 6 à 7 mois SiO^3 et si on ajoute
C } du SO^3KO comme tout
l'alun se dépose. (Bouneville)

cubique, il n'est pas une démonstration de l'alun ordinaire, car la pour formule ($SO^3.Al^2O^3.SO^3.HO$) et non ($3SO^3.Al^2O^3.SO^3.HO$). Par calcination comme nous le disons tout à l'heure il devient $3(SO^3.Al^2O^3.SO^3.HO) = 2(HO.SO^3)$ qui sortent de la combinaison + $2Al^2O^3$ (alumine anhydre insoluble) + $3 \times SO^3.Al^2O^3.SO^3.HO$ alun ordinaire.

6. Argile servant à la préparation des sels d'alumine. Le pain d'Argile consiste à partir de l'argile blanche de Francfort, argile pour porcelaine, on la maintient fondue pendant plusieurs heures à une temp. de 300° avec la dépense, cette opération a pour but de détruire les matières organiques, la pénétration du feu qui en résulte amène à une perte de diviabilité particulière dans les acides. On la pulvérise ensuite et on l'humecte avec du SO^3HO à 66°. On maintient la masse à une temp. de 50° environ les uns, de 70 ou même 100 environ les autres, décomposition du $3(SO^3)Al^2O^3$ on reprend par l'eau qui dissout le sulfate d'alumine et laisse de côté et la presque totalité de fer. On décante la dissolution et on la débarrasse des dernières traces de fer qui en reste par le cyanure jaune (après avoir par des essais préliminaires déterminé la proportion de cyanure jaune nécessaire pour précipiter tout le fer d'un volume donné de la solution). On filtre pour séparer le bleu de Prusse, on décante la masse surnageante jusqu'à ce qu'on ait un acide des plaques de plomb. Le produit ainsi obtenu $Al^2O^3.3SO^3$ est utilisé lequel dans les acides est à la préparation de l'hydrate d'alumine employé comme principal mordant de l'alumine.

c. à Bouxwiller on se sert des schistes alumineux qu'on extrait à 1.50 m de haut, sous forme de longues pyramides triangulaires, sous l'influence de l'oxygène de l'air il s'établit une combustion lente ayant pour résultat la transformation en sulfates des sulfures de fer et de cuivre. Le cuivre de couleur contenu dans les pyrites passe à l'état de SO^3CuO qui agit ensuite sur le silicate d'alumine formé de $Al^2O^3 3SiO^3$ avec élimination de SiO^3. Les schistes de Bouxwiller renferment peu de cuivre, aussi le produit de l'oxydation est presque uniquement composé de $3SO^3Al^2O^3$ et SO^3FeO. La combinaison lente étant terminée, on épuise les pyrites par l'eau qui dissout les sulfates et on décante la solution. $FeO.SO^3$ cristallise et $Al^2O^3 3SO^3$ reste dans les eaux mères. Les eaux mères contiennent encore du sulfate de fer, on les évapore et on les soumet ensuite à une ébullition prolongée. $FeO.SO^3$ se transforme en sous sulfate ferrique insoluble. On filtre et la solution pure de fer est traitée par du $KO.SO^3$ ou du $AmO.SO^3$. À la dissolution d'$Al^2O^3 3SO^3$ est suffisamment concentrée, on ne tarde pas à voir paraître une cristallisation d'alun en forme qu'on laisse à l'air. Si la solution primitive renferme peu de $FeO.SO^3$ on commence par faire le dépôt de la liqueur c-à-d à y ajouter $Al^2O^3 3SO^3$ à l'état d'alun ou bien du sulfate d'alumine, après réparation suffisante. La cristallisation d'alun en forme qu'on obtient ainsi est lavée à l'eau froide qui enlève le SO^3FeO qui pourrait être intercalé entre les cristaux d'alun. On dissout ensuite les eaux mères pour faire cristalliser le $FeO.SO^3$.

Si enfin l'on ne veut pas se faire cristalliser le sulfate on peut employer

SO^3HO par HCl pour le bioxalage de la solution de $3SO^3Al^2O^3$. Il y a donc recaudité de composition entre $KO.SO^3$ et HCl, formation de KCl très soluble et de $HO.SO^3$ qui à son tour réagit sur le sulfate d'alumine et le transforme en alun. Cependant comme HCl ne peut pas directement transformer le sulfate d'alumine en alun, donc si tout le $KO.SO^3$ transformé en KCl il y aura plus production de $HO.SO^3$ et partant, plus d'alun de formé. Il faut donc ne pas employer de SO^3HO en quantité suffisante pour transformer HCl en $HO.SO^3$ et ne n'est que ce dernier qui se combinera avec sulfate d'alumine pour former de l'alun ordinaire.

Pour passer de l'alun ordinaire à l'alun cubique, il suffit de dissoudre le 1er dans l'eau à 40° ou 50°, d'ajouter du CO^2HO jusqu'à ce que le petit reste de sa dissoudre, on détermine ainsi une double décomposition d'hydrate d'alumine dans l'alun ordinaire et la formation de l'alun cubique. $3SO^3Al^2O^3.SO^3HO + HOCO^2 = SO^3Al^2O^3.SO^3HO + 2SO^3HO + 2CO^2$ que l'on fait cristalliser après filtration à la liqueur.

La formation d'alun est un caractère commun au sulfate de potasse et au sulfate d'alumine et constitue une réaction qui n'est pas à négliger. Quand on veut déterminer la présence de $3SO^3Al^2O^3$ en alun, il suffit de mélanger la solution concentrée et chaude avec une solution équivalente de SO^3HO ou de SO^3K^2O. Par refroidissement de la liqueur, la cristallisation d'alun ne tarde pas à se produire. Seulement dans le cas de l'alun de potasse, il faut bien distinguer la liqueur, ce qui facilite beaucoup la cristallisation de l'alun.

Préparation de l'Aluminium.

Depuis 1854 l'alumine sert à préparer l'aluminium métal dont on fait une grande usage en bijouterie.

On part de l'alun ammoniacal que l'on décompose à une très haute.

Il y a d'abord dédoublement du sel double, volatilisation du sulfate d'Am, le sulfate d'alumine qui reste est lui-même décomposé à une temp.e plus haute, degagé du SO^3 et de SO^3 anhydre, il reste enfin de l'alumine anhydre.

Mais ce procédé de préparation d'Al^2O^3 est très coûteux, on a proposé ensuite d'après l'alumine de Bohême à l'état d'hydrate au moyen de CO^2 Nat.

$$\left.\begin{array}{l} 3SO^3Al^2O^3.SO^3HO \\ 3(CO^2NaO)+3HO \end{array}\right\} = 3(SO^3NaO)+SO^3KO + 3CO^2 + Al^2O^3.3HO.$$

Le plus souvent on extrait dans cette préparation un minéral connu sous le nom de Cryolithe, fluorure double d'aluminium et de sodium ($Al^2F^3.3NaF$) que l'on décompose à une haute temp.e par de la chaux vive.

1. $Al^2F^3.3(NaF)+3(CaO.HO) = Al^2O^3.3HO + 3(NaF+CaF)$

2. $3NaF+3CaO.HO = 3(NaO.HO)+3CaF$ et enfin

3. $3(NaO.HO)+Al^2O^3.3HO = 3NaO.Al^2O^3+6HO$.

Le résidu final de cette réaction sera donc de l'aluminate de soude soluble et du fluorure de calcium insoluble. On lessive par l'eau qui dissout l'aluminate alcalin, on décompose cette solution par un sel ammoniacal quelconque, le gaz ammoniaque formation d'un sel double et précipité d'hydrate d'alumine qui est recueilli avec soin et décomposé:

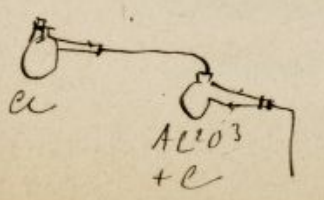
$$Al^2O^3.3NaO+3AzH^4Cl+3HO = Al^2O^3.3HO+3NaCl+3AzH^4O.$$

L'alumine ainsi obtenue par l'une ou l'autre procédé est mélangée de charbon

1) A Tarascon il y a de cet aluminate naturel $Al^2O^3 NaO$ mais il y a du fer.

2) Argile + SO^3 = $3\,SO^3 Al^2O^3$ + Cy j. Cl Na } mais il n'y a pas de résidu d'Al.

Avec l'Aluminium on fait $Al^2O^3 Cl$



$(Al^2O^3 + C + Cl\,Na) + Cl^3$

$= Al^2Cl^3 + NaCl$ on y projette Na ; ony met 1 fondant chlorure

328

et chauffé au rouge dans un tube en porcelaine que l'on fait traverser par un courant de Cl. A cette temp.re et dans ces conditions le chlorure d'aluminium qui se forme se volatilise et dès NH^3 avec dégag.t de CO^2 et de CO. Le charbon agissant comme réducteur de la alumine et le Cl comme chlorant, on a l'aluminium à mesure que se produit, la décomposition du $AlCl^3$ est donc rendue possible par son affinité. Le $AlCl^3$ ainsi obtenu est décomposé par le sodium en présence d'un mélange de $CaCl$ et de $NaCl$ bouillant comme fondant. On procède autrement dans les opérations industrielles en grand. On chauffe dans une cornue un mélange de $AlCl^3$, de $NaCl$ et de C et pour la distillation un chlorure double de sodium et d'aluminium qui se décompose par le sodium dans le procédé sous ad hoc. Le métal ainsi obtenu se dissout facilement dans KH. $NaOH$ ne le dissout qu'à une temp.re élevée en dégageant de NH^3. SO^4H^2 l'attaque à froid avec dégag.t d'H.

Les alcalis caustiques et carbonatés en dissolvent les attaquent par l'aluminium, mais en solution très étendue ils le dissolvent à froid avec précipitation de l'alumine de calcination. Ce métal s'allie au cuivre dans des proportions variables (bronzes 2. 3 bronzes 10% de Cu).

Caractères des sels d'Alumine.

Un sel d'alumine ou un alun que dissolvons avec KH^4S en pâte blanc gélatineuse. Une calcination verte ou violette venait un indice de la présence des sels de fer ou de cuivre.

Les carbonates alcalins en précipitent l'alumine à l'état d'hydrate avec dégagement de CO^2. Le précipité ne se forme que lentement. Il en est de même de $CO^2 Am O$.

$KO.HO$ Dépose l'hydrate d'alumine soluble dans un excès de réactif. La solution d'aluminate de potasse ne précipite pas par le sel ammoniacal quelconque, son composé Al^2O^3, NH^3O^3 mais en présence d'ammoniaque libre qui précipite l'hydrate d'alumine.

$AgNO^5$. Précipité insoluble dans un excès de réactif.

Le chromate neutre de Potasse donne un léger précipité.

Le bichromate ne donne rien.

Le chlorure d'aluminium mis à bouillir avec $3 BaO$ en présence de beaucoup de dissolvant, formation de BaO, dégagement HCO^2 et précipitation d'hydrate d'alumine. $3(CO^2 BaO) + Al^2Cl^3 + 3HO = 3CO^2 + Ba^3Cl^3 + Al^2O^3, 3HO$.

L'acide arsénique libre ou saturé ne donne pas de précipité.

Le phosphate sodique donne un précipité abondant de phosphate d'alumine soluble en totalité dans $HO.HCl$.

Les sels d'alumine additionnés de nitrate de cobalt et chauffés sur du charbon à la flamme extérieure du chalumeau donnent une masse bleuâtre de couleur caractéristique (Bleu de Thénard).

Cette réaction des sels d'alumine donne un caractère distinctif de plus avec les sels de zinc qui donnent une perle verte avec les sels de Mg qui en donnent une rose. ~~et des~~ ~~xxxxxxx~~ ~~xxxx~~

Al^2O^3, sesq. de KO précipité par Am Cl

$\left.\begin{matrix} Al^2O^3, 3\,KO \\ 3\,Cl\,Am \end{matrix}\right\} = Am\,O + Al^2O^3$, sesq. de Am O

↓

Emploi de dissolvants

1 p. $SiO^3 . Gl^2O^3 Al^2O^3$
4 p. $(NaO.CO^2 + KO.CO^2)$ } calciné fort, on prend = $SiO^3 NaO$, $SiO^3 KO$ + Gl^2O^3 NaO ou KO + AlO^3 KO ou NaO + CO^2

et on ajoute HCl =

$KCl + 3Gl^2O^3$ } + Al^2O^3 } $SiO^3 3HO$ on ajoute HO et on chauffe alors SiO^3 ↓

Cl^2H^3 Cl^2H^3

pour CO^2 Am O = $Al^2O^3 CO^2$ pour dissoudre en excès ami $Gl^2O^3 CO^2$ dissous qui filtré, bouilli ~~dissous~~ = dépôt de glucine

De la Glucine.

La glucine existe dans la nature : 1°. à l'état d'émeraude et d'aimagos silicate double d'alumine et de glucine, renfermant 13 à 15% de glucine. Ce minerai est insoluble dans tous les acides, pour en retirer la glucine, on le fait fondre avec un mélange de 100 KO et 100 NaO dans un grand creuset de minerai. On chauffe pendant 2 heures l'émeraude réduite en poudre fine et mêlée intimement aux carbonates alcalins. On obtient un verre qui est 100, formation de silicates à la base d'alumine et de glucine de KO et de NaO. On commence par séparer la silice en traitant le produit de la calcination par HCl, on obtient ainsi des chlorures alcalins et SiO³ hydraté à l'état gélatineux, on évapore à sec tout à fait et on calcine assez fortement pour déshydrater la silice, j'ai dit que l'action de HCl sur les aluminates et glucinates alcalins ne s'effectue que par la chaleur, il y a donc le 1er mouvement exposition d'alumine et de glucine hydratées, sur lesquelles HCl agissant plus tard, formera AlCl³ et GlCl². Lorsque l'on a fait la calcination on enlève les chlorures d'aluminium, de glucinium de potassium et de sodium en reprenant par l'eau qui les dissout tout en laissant la silice. La solution filtrée est portée à 100 ml, dont 100 cc ont donné 3 hydrates d'alumine et de glucine. On filtre et on lave le ppté, on le met ensuite à digérer avec un grand excès de KO qui redissout le GlO³ 3HO en filtre de nouveau pour séparer AlO³, 3HO mis dans KO et on fait bouillir la solution ammoniacale de glucine à 100° elle se ppte.

2. On peut aussi attaquer l'émeraude et l'aimagos pulvérisé 100 HO en présence

du $CaCl^2$. Toutes les bases passent à l'état de sulfates, la silice se dégage à l'état de $SiCl^3$ volatil.

$Al^2O^3SiO^3 + 3CaCl + 3SO^3HO = 3CaSO^3 + 3HCl = Al^2O^3HO^3 + 3CaSO^3 + SiCl^3$

Il y a donc d'abord précipitation d'alumine hydratée, parce que il se dissout dans un excès de SO^3HO pour former du sulfate d'alumine. De même pour le silicate de glucine. On obtient donc en fin de compte un mélange de $CaSO^3$ bien cuit et de sulfates de chaux, d'alumine et de glucine.

On reprend par l'eau le produit de la réaction, les sulfates d'alumine et de glucine entrent en dissolution accompagnés d'une peu de $CaO.SO^3$.

La dissolution est traitée par du $KOHO$ en excès, formation de SO^3KO. L'aluminate et le glucinate de potasse $Al^2O^3SO^3 + 4KO.HO = 3KOSO^3 + Al^2O^3KO$.

De même pour le sulfate de glucine. On fait bouillir ensuite la solution, l'aluminate de potasse résiste à une temp. de 100°. Le glucinate se décompose avec précipitation d'hydrate de glucine, on sépare ensuite par filtration.

Caractères des sels de glucine.

Ces dissolutions donnent avec AmS un précipité blanc soluble dans $KO.HO$, $KO.CO^2$, et $NaO.CO^2$. $AmO.CO^2$ et $HO.HO$ donnent un précipité soluble dans un excès de réactif. Voici d'ailleurs les réactions qui différencient la glucine et l'alumine.

1. Avec $AmO.CO^2$ les sels de glucine donnent un précipité soluble dans un excès de réactif; les sels d'alumine au contraire un précipité insoluble.
2. Avec $KO.HO$ les sels d'alumine donnent un précipité d'hydrate de potasse soluble dans un excès de réactif et $Al^2O^3.HO$ ainsi formé résiste à une temp. de 100°, tandis que le GlO^3HO qui se forme dans les mêmes conditions.

336

se trouvent à l'ébullition et laisse déposer la glucine.

D'après des recherches de Berlin, l'émeraude et l'émeraude jaunâtre sont regardées comme appartenant sous la théorie d'un chimiste allemand M. Wolff, sous le rapport de la composition atomique de la silice et à la manière de classer différentes silicates doubles existant dans la nature.

Partant de l'hypothèse de la silice gélatineuse donnée pour formule $a\,\frac{Si^{IV}}{H^{12}}\}O^{8}$. Si nous en retranchons 2 HO, nous aurons un 1er anhydride $\frac{Si^{IV}}{H^{10}}\}O^{6}$ dont il est anhydride que se rattachera le précédent $\frac{Si^{IV}}{Mg^{III}}\}O^{6}$.

Doublons la formule a, nous aurons un polymère de la silice $3\,HO$ ayant pour formule $\frac{2\,Si^{IV}}{H^{6}}\}O^{16}$ ce qui engendrera différents anhydrides, 1°. $2\,\frac{Si^{IV}}{H^{6}}\}O^{14}$. 2. $2\,\frac{Si^{IV}}{H^{4}}\}O^{12}$; à ce groupe viendra se ranger une autre pierre qui est naturel le Dysyride, silicate double de chaux et de magnésie $\frac{2\,Si^{IV}}{Ca^{II}\,Mg^{II}}\}O^{12}$.

Un deuxième polymère de la silice a pour formule $\frac{3\,Si^{IV}}{H^{12}}\}O^{24}$ dont les anhydrides seront 1°. $\frac{3\,Si^{IV}}{H^{10}}\}O^{22}$ 2. $\frac{3\,Si^{IV}}{H^{8}}\}O^{20}$. A ce groupe se rattache un autre silicate de magnésie naturel ayant pour formule $\frac{2\,Si^{IV}\,3\,Si^{IV}}{2\,Mg^{II}\,H^{12}}\}O^{20}$.

Un 3e polymère dont quadruplé $\frac{4\,Si^{IV}}{H^{16}}\}O^{32}$ qui engendrera des anhydrides $\frac{4\,Si^{IV}}{H^{14}}\}O^{30}$ et $\frac{4\,Si^{IV}}{H^{12}}\}O^{28}$.

Dans ce groupe viendra se ranger le silicat d'alumine $\frac{4\,Si^{IV}}{6\,Al^{III}\,H^{2}}\}O^{28}$

Maintenant en prenant la formule (a) nous arriverons à un dernier polymère $\frac{6\,Si^{IV}}{H^{24}}\}O^{48}$ qui aura pour anhydrides correspondants.

$\frac{6\,Si^{IV}}{H^{12}}\}O^{44}$ et $\frac{6\,Si^{IV}}{H^{12}}\}O^{34}$ dans ce dernier groupe viendra se placer notre émeraude de Simapes qui aura pour formule $\frac{6\,Si^{IV}}{Al^{III}\,Al^{III}\,Gl^{III}\,H^{3}}\}O^{36}$

Chrôme

Le chrôme existe dans la nature à l'état de fer chrômé, combinaison de l'acide de chrôme avec l'oxide ferrique, véritable chromite ferrique plus ou moins pur. Dans le commerce on retire les composés chrômés du chromate de plomb par le procédé Vauquelin. Il faut d'abord en parler du fer chrômé minéral avec abondance à Frejus et que l'on exploite dans une assez grande échelle. Il y a deux procédés.

1. Procédé Vauquelin. Ce procédé consiste à calciner le fer chrômé avec du nitre, il y a oxydation du Cr^2O^3 qui devient CrO^3 et se combine avec KO pour former CrO^3KO, chromate de KO. Le chromate neutre de potasse étant peu SO^3KO se transforme en bichromate avec formation de SO^3KO. Cette transformation se fait parce que ce dernier est plus facile à purifier et peut être taillé plus facilement, et plus il a des applications plus étendues.

2. Procédé Merle qui consiste à calciner le mélange intime de la chaux dans un courant d'air. Cr^2O^3 passe à l'état de CrO^3 qui reste en combinaison avec la chaux à l'état de chromate de chaux plus ou moins soluble qu'on obtient par dissolution dans l'eau du produit de la calcination.

On peut aussi remplacer la chaux par un mélange de chaux et de MnO^2 qui agit comme oxydant et transforme Cr^2O^3 en CrO^3 en passant lui-même à l'état de MnO. Quant au CrO^3 on le retire à l'état de chromate de chaux ou de protoxide de manganèse.

M. Jaquelin propose de remplacer le MnO^2 par le nitre, car en employant MnO^2 on obtient toujours une quantité plus ou moins considérable de

340

manganate de chaux qui est vert. On mélange donc le fer chromé avec de la chaux et 1/10 de son poids de nitre qui agit comme oxydant et CrO^3 passera à l'état de $2CrO^3 NaO.CrO^3$. On reprend le produit de la calcination par l'eau qui dissout le chromate de chaux et le chromate de potasse en ajoutant la solution pour du $NaO.SO^3$ qui sépare $CrO^3 CaO$ à l'état de $SO^3 CaO$ et il reste plus en solution que du $CrO^3 NaO$. On filtre pour séparer le $SO^3 CaO$ et on transforme $CrO^3 NaO$ en bichromate en le traitant par $SO^3 HO$, formation de $SO^3 NaO$ et de bichromate. Le bichromate cristallise le premier. $SO^3 NaO$ reste dans la solution.

On peut aussi cela en plus avantageux, mélanger le fer chromé avec du $CO^2 CaO$ et du $CO^2 NaO$ et ne pas employer de nitre, par calcination on obtient du $CrO^3 CaO$ et du $CrO^3 NaO$. On traite la solution aqueuse du produit par $NaO.SO^3$, formation de $CaO.SO^3$ insoluble et de $CrO^3 NaO$, après filtration le dernier est transformé en bichromate sodique par addition de $SO^3 HO$ à la liqueur, ce dernier quoique plus soluble cristallise mieux bien que le bichromate potassique, vient de même avant $SO^3 NaO$ qui restera dans les eaux mères.

$$2(CrO^3 NaO) + SO^3 HO = 2CrO^3 NaO.HO + SO^3 NaO.$$

Pour déterminer la proportion de chrome contenue dans un échantillon de fer chromé on peut 1° traiter un poids connu du minerai par de bisulfate de potasse à une température élevée, il y a formation de sulfate ferrique, de sulfate de sesquioxyde de chrome et du $SO^3 KO$ neutre, le fer chromé renferme encore Fe^2O^3 et Al^2O^3 de la magnésie, de l'alumine qui passent aussi à l'état de sulfates. On prend pour base le produit de la calcination et on ajoute la solution pour du $CO^2 NaO$, il part à l'état de sesquioxyde de chrome

mélange de $Fe^2O^3.3HO$, de $MgO.HO$, de $CaO.HO$ et de $Al^2O^3.3HO$ provenant des impuretés. On détache le gâteau et on calcine dans de la nitre, ayant détruit le Cr^2O^3 qui passe à l'état de CrO^3 par voie de chromate de potasse. Après fusion du mélange on reprend par l'eau qui dissout le CrO^3KO dont la solution permet de doser le Cr contenu dans le sur-chrome, à l'état d'acide chromique.

2. On peut aussi traiter un poids connu de minerai pulvérisé par l'eau régale qui le dissout presqu'en entier, et transformant en chlorures dans la matière y contenue. On filtre la solution et on précipite dans les matières à l'état de carbonate ou d'hydrate par $KO.CO^2$. Puis le gâteau est calciné avec de la nitre comme ci-dessus.

Le chromate de potasse sert à préparer le $PbO.CrO^3$ employé en peinture à moudre les bois qui doivent être teints en couleur de paramme qui devient ainsi beaucoup plus vive et plus brillante.

Les composés chromiques et oxydes verts.

1. L'oxyde de chrome s'obtient très difficilement en traitant le chlorure chromeux par de la potasse dans l'eau dans une atmosphère bien bouchée, à l'abri du contact de la lumière et de l'air. Si la lumière le $CrO.HO$ ne tarde pas à s'oxyder et à passer à l'état d'hydrate d'oxyde intermédiaire $Cr^3O^4.HO$.

II. Le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3 s'obtient en réduisant l'acide chromique ou le bichromate de potasse par voie sèche.

a. 1 par le charbon $\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\Cr^2O^4\\K^2H^2\end{matrix}\right\}O^8 + C^3 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cr^2O^2\\Cr^2O^2\end{matrix}\right\}O^2 + CO^6 + HO^2$

2 par S. $\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\Cr^2O^4\\K^2H^2\end{matrix}\right\}O^8 + S^2 = \left.\begin{matrix}Cr^2O^2\\Cr^2O^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 + HO^2.$

3 par calcination du chromate de mercure rouge qui se transforme en oxyde chromique vert foncé et en mercure qui se volatilise.

344

b. par voie humide : 1. On fait passer un courant de HCl dans une solution de bichromate de potassium chaud. Le HCl seul réagit déjà sur le $2CrO^3KO$ pour le ramener à l'état de CrO^3 et le réduit en donnant de l'eau et du $CrCl^3$ et du KCl

$$\left.\begin{matrix} CrO^3KO \\ CrO^3KO \end{matrix}\right\} + 7HCl = CrO^3 + 7HO + KCl + CrCl^3$$

On active la réaction en plaçant le mélange dans un bain d'huile chauffé vers 150°.

2. On peut aussi diriger un courant de SO^2 dans une solution de chromate de potasse neutre. Il y a réduction et formation d'un sulfate de chrome et de potasse, alun de chrome : $2CrO^3KO + 4SO^2 = Cr^2O^3.3SO^3.KO.SO^3 + 2(KO.SO^3)$

Cet alun de chrome est ensuite traité par l'ammoniaque à l'état d'hydrate de Cr^2O^3.

III. L'acide chromeux CrO^2 s'obtient en traitant la solution d'un chromate

1. par un sel de Cr^2O^3. Il y a réduction partielle du bichromate et oxydation partielle du sel chromique, il en résulte la formation d'un chromate de sesquioxyde de chrome $CrO^3.Cr^2O^3$ qu'on avait pris. CrO^2.

$$2CrO^3KO.HO + Cr^2O^3.3SO^3 = CrO^3.Cr^2O^3 + CrO^3HO + 3(SO^3HO)$$

Le chromate de sesquioxyde de chrome se dépose sous forme de poudre brune.

2. CrO^2 s'obtient encore en traitant le bichromate de potasse par un agent réducteur, ainsi en faisant passer un courant d'H^2S dans une solution de bichromate de potasse on obtient un précipité brun de CrO^2.

IV. L'acide hypochromique CrO^3 s'obtient depuis Barreswil en

1° ajoutant à l'acide chromique à l'état de chromate neutre ou de bichromate pur de l'eau oxygénée. Il se commente après : après avoir introduit une certaine quantité de BaO^2 dans une solution

chromique si l'on ajoute à froid une certaine quantité de KI dissous. Par suite de la réaction du KI sur le CrO^3 il y a production d'eau oxygénée qui oxyde du CrO^3. Si l'on ajoute ensuite au mélange, abandonné à lui-même pendant quelque temps, de l'AzO^5 en excès fortement, on voit disparaître le CrO^3 et former une dissolution d'un beau bleu plus ou moins intense. La teinte hypochromique ne guère importante analytique, et est en effet un réactif très délicat qu'on emploie pour déceler les traces d'acide chromique.

Les combinaisons du chrome sont les suivantes.

1. Le chlorure violet Cr^2Cl^3 s'obtient en faisant arriver un courant de Cl sur le produit de la réduction de l'oxyde de chrome par le charbon. Il comprend l'une magnifique couleur violette, l'autre est cristallin et sans usage.

2. En réduisant le chlorure violet par un courant de H on obtient un chlorure bleu de $CrCl^2$.

Enfin le chlorure de chromyle ou oxychlorure de chrome s'obtient en faisant agir du SO^3HO et du $NaCl$ sur du bichromate de potasse, une liqueur claire, on chauffe un dégagement de vapeur jaune foncée d'acide chlorochromique.

$$2(CrO^3)NaHO + 2NaCl + 3(SO^3HO) = 2(CrO^2ClO) + 2(NaOSO^3) + HOSO^3 + 2HO.$$

La production du CrO^2Cl constitue un réaction caractéristique pour les chromates.

Le CrO^2Cl réduit très facilement l'alcool en produisant une coloration de vapeur suffisante pour déterminer une déflagration des plus

vinet de Malaga ou de vin d'Espagne. Il a préparé et réduit à chaud quelques chloro-
valérates et de réduit de Cr^2O^3 pur.

Les sels de chrome se présentent sous des couleurs différentes pour ce même oxyde
suivant que l'on attribue aux fois ces différences de couleurs à des chlorures oxygénés
de l'oxyde de chrome, hypothèse qui n'explique rien.

Mr Frémy a étudié tout récemment la solution de ce problème. Il a
commencé par constater que la couleur verte était la plus commune
et qu'elle était propre aux sels à base d'oxyde chromique. Puis examinant
les sels chromiques violets, il les a décomposés par NO, HO. Il obtint ainsi un produit
soluble en outre mais digérant dans de l'ammoniaque aux 1/10 il l'amena
ainsi une solution rouge violette. Il examina la composition de cet hydrate
dévoué dans l'ammoniaque et constata que l'ammoniaque avait réagi
sur l'oxyde chromique qu'il en était résulté un ammonium complexe,
véritable métal d'une composition complexe qui en entrait dans les
combinaisons salines dont naît lieu à des sels violets. Il remarqua de
plus que le véritable hydrate chromique peut donner toutefois des sels verts
en se dissolvant dans les acides.

Voici d'ailleurs l'équation qui explique la formation de cet ammonium
complexe admis par Frémy (Oxyd. chrome).

On sait bien qu'il l'ammonium ordinaire N^2H^8 dans lequel H^2
sont remplacés par Cr''' hétérogène et un H par un quid. l'ammonium
nous donne une molécule
hét. complexe.

$$Cr^3 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \\ H^3 \\ H^2 \\ H \cdot N \end{matrix} \right. \quad \text{devient} \quad Cr \left\{ \begin{matrix} Cr''' \\ N^3 \\ H^3 \\ H^2 H N^4 \end{matrix} \right. = H N^4 Cr''' H^{12}.$$

Cet ammoniaque est monoatomique et forme des sels de couleur violette.
En remplaçant cette formule atomique par le symbole Amle, nous aurons
pour le nitrate sesqui-chromique $\left.\begin{matrix}NO^5\\Am\,Cr\end{matrix}\right\}O^2$, pour le sulfate $\left.\begin{matrix}SO^3\\2\,Am\,Cr\end{matrix}\right\}O^3$,
pour le chlorure $\left.\begin{matrix}Am\,Cr\\Cl\end{matrix}\right\}$ etc. etc.

Leurs Caractères.

Les sels verts de chrome ne donnent rien avec KS; avec $AgNO^3$ ils
ont pour fond l'hydrate de sesquioxyde.
Les carbonates alcalins donnent un précipité d'hydrate avec dégag. de CO^2;
KO, HO précipitent les sels chromiques, 2 ppt. est soluble dans un excès de lait
de chaux par l'ébullition, toujours sous forme d'hydrate, mais étant alors
beaucoup plus vert que si on l'a obtenu à froid.
$AgNO^3$ en excès du CrO^3, $3HO$ insoluble dans un excès de réactif, agrandit
par un contact prolongé de deux corps, il finit par se produire une
dissolution partielle, il se produit une coloration rouge due à la
formation d'une certaine quantité de base chromique
soluble dans l'ammoniaque.
Calcinés avec du nitre seul ou mélangé de CO^2KO les sels de sesquioxyde de
chrome produisent une coloration jaune due à la formation de CrO^3KO
matière qui peut se reconnaître à la réaction caractéristique
qu'elle donne avec l'eau oxygénée ($BaO^2 + HO$)
Les sels de chrome chauffés au chalumeau avec du CO^3Na à la flamme
de réduction donnent une coloration brune. Chauffés à la flamme
d'oxydation avec du borax ils donnent une perle d'un beau vert.

La coloration des sels rouges – Ammoniaco-rouéochromique –

$$\left.\begin{matrix} Az^3 \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Az \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \quad Az^3 \left\{\begin{matrix} Cr''' \\ H^4 \\ H^4 \\ H^2 \\ (Az\,H^4) \end{matrix}\right\} O^3$$

Le nitrate rouéochromique sera $NO^4 \left[Az\,(HCr\,Az) \right] O$

Le sulfate sera $SO^3 \left[(Az\,H.\,Cr.\,Az) \right] O.$

et en types le sulfate sera

$$\left.\begin{matrix} 3\,S^3O^4 \\ 3\,(Az\,H^4) \\ 3\,(Az\,H^4) \end{matrix}\right\} \left(\begin{matrix} 3\,S^2O^4 \\ 2\left(Az^3 \left\{ \begin{matrix} Cr''' \\ H^4 \\ H^4 \\ Az\,H^4 \end{matrix} \right. \right) \end{matrix} \right) O^{12}$$

On a obtenu le sulfocyanure de chrome

$$6\,(Cy^3.\,K\,S) + 3\,(3\,SO^3,\,Cr^2O^3)$$

$$= 3\left\{ \begin{matrix} Cy^6\,S^6\,Cr^2S^6 \\ Cr^2 \end{matrix} \right\} + 6\,(SO^3\,K\,O)$$

Sulfocyanure de chrome. et en type

$$\left.\begin{matrix} Cy^6 \\ K^6 \end{matrix}\right\} S^{12} \quad \left.\begin{matrix} Cy^6 \\ K^6 \end{matrix}\right\} S^{12} \quad + \quad \left.\begin{matrix} 3\,S^2O^4 \\ Cr''' \\ Cr''' \end{matrix}\right\} O^{12} = \left.\begin{matrix} Cy^{12} \\ Cr''' \\ Cr''' \\ K^6 \end{matrix}\right\} S^{24}$$

Alun

$3\,SO^3\,Al^2O^3\,SO^3KO + 3KO.HO = 3\,SO^3\,KO$
SO^3KO
$+ 3\,Al^2O^3\,3HO$

et si KO.HO en excès Al^2O^3 est redissous

Si on emploie 1 carbonate, CO^2 ↗

$3SO^3Al^2O^3\,SO^3KO + 3\,CO^2KO = 3\,CO^2.3\,KO.SO^3$
KO $KO.SO^3 + Al^2O^3.HO$
3

Si on prend HS = rien

Am S = ppté bl. gélatineux = Al^2O^3

et pas Al^2S^3 Il n'y a qu'1 condition

c'est si on fait passer CS^2 sur Al^2O^3

= Al^2S^3 qui est décomposé par HO

Voyez Am S + Alun

$3\,SO^3\,Al^2O^3\,SO^3KO + 3\,S\,Am = 3\,SO^3\,AmO.KO.SO^3$
$Al^2S^3H^3O^3$

ou bien $Am\,S.HS = 3\,SO^3\,AmO + HS$
$KO.SO^3$
$+ Al^2O^3\,3HO$
$3\,HS$

Réactions générales des Alcalis

Les alcalis sont des composés d'une nature particulière dont la formule générale est $\left.\begin{matrix}3SO^3 R^2O^3\\ SO^3 R'O\end{matrix}\right\}$ ou plutôt $\left.\begin{matrix}2S^3O^4\\ R'''\\ R'\end{matrix}\right\}O^8$, R''' étant un radical métallique qui peut être ou l'aluminium ou le manganèse ou le sesquioxyde de chrome, R' étant un métal monoatomique tel $\left.\begin{matrix}2SO^4\\ R''\\ R\end{matrix}\right\}O^8$ $\left.\begin{matrix}2SO^4\\ A'''\\ R\end{matrix}\right\}O^8$ etc.

Les alcalis caustiques ou carbonatés déplacent les oxydes de la formule R^2O^3 à l'état d'hydrate (avec dégag.t de CO^2 dans le cas d'alcalis carbonatés). Le sulfure ammonique et les sulfures alcalins en général donnent pr.t un ppté d'hydrate de bioxyde R^2O^3 avec dégag.t de gaz H^2S.

Quantaux agents ayant des analogies de nature, il n'est pas d'action oxydante directe que sur les alcalins de chrome: formation de chromate de potasse.

Urane

Les matières premières qui servent à la préparation des sels d'Urane sont:

1. La Pechblende, minerai très compliqué, noir comme le peroxyde de manganèse et qui renferme entre les oxydes uranieux et uranique, du Pb, du bismuth, du cuivre, du zinc, du fer à l'état d'oxydes, du arsenic et de la silice, et est souvent un mélange de nitrates, d'arsenio-sulfures et d'arsenio-sulfates.
2. La Chalcolithe, phosphate de chaux et d'urane + 8 H^2O.
3. L'Uranite qui est pl.t un phosphate de chaux et d'urane + 12 H^2O.

Traitement de la Pechblende.

Pour isoler l'urane on attaque la Pechblende par l'eau régale, on obtient une dissolution renfermant le à l'état d'H^2O^3 et le Bi à l'état de nitrate, le arsenic à l'état de SO^3H^2, le Cu, le Zn, le Fe, l'Al à l'état

de chlorures, la liqueur filtrée acquiert une couleur jaune. On la filtre de la ville 5 l 0 qui avant est gardée pour laver régulier, plus de 10 l. 50 g. et du sulfate basique de bismuth, provenant de la fraction du 5 l. 40 contenus nitrates et 10 et 8 contenus dans la liqueur. La liqueur filtrée et l'hydrogène ainsi de la ville, il faudra d'abord en séparer le bismuth. Le cas nous l'enseigne de leur séparer agent passant à l'état d'oxyde, il faudra d'abord réduire cet oxyde à l'état métallique ou sous passant dans la solution comme contenant le 50 g. jusqu'à refus ; 50 g. dans 1 l 0 en 1 l 0 on fait bouillir la liqueur pour chasser 50 g. en excès puis on ajoute à un courant de H_2S qui précipite 1 l 0 à l'état d'oxyde S^3 le Pb et le Bi qui restent sont séparés par le 50 g. 40 de la liqueur permettent d'isoler ainsi que le Cu mais toutes à l'état de sulfures. On filtre la nouvelle solution ne renferme des chlorures de zinc, cadmium et fer, (sortes chlorures ammonique et fer qui avait rester dans la liqueur primitive ont été réduits par le 50 g. tout aussi bien que l'oxyde 1 l 0). On y fait passer un courant de Cl, puis on l'additionne de sulfure ammonique qui précipite le Zn et le Fe à l'état de sulfures, l'oxyde à l'état d'hydrosulfate ou sulfure d'oxyde Fe^2O^3S.

On recueille le précipité sur filtre, on le lave à l'eau distillée puis on le détache dans de l'eau distillée et on ajoute du carbonate ammoniaque qui devient hydrosulfure d'ammoniaque avec dissolution de trace du sulfure.

On filtre on chauffe la solution ammoniacale à ébullition et on calcine pour chasser l'ammoniaque. 10 g. le résidu de la calcination de l'oxyde pesé 10 g. 40, on l'dissout ainsi du nitrate d'ammoniaque qu'on fait évaporer $NO^5H_4O^3$

Réact. avec le typhon

1/ $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Al^{III} \\ Al^{III} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + 6\left(\begin{matrix} K^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2) \rightarrow 4\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^6 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + \left.\begin{matrix} Al^{III} \\ Al^{III} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12}$

$= 4\left(\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^2 \end{matrix}\right) O^4$

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Al^{III} \\ Al^{III} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + \left.\begin{matrix} 8K \\ Cl^2O^4 \end{matrix}\right\} O^4 = 4\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^6 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} \quad \left.\begin{matrix} Al^{III} \\ Al^{III} \\ 3Cl^2O^4 \end{matrix}\right\} O^{12}$

qui donne avec HO $\left.\begin{matrix} H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12} = \left.\begin{matrix} Al^{III} \\ Al^{III} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12} + 3\left(\begin{matrix} Cl^2O^4 \\ H \end{matrix}\right) O^2$

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Al^{III} \\ Al^{III} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + 6\left(\begin{matrix} Am \\ H \end{matrix}\right| S^2) = 4\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^6 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + \left.\begin{matrix} Al^{III} \\ Al^{III} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12}$

$+ \left.\begin{matrix} H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12} = \left.\begin{matrix} Al^{III} \\ Al^{III} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12} + \left.\begin{matrix} H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} S^{12}$

1) Traitement du minerai Pechblende

Ur^2O^3
Fe^2O^3
PbS
AsS^3
CuS
ZnS
$CaMg$
LiO^3
} $AOS + CH^4$

$SO^3\ PbO$
SiO^3
Cl^3Ur^2
Cl^3Fe^2
AsS^3
$ClZn$
$ClCa$
$ClMg$
} $SO^2 + SH$ =

$AsSS$

$+ AsO$
CO^2A

(sol Ur^2O^3, AsO)
FeO^3
CaO
ZnO

2/ Mr Peligot traite par NO^3 puis par l'éther.

3/ Eu oxyde avec CaO.

Pelletier qui s'est spécialement occupé de l'urane retire le métal de la pechblende par une méthode différente. Il commence par le traiter par du HCl qui dissout la plus grande partie du fer, plus la magnésie et la chaux contenues dans la gangue, enfin le zinc. Il calcine la partie insoluble dans HCl avec du charbon à une température élevée pour réduire MO^3 en MO et se débarrasser ainsi par volatilisation de cette impureté. Le produit de cette calcination est enfin traité par l'acide nitrique qui dissout l'urane et le fer non enlevés par HCl; la solution filtrée est traitée par $CO^2 Am O$ qui précipite d'abord l'hydrate des oxydes de fer et d'urane, la solution filtrée peut contenir des traces d'oxyde de fer entraînés en dissolution à la faveur du $CO^2 Am O$. Pour les séparer on traite la solution ammoniacale par $Am S$ qui précipite le fer à l'état de $Fe^2 S^3$ tandis que le précipité du $CO^2 Am O$ emporte la précipitation de l'urane.

La solution filtrée, complètement pure de fer est décomposée à froid et calcinée. On obtient ainsi l'oxyde d'urane qui ne peut réduire ni dans $H O H$, précipité par l'acide oxalique à l'état d'oxalate d'urane, ce précipité fournit par calcination un oxyde intermédiaire $U^3 O^8$.

Les sels d'urane sont presque tous jaunes, ils ont peu d'application, on en trouve dans la peinture sur porcelaine et dans la préparation d'un verre vert de couleur jaune verdâtre.

L'urane se combine à O pour former différents oxydes.

1. Oxyde uranieux UO qu'on obtient en réduisant les sels uraneux par $KO.HO$ et qui s'oxyde.
2. Oxyde obtenu par calcination de l'oxalate d'urane $U^3 O^8$

3. Oxyde d'urane ordinaire Ur^2O^3 que est jaune et dont les sels sont les plus fréquemment employés.

Il existe des oxydes intermédiaires Ur^4O^5, Ur^4O^7 étudiés par Péligot.

Certains chimistes prétendaient depuis quelque temps avoir obtenu l'Ur métallique en décomposant le chlorure Ur^2Cl^3 par un mélange de Kali, Na. mais Péligot a montré tout récemment que ce prétendu métal n'était autre chose qu'un dont d'oxydation inférieure de l'Urane.

Réactions des sels d'Urane.

Rien avec HS.

Avec AzH^4S jaune, mais qui n'est pas du sulfure d'urane proprement dit.

C'est d'après M. Péligot un véritable oxysulfure de formule Ur^2O^3S, un sulfure d'Uranyle UrO^2 et de soufre, l'eau en hydrolisant par KH on obtient cette dépôt de soufre avec formation d'un particulière d'urane en dissolution verte qui traitée par KO HO donne un ppté vert de protoxyde d'urane hydraté et non pas un ppté jaune d'hydrate de sesquioxyde.

a. $Ur^2O^3 + HCl^2 = 2HO + S + Ur^2Cl^2$. b. $Ur^2Cl^2 + 2(KO.HO) = Ur^2O^3.HO^2 + K^2Cl^2$.

Le carbonate sodique donne dans une dissolution concentrée de sel d'urane un ppté jaune d'oxyde d'urane hydraté se dissolvant dans un excès de réactif, mais se séparant au bout de peu de temps.

KO = ppté jaune insol. dans 1 excès ou dans excès de KO

Le CO^2 dans il donne un ppté qui se redissout complètement dans un excès de réactif et y reste dissous.

Ammo = ppté insol.

Les bicarbonates de potasse et de soude donnent d'abord un dépôt qui se redissout ensuite pour se déposer de nouveau.

L'Uranate de KO est sol. dans Am. O. CO^2
" NaO " " " " "
" Am—O " " " " "
" + Cyan. jaune " " " " "

Le $NO.HO$ donne un ppté jaune insoluble dans un excès de réactif, d'urane de potasse $UrO^3.KO$.

Az^3H^4O donne de même un ppté d'urane d'ammoniaque (jaune)

Le $PO^2NaO.HO$ y donne un ppté presque blanc de phosphate d'urane qui peut être vert mais si léger pour le doser de l'acide phosphorique libre ou en combinaison autre de phosphate d'urane est soluble dans certaines dissolutions ammoniacales.

L'oxyurane jaune donne avec une dissolution qui ne contient que des traces d'urane une coloration rouge très intense et un ppté rouge brun pourvu la liqueur soit plus concentrée.

L'oxyurane rouge ne donne qu'une coloration plus ou moins intense sans ppté.

Sulfocyanure de 1 color. rouge.

Sous la forme d'urane sont solubles dans le carbonate d'ammoniaque qui apporte préalablement à une solution vert magnifique en masque complètement la réaction.

Au chalumeau, chauffé avec du borax, les sels d'urane donnent une perle légèrement colorée en jaune clair.

Remarques générales sur les métaux de ce groupe.

La dissolution de ces bases de ce groupe dans les acides citrique ou tartrique ou même la dissolution de leurs sels en présence de ces acides ne donnent pas prise de réactifs avec les réactifs ordinaires de ces métaux. Quand passe par qu'une fraction d'une pareille dissolution réagit de la chaux vive une lame de platine donne un rédu au chalumeau. Je n'ai pas fait de preuve la présence de ces acides dans la dissolution ou analogue, il est toujours nécessaire d'employer la solution à réactif et de calcination pour détruire l'acide organique qui peut y être contenu.

puis de reprendre par HCl, de filtrer la dissolution et de traiter ensuite comme si l'ordinaire la dissolution des chlorures, ainsi il vient.

Quand on se trouve en présence de sels insolubles de ce groupe, on les fait bouillir avec de la potasse caustique, le composé insoluble entre en dissolution, formation d'aluminate, de glucinate ou de chromite solubles.

Vanadate de potasse insoluble.

On retrouve dans l'alumine, le chrome, la glucine dans la solution, l'oxyde doit être cherché dans la partie insoluble, dans 10 à 40 bouillons. Ce résidu est jeté sur filtre, lavé à l'eau distillée, puis traité par la CO^2 Amo qui redissout l'oxyde de potasse, faite ensuite à recommencer.

Al. Gl. Cr. Ur. Séparation des Métaux de ce groupe

se trouvent en dissolution à l'état de chlorures, sulfates ou nitrates.

Al^2Cl^3 La solution est traitée par du Am. HO qui précipite vers 2 hydrate

$GlCl^2$ Cl^3 à l'état de combinaison insoluble. La dissolution est ensuite soumise à l'ébullition, l'aluminate de potasse résiste à cette temp. et reste en dissolution, le glucinate au contraire est décomposé, et la glucine reste à l'état de Gl^2O^3 HO.

2. On peut aussi faire la solution des 2 chlorures par du CO^2 Am, le reste de Al^2O^3 HO est insoluble dans un excès de CO^2 Amf. l'hydrate de glucine au contraire se dissout. Par filtration on sépare Al^2O^3 HO et la solution ammoniacale soumise à l'ébullition laisse déposer son hydrate de glucine à mesure que Am. CO^2 se dégage.

a) $\left.\begin{matrix} Al^2Cl^3 \\ Gl^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \begin{matrix} \text{rd.} \\ \text{ch.} \end{matrix} \left.\begin{matrix} Al^2O^3KO \\ Gl^2O^3KO \end{matrix}\right\} + 100^\circ \dfrac{Gl^2O^3}{Al^2O^3KO}$

b) " $+ \text{Aqua}.CO^2 \dfrac{Al^2O^3.3HO}{Gl^2O^3.3HO.CO^2+O} + 100^\circ = Gl^2O^3.3HO$ ↓

rd.

364

a) $\left.\begin{matrix} Al^2O^3 \\ Cr^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \begin{matrix} Al^2O^3.KO \\ Cr^2O^3.KO \end{matrix} + 100°$ $\quad \dfrac{Cr^2O^3.3HO \text{ insol}}{Al^2O^3.KO \text{ sol.}}$

b) " $+ NO^5.KO$ fondue $= \dfrac{Al^2O^3.KO}{Al^2O^3Cl^3\}}$ sol. en partie $+ ClAm = \begin{matrix} Al^2O^3 + AlCl^3 \\ \text{si } KO = AlO^3 \end{matrix}$

$Cr^2O^3.KO$ sol. jaune $+ SO^2 = Cr^2O^3.SO^3$ verte

$\left.\begin{matrix} Al^2Cl^3 \\ Cr^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO.HO = \dfrac{Al^2O^3.KO \text{ sol}}{Cr^2O^3.KO \text{ insol}}$

$\left.\begin{matrix} Al^2Cl^3 \\ Cr^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + Am\,O\,CO^2 = \dfrac{Al^2O^3 \text{ insol}}{Cr^2O^3 \text{ sol}}$

$\left.\begin{matrix} Gl^2Cl^3 \\ Cr^2O^3 \\ \cancel{Cr^2O^3} \end{matrix}\right\} + NO^5.KO$ ou bien $Am.O.CO^2$ $= \dfrac{Cr^2O^3.KO}{Gl^2O^3.KO}\Big\}$ sol. $+ Am\,Cl = \dfrac{Gl^2O^3}{Cr^2O^3.KO}$

Gl^2Cl^3

$\dfrac{Gl^2O^3 \text{ sol. dans l'eau}}{Cr^2O^3 \text{ pptés}}$

$\left.\begin{matrix} Gl^2Cl^3 \\ Cr^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \dfrac{Cr^2O^3.KO \text{ insol, sol. dans } Am.O.CO^2}{Gl^2O^3 \text{ insol.}}$ $+ 100$ ou $+ Am\,Cl\Big\} = \text{pptés } Gl^2O^3$

Al^2O^3 } traitement par $KO.HO$, les hydrates se redissolvent dans une eau de nitre
Cr^2O^3 } seulement le chromate est transformé à l'ébullition en $Cr^2O^3.3HO$.

3. On peut aussi exposer la solution à siccité, ajouter du nitre au résidu et calciner. Cr^2O^3 devient CrO^3 qui se combine à la potasse à l'état de chromate neutre. La alumine passe partie à l'état d'aluminate de potasse. On reprend par l'eau le produit de la calcination, on obtient ainsi une dissolution de chromate et d'aluminate de potasse qu'on décompose par $AmCl$ qui détruit $KO.Al^2O^3.HO$ en formant du KCl et de $AlCl$. $Al^2O^3.3HO$ se gele, on filtre, il reste en dissolution du $CrO^3.HO$ facile à reconnaître.

Al^2O^3 } traitement par la potasse caustique en excès, formation
Cr^2O^3 } d'aluminate de potasse soluble, chromate insoluble, la presque totalité de l'alumine dans la dissolution filtrée à l'état de $Al^2O^3.HO$ non facile à séparer. Il suffit d'ajouter un sel ammoniacal, chlorure, sulfate ou carbonate, on obtient toujours un dépôt d'ammoniaque, une précipitation d'alumine hydratée et formation d'un sel potassique. On peut même décomposer $Al^2O^3.HO$ par un simple courant de CO^2. / $Al^2O^3.HO + n\,HO + CO^2 = Al^2O^3.3HO + CO^2.HO$.

Gl^2O^3 } fusion avec nitre, transformation de Cr^2O^3 en chromate de potasse
Cr^2O^3 } de la glucine en glucinate, tous les solubles. Le produit de la calcination repris par l'eau est traité par $AmCl$, précipitation d'hydrate de glucine, le liquide filtré ne renferme plus que le $CrO^3.HO$.

Gl^2O^3 } traitement par $KO.HO$ caustique, formation d'uranate de
Ur^2O^3 } potasse insoluble et de $Gl^2O^3.HO$ soluble, on recueille un filtre uranate, et la solution filtrée est ou bien décomposée par l'ébullition ou

traité par Am H. (Dans l'un et l'autre cas l'hydrate de glucine se sépare).

Cr^2O^3 } traitement par KO.HO, formation d'aluminate prétendu mais lait de
Al^2O^3 } et chromate soluble. La solution filtrée et bouillie se
trouble et laisse déposer du $Cr^2O^3.3HO$ dont la couleur reste caractéristique.

Al^2O^3 } séparation de la dissolution, fusion du résidu avec du nitre.
Gl^2O^3 } Le produit de la calcination, redissous dans l'eau se transforme en
Cr^2O^3 } chromate, de l'aluminate et du glucinate de potasse. On sépare
l'alumine et la glucine par Am H. On recueille sur filtre les 2 hydrates, et
le liquide ne renferme plus que du $CrO^3.HO$, elle en forme et traite par
un courant de SO^2 elle devient verte, par suite de la réduction du $CrO^3.HO$
à l'état de Cr^2O^3 qui se combine au $SO^3.HO$ produit par la réduction. Cette dissolution
de sel de sesquioxyde de chrome fournira les réactions particulières au chrome.

Al^2O^3 } traité par KO.HO le mélange donnera un dépôt d'$Al^2O^3.HO$ mol.
Gl^2O^3 } l'alumine et la glucine restent en dissolution à l'état de sels
Cr^2O^3 } solubles que l'on séparera comme ci dessus.

Gl^2O^3 } vis encore KO.HO on aura donnera un dépôt d'aluminate de potasse
Cr^2O^3 } le chromate et le glucinate restent en dissolution et ~~[illegible]~~ on
Al^2O^3 } ensuite faudra les séparer.

Enfin soit un mélange des 4 sesquioxydes. KO.HO donne un dépôt d'aluminate.
la solution filtrée donnera par l'ébullition un dépôt de $Gl^2O^3.3HO$ +
$Cr^2O^3.3HO$ qu'on sépare par filtration, reste le chromate de
potasse en solution.

Ur^2Cl^3 } + KO — Ur^2O^3KO sol + CO^2 + H^2O sol

ou + 100° = Cr^2O^3 3 HO ppté vert

Al^2Cl^3, Gl^2Cl^3, Cr^2Cl^3 } + NO^5KO = { Cr^2O^3KO sol ; Al^2O^3KO, Gl^2O^3KO } sol + Amlle Cr^2O^3KO sol. / Al^2O^3, Gl^2O^3 } + 100° Gl / Al sol.

Al^2Cl^3, Gl^2Cl^3, Ur^2Cl^3 } + KO = Ur^2O^3KO sol / Gl^2O^3KO, Al^2O^3KO } + 100° = Gl^2O^3 / Al^2O^3KO

Gl, Cr, Ur } + NO^5KO Cr^2O^3KO, Gl^2O^3KO } + Amlle = Gl^2O^3 sol / Cr^2O^3KO ou bien KO — Ur^2O^3KO / Gl^2O^3KO, Cr^2O^3KO } + Amlle Gl / Cr sol.

Ur^2O^3KO sol

Al, Gl, Cr, Ur } + KO = Ur^2O^3KO / Al^2O^3KO, Gl^2O^3KO, Cr^2O^3KO } ~~+ Amlle~~ = Al^2O^3, Gl^2O^3 } + 100 Gl^2O^3 / Al^2O^3 sol / Cr^2O^3KO

Calamine = $CO^2 Zn O$
Blende $Zn S$ (fumelitée)

1/ $CO^2 Zn O + 3 C = 3 CO + Zn$

2/ $S Zn + O = S O^3 Zn O + 2 C = 2 CO + S O^2 + Zn$

il distille en même temps que $Cd + As + Pb + Fe$

Quatrième Groupe.

Du Zinc.

Le zinc ne forme que des sels blancs, à de rares exceptions près.

Les sulfate, l'azotate et le carbonate sont des produits commerciaux qui se fabriquent en grand dans les arts.

L'azotate de zinc commence à être employé en grande quantité dans la peinture à l'huile en remplacement de la céruse; il en effet couvre bien et ne pas brunit ni ne noircit pas [illegible].

Le produit ultime tiré pour calcination du zinc métallique au contact de l'air, quant au sulfure de zinc, c'est un des minerais les plus communs: la Blende, qui est employé à sa préparation. La Blende qui renferme 67 à 68 centièmes de son poids de zinc, à la calcination au contact de l'air, son soufre est passé à l'état de bisulfate d'oxyde de zinc que la blende renferme. Souvent en cours de fabrication le produit de la calcination est lavé par de l'eau qui dissout les bisulfates. Un dépôt et les eaux lavées obtenues sont purifiés par 1 ou 2 autres calcinations successives.

Depuis l'emploi fréquent de la pile de Bunsen, on obtient comme produit secondaire des quantités considérables de sulfate de zinc, obtenu comme produit primitif de l'attaque du zinc du commerce par 50 à 60 commercial, d'où lieu d'être un 50 à 60 pur.

Pour le purifier complètement, on traite pour le débarrasser du fer qui constitue la principale impureté, on y fait passer un courant de Cl qui fait passer le Fe O. SO^3 à l'état de Fe Cl. $Fe^2 3 SO^3$, puis on fait bouillir la solution avec du Zn O qui, même s'il contient de l'acide ferrique, prend tout le fer du sulfate ferrique à l'état de peroxyde, en y substituant pour former du Zn O. SO^3.
Cette substitution peut même se faire à froid par simple contact prolongé.
On filtre, on évapore et on obtient du sulfate de Zn O SO^3 cristallisé pur. Obtenu le sulfate ainsi obtenu peut encore être formé d'autres impuretés, entre autres le Cu. Comme le peut provenir et du Zn et de la SO^3 employés, il convient avant de purifier les matières premières que nous venons employer pour la préparation du Zn O. SO^3, plutôt que de purifier le sel obtenu.
Le Zn du commerce est rarement pur. Il n'y a que le zinc laminé qui puisse être complètement exempt de métaux étrangers. Quant au zinc ordinaire il contient de petites quantités de fer, de plomb, de cuivre, de cadmium, de manganèse, d'arsenic.
Comme il faut très souvent en Toxicologie du zinc pur de bitume et notamment d'arsenic, s'appuyant sur les relations à la dans un produit organique il est bon de savoir préparer du zinc pur.
1. Le procédé de M. Chaix Pastré consiste à dissoudre le zinc à l'état de Zn O. SO^3, puis en faire cristalliser ce sel à plusieurs reprises, on pourra avoir le Zn O. SO^3 à l'état le plus pur. Le Zn O est ensuite calciné, formation de N^2 et H^2O, et réduit avec le charbon dans un creuset chauffé dans un four à réverbère.
2. On peut aussi partir du zinc du commerce et le traiter par une corrosive

Purification de Zn.

1/ Berzelius sublime le Zn du ds commerce (As et C) pendant

2/ Sublim. de 1 Cl. d'H. H $\xrightarrow{Zn}$ As. C

3/ Dévolle pud ZnO + C

4/ SO^3 ZnO + C

Pour purifier.

1/ $SO^3 FeO$, $SO^3 Zn$ } + Cl ou NO^3 = $3 SO^3 Fe^2O^3$, $SO^3 ZnO$ } on prend 1/40 qu'on ppte par

$CO^2 NaO$ = Fe^2O^3, ZnO qu'on purifie et qu'on lave

et qui sert à purifier $3 SO^3 ZnO$, $SO^3 ZnO$ + ZnO, Fe^2O^3 } $ZnO.SO^3$

2/ $Zn^{\times} Cl$, $Cl^3 Fe^2$ } + $NaO.CO^2$ = (Fe^2O^3, ZnO, 1/40) et on fait bouillir avec le 1er

= $\frac{Fe^2O^3}{Cl\,Zn,\ Cl\,Zn^{\times}}$ + ZnO donc on a ZnO en solution dans le $ZnCl$

Donc il vaut mieux ne prendre que 1/100.

$\bar{A}$ et $\bar{A}$ de NaO ~~donnent~~ se ppte par HS et $ZnCl$

et un sel ferrique + $\bar{A}$. de NaO ppte

+ $\bar{A}$ + $\bar{A}$. NaO ne ppte pas

L'~~HO~~ ppte. Al^2O^3 et $ZnCl$ sol. dans l'eau

+ Am Cl Al^2O^3 et $ZnCl$ sicc

↓

gré, on chauffe d'abord assez lentement de manière à amener la fusion du métal, à cette temp. [illegible] Le contenu de l'est 1 lb 1/2 se volatilise et passe dans le récipient, puis on finit par chauffer vivement de manière à amener la sublimation du zinc qui viendra se condenser dans la partie la moins chaude de la cornue interne.

Réactions des sels de Zinc.

H S ne donne pas de ppté pour peu que la solution soit leg. acide; il en est une solution neutre il y a trouble de bas soluble dans des bases de K O.

Ag H S donne un dépôt blanc soluble dans les acides.

Les carbonates de soude et de potasse donnent un ppté l'hydrocarbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque, la potasse caustique ou le carbonate ammoniacal.

Le C O Am donne un dépôt d'hydrate, comp. soluble dans un excès de réactif.

La K Cy donne un dépôt d'hydrate de zinc soluble dans un excès de réactif.

ppté de cette dissolution par H S.

L'Am donne de même un ppté d'hydrate de zinc soluble dans un excès de réactif.

Le Cyanure jaune donne un dépôt blanc.

Le Cyanure rouge donne un dépôt jaune caractéristique [illegible] les moindres traces de Zn. Le ferrocyanure de zinc est le seul sel de zinc coloré.

Chauffés au chalumeau sur un charbon en présence du nitrate de cobalt, les sels de zinc donnent une coloration verte de plus en plus intense.

Du Fer.

Métallurgie du fer. Le fer existe dans la nature à l'état de sulfures, de carbonate ou d'oxyde.

Les sulfures ou pyrites ne servent pas pour l'extraction du fer, le produit serait très défectueux et de mauvaise qualité, les pyrites donnent un fer cassant. Cependant depuis quelque temps en Finlande et dans l'Oural, on tire des pyrites un fer doux d'une excellente qualité. Les sulfures sulfurés ne sont pas exploités pour l'extraction du fer. Il en est pas de même des carbonates ferreux ou fer spathique et des combinaisons aqueuses du fer.

1. L'oxyde ferrique anhydre qu'on trouve à l'état cristallin (fer oligiste) et à l'état fibreux ou compact. (hématite rouge)

2. L'oxyde magnétique ($Fe^3O^4 = FeO + Fe^2O^3$) est pierre d'aimant naturelle cristallise en octaèdres plus ou moins déformés. (Le fer spathique cristallise en rhomboèdres, les pyrites en cubes).

3. L'oxyde ferrique hydraté. Il existe diverses variétés telles que l'hématite brune, la limonite, le minerai en grains ou oolithique. L'oxyde de fer existe encore combiné à de la silice et à la chaux.

Enfin on connaît des combinaisons du fer avec le chrome, le titane. Les différents minerais oxydés du fer servent à fournir 1. le fer ductile, 2. la fonte. 3. l'acier.

Un essai préliminaire du minerai y montrera la silice ou Fe^2O^3, la nature de la gangue.

Le manganèse

SiO^3, $SiO^3 Al^2O^3$, Fe^2O^3 } + C = $Fe^2O^3 + C = CO^2 + CO^2 + Fe^{\prime\prime}C$

mais il y a SiO^3 en fondant

$CO^2 . CaO = SiO^3 CaO + CO^2$ ↑

et $Al^2O^3 + SiO^3 + CO^2 . Al^2O^3$ = Silicate d'Al + CaO fusible

Donc on a du fer + C et de Si et même Ph.

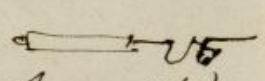
a) Fe, C } + Cu } = Fe^2Cl^3 + Cu + C } + SO^3 = SO^3CuO ou NO^3 d'Ag

sol. mais C = CO^2 ou

(Berzelius) Cu + C + Cl^3Fe^2 = Cl Cu / Fe^2Cl^2 + C ↓

b) Fe, C { + pôle = ou + fonte ou − pôle − C + Fe (allemand)

c) Fe, C } + I ou Cl = FeI / C + Si ? (Péligot)

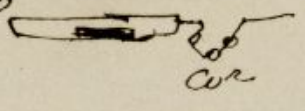


(Regnault)

d) Fe, C } + Cr^2O^3KO + ClO^3KO } = Fe^2O^3 / CO^2 + KO = $KO.CO^2$

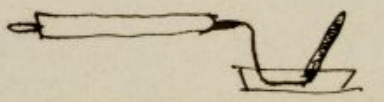
(Dominyault)

e) Fe, C } + ClH = ClHFeO / Si + C →



CO^2

f) C, Si, Ag, Fe } + HgS = FeS / Ag → C + Si restent



1° Si le minerai est très riche et contient de 98 à 99% de Fe^2O^3 on emploie la méthode catalane pour le traiter. Le procédé usité pas une très grande quantité d'acier et donne de fer immédiat. Il est presque pur, mais il ne donne qu'une partie du métal, car une partie plus ou moins considérable de Fe^2O^3 se dissoudra dans la gangue en fusion et formera avec cette gangue l'ad. la silicate d'alumine sans silicate double fusible à la temp. de l'opération.
Si la gangue est simple quartzeuse il y aura encore une perte de Fe^2O^3 passant à l'état de silicate de fer encore fusible.
Le procédé employé en Styrie, dans les Pyrénées consiste à réduire le minerai par du charbon de bois dans un creuset quadrangulaire ~~employé~~ complétement fermé par un mur sur devant d'une tuyère. Elle communique et l'opérat. cette cavité est remplie par 2 masses distinctes, mais superposées, sur le charbon, l'autre le minerai; la 1re plus grande que l'autre est recouverte le souffle à la tuyère. A mesure que la combustion marche, la fonte se fait et on ne remplace que celle du charbon, la gangue de l'autre masse se convertit en silicate d'alumine de fer, fusible et qui coule dans le creuset où on la laisse se figer et se réduit. L'opération est terminée quand tout le minerai est descendu dans le creuset sous forme de lames fondues et de fer réduit une portion de la scorie s'écoule par une ouverture ménagée dans le fond du creuset, l'autre reste emprisonnée dans la masse spongieuse du métal. On porte cette ci sur une enclume pour la battre avec le cilmaif, on la tient d'un poids de 200 mines 600 kil, les coups font jaillir la scorie, les cavités se resserrent, leurs parois se soudent les unes aux autres, on en met de fer au foyer et on le tire en

lances et on le lève au moment.

Théorie. Il est bien prouvé par le souffle converti en CO^2 le Cuivre de la Lyère, ce gaz remonte du charbon incandescent qui le ramène à l'état de CO. le mêlant au gaz remontant à son tour de CO^2 et le réduit pour redevenir CO qui se dégage enfin. En même temps le gaz que le charbon a une partie de la CO^2 pour former le bactée ou la Lorie fusible.

La matière des hauts fourneaux est aujourd'hui la plus générale complète et permet l'application du métal. La matière du minerai riche. Elle exige une haute temp. et fournit presque tout le métal, mais non pas à l'état de fer doux, mais bien à l'état de fer combiné avec le carbone à l'état de fonte. Il est encore un moment dans lequel il est fait chauffé à 100 ou 300°) très rapide. Mêlé de carbone voisine des oxygènes avec production de CO^2 et CO en minéral dans le fourneau remonte du charbon incandescent qui le réduit à l'état de CO, CO en passant sur du minerai qui se trouve encore à une temp. assez élevée se réduit et redevient CO^2 qui se dégage. Le minerai s'introduit par le Gueulard, alternat. avec du charbon. Il descend peu à peu et prouve la désoxydation dans la Cuve (partie supérieure). Dans la partie inférieure de la cuve, plus au ventre réduction de CO^2 en CO. Du ventre à l'ouvrau par des étages, le fer fond pour se réduire par influence du charbon. Il est mêmé fondu à une temp. élevée dans cette zone au milieu de la combinaison de fer et du carbone pour former la fonte qui coule au niveau des tuyères (pour la temp. la plus élevée) et comprenant de la gangue et les cendres (castine ou [illegible])

g) Fe, Si, C, Ag } HgCl = (Fe²Cl³), 2Cl, Hg, Ag, Pb, Cl → O → [redacted] Cl, Si

h) Fe, C, Si, Ag, Pb } + NOS, HCl = Cl³Fe², CO² →, SiO³, Ag →, POS } + AmS – FeS, AmS →, AmCl →, PO⁵HO, + Fe²Cl³ } →

PO⁵HO, Fe²Cl³ } + Ā.NaO = sulfate de PO⁵Fe²O³ insol. dans Ā

cor Fe²O³PO⁵ + HCl
insol. dans Ā.

en fusion, on ne peut aussi s'accomplir l'affaiss. de la gangue par les concrétions avec formation de silicates doubles, fusibles qui finissent par tomber à moins que la fonte dans le creuset, la fonte au fond, le laitier en haut.
On remarque que le niveau de la matière fondue s'élève dans le creuset, les laitiers s'écoulent peu à peu en se déversant sur un plan incliné nommé l'Arme. Quand le creuset est rempli de fonte, on ouvre un trou dans le fond qui ferme le creuset et on coule la coulée, le métal fondu coule du creuset dans des trous ménagés dans le sable, qui les répartit et forme les gueuses.
Comme combustible on emploie tantôt le charbon, tantôt le coke, le charbon de bois laisse une faible proportion de cendres, fait fusible et ne altère en aucune façon la fonte, aussi l'emploie-t-on dans ce cas un laitier parfait fusible, le coke au contraire donne beaucoup de cendres, conformément au T.S, ou le temps à la coulée de former le silicate fusible, le T.S introduit du silicate dans la fonte et la rend de mauvaise qualité.
Pour obtenir ce phénomène inconvénient on ajoute beaucoup de chaux, l'alumine alors un CaS qui passe dans la scorie et fait cette addition rend le laitier moins fusible et est d'une mauvaise qualité la fonte est bien plus claire.
On est donc obligé de donner une plus grande hauteur aux fourneaux dans ce cas par le coke afin d'augmenter les degrés de chaleur par un foyer plus long, une tuyère plus considérable.
Pour ne parler maintenant des fondants dans ces cas, dans ce qui vient d'être dit, on a vu que l'alumine peut en outre dominer la matière et la gangue la

minerai. Si la gangue est silicieuse, le fondant s'ajoute non non seulement de la chaux (car le silicate de chaux qui se formerait serait très-peu fusible) mais encore de l'argile, de manière à déterminer la formation d'un silicate double d'alumine et de chaux fusible, si la gangue est argileuse, par addition de la chaux ou de la craie qui donnera comme tout à l'heure un laitier fusible à la temp.e du haut fourneau.

Dans les usines des hauts fourneaux on obtient 1° du fer à l'état de fonte. Cette fonte renferme en dissolution outre le carbone, une proportion variable de silicium, on sait tous savoir que la silice ou les silicates de la gangue éprouvent une réduction partielle sous l'influence du C ou des hydrocarbures, en donnant du silicium qui entre en fusion dans la fonte, elle renferme de plus de petites proportions de Ca. de S. de Mn et de Fe.

Affiner la fonte, c'est la transformer en fer doux, c'a.d. en fer très-approchant en C ou Si ou Mn. Cette affinage peut se faire.

1. Par le procédé catalan (affinage au petit foyer) 2. par la méthode anglaise (affinage de la houille). Cet affinage est divisé en 2 opérations dont la 1.e passe au haut de foyer et la seconde dans la bouche inférieure, quant aux phénomènes chimiques qui se passent dans l'affinage des deux.

Le silicium est un fait de fer à bas fourneau pour former un silicate très-basique sous l'influence de la chaleur et de l'air des tuyères. Le carbone de la fonte réduit l'oxide de fer du silicate et passe à l'état de CO. Après la fonte il y a du Mn qui s'oxyde dans le silicate en même temps que le CO, il y a du Ca qui s'oxyde et passe à l'état sulfate. On voit

384

Vu que l'affinage donne lieu à une certaine proportions de scories fuitte (Si O³ Fe O³) mais formation qui entraîne toujours une perte plus ou moins considérable de fer.

Acier

L'Acier, depuis les anciennes gens mines, est un état intermédiaire entre le fer et la fonte, c'est un corps qui renferme moins de C. que la fonte, plus que le fer doux. On peut arriver à l'acier soit en partant de la fonte, soit en partant du fer doux.

1. Dans les forges catalanes on obtient d'abord un fer plus ou moins riche en acier et fer aciéreux.

2. L'acier de forge est un acier qu'on obtient par la décarburation partielle de la fonte blanche ou fonte manganésifère dans un appareil analogue à celui qu'on emploie dans le procédé bomtoise d'affinage de la fonte. Ce produit connu sous le nom d'acier naturel ne saurait être homogène.

3. L'acier de cémentation s'obtient en chauffant du fer doux en présence du charbon en poudre dans des caisses de briques réfractaires chauffées dans de fours voûtés. Il convient en effet pour produit fer pas homogène le corroyage et surtout le forgeage ou pour effet de fournir un acier dans le fait homogène.

Analyse de la Fonte.

1. Berzélius traite la fonte par le Cu Cl, le fer contenu dans la fonte déplace le Cu du Cu Cl en devenant Fe Cl, quant au Cu il est jeté avec le charbon contenu dans la fonte. Le gaz recueilli est lavé et ensuite

Nait par une solution concentrée de Fe^2Cl^3 ; réaction du Cu sur le Fe^2Cl^3, réduction de ce dernier à l'état de $FeCl$ et dissolution du Cu à l'état de Cu^2Cl, le charbon restera comme résidu.

2 Wyll chimiste anglais se sert d'une pile de Bunsen s'appuyant au pôle + un poids d'une de fonte au pôle − une lame de platine, le fer se dissout dans l'acide de la pile et le charbon reste indissous et se sépare.

3 Nobili chauffe la fonte au rouge dans un tube en porcelaine et y fait passer un courant de Cl, formation de $FeCl$ volatil qui distille, quand on met en présence de Cl, il cède de son produit du $FeCl$, il remplace le courant de Cl par un courant d'H qui avait préalablement fait communiquer le tube en porcelaine avec un tube à boules de chlorure, on forme de la potasse caustique en dissolution et on voit déterminer exactement le grade de l'H transformé le charbon resté dans le tube on l'O qui va se dégager dans la solution de KHO et augmentation de poids de la potasse à boules fera connaître la quantité de l'O qui aura passé et par suite le poids du C de la fonte.

4 Reynault se sert d'un tube à analyse organique dans lequel il chauffe la fonte à analyser on mesure d'un mètre long de 60 à 80 et de 100 à 110, ce 2 employées ordinairement déterminent par leur action et mise à l'agitation du fer et du C de la fonte si le tube est suffisamment chauffé. Le fer restera dans le tube à l'état de Fe^2O^3 le carbone deviendra CO qui se dégagera et sera retenu par un appareil à boules, quantité de CO est un P. de 100 à 110 à 120 grains.

5 Pourdrier s'appuie contenu dans la fonte, de Bruningault traite la fonte

388

en question par AlH_3, formation de FeH_3 et dégagt de H que se trouvant à l'état naissant en présence d'H_2O donnent de l'AlO et par suite en présence de AlH_3 du AlH_3 O porté à doser l'ammoniaque qui se trouve dans la liqueur, et l'hydrogène produit de l'action de AlH_3 sur la fonte est transformé par AlH_3O en obtient un gaz de Fe_2O_3 et un dégagt d'H ce dernier est recueilli tout entier avec soin, pour mesurer par suite dans un tube à boules, contenant de l'AlH_3 étendu augmentation de poids qui permettra de calculer le H et par suite le H_2O.

6° On peut aussi prouver donc l'H_2O de la fonte, chauffée dans un tube en verre un vide dans de fonte en présence d'un excès de H_2O. Le fer de la fonte décompose H_2O avec formation de Fe_3O_4 et distillation du mercure. Le gaz qui n'est pas retenu par le fer va se rendre dans une cloche graduée et prendre une cuve à mercure, le volume de l'H_2O est mesuré, on en déduit facilement son poids. Quant au H_2O il se condense dans la partie antérieure du tube.

Nouvelles Idées sur l'Aciération.

On a toujours pensé que l'~~Aciération~~ la cémentation du fer était une carburation directe par mise en contact prolongé du fer et du charbon à une temp. élevée. Vers la fin de 1860 Mr Caron annonça que la cémentation ne pouvait se faire que par le concours d'un composé volatil carboné et que ce composé était le CO ou un carbure volatil. Dans la pensée de Mr Caron la cémentation n'était toujours une carburation, mais l'élément carburant, le carbone avait pour véhicule l'H_2. Dans les caisses de cémentation où on n'approche il n'y a que du fer et du charbon, il se forme néanmoins des cyanures à cause des alcalis mêlés au charbon.

De son coté M. Fremy établit une distinction nette entre l'eau et la fonte
pour lui la fonte, c'est du fer + C et la preuve, dit-il, c'est qu'en faisant passer
un courant d'hydrogène sec et non du fer chauffé au rouge dans un tube
de porcelaine, le C. H. de la fonte se dégagent et non le moindre carbone n'est brûlé au fer
pour le transformer en fonte. Pour lui l'eau n'est du fer + O & H, et la preuve,
c'est l'expérience qui le conduit à fabriquer de l'eau de toutes pièces en faisant
passer un courant simultané de C. H. et d'H. N. sur du fer chauffé au rouge dans
un tube en porcelaine.

Pour M. Fremy c'est donc l'H qui constitue toute la différence entre la fonte
simple carbure de fer et l'acier qui est un hydrocarbure. Ces h. étant mis les
prétentions leurs opinions à l'Académie des sciences et une discussion des plus
vives s'établit entre eux, force expériences furent faites de chaque côté à l'appui des h.
opinions. Fremy seul eut les torts avoir trouvé la vérité ce qui l'a démontré par
l'expérience que voici : ayant démontré comme nous avons dit plus haut qu'un
courant simultané de C. H. et d'H. N. H. transformait le fer en acier, M. Fe
Mouse a alors mis un acier pour bonne qualité à l'action simultanée d'une
décharge. Mais cette et un courant de H. sec et H en excès l'H. de l'acier a
transformé en H. N. qui se dégage, restait donc comme résidu un corps
qui ne ressemblait plus à l'H. et bien ce corps M. Fremy prouva
qu'il n'avait aucune des propriétés de l'H. Il lui semblait donc avoir
établi une manière certaine que la présence de l'H était indispensable
pour qu'il ait acier (très intéressant comme il intéresse les chemins
chimiques de la cémentation) L'ammoniaque produit l'abord le cyanure

392

de fer en dégageant de l'H qui rend le fer poreux, les gaz hydrocarburés et oxygénés en excès l'oxydent en agissant par leur H et par leur C. Parce que l'Hg se dégage à l'état d'Hg H²O et de C Hg H² C Hg, ce qui augmente encore la probabilité du métal. Indépendamment de l'hydrocarbure il reste dans le reste d'Hydr et constitue le composé appelé carbone qui paraît être le élément essentiel de l'acier. Cet acier ne se fait pas pour faire après avoir demontré qu'en faisant passer un courant de Cl bien sec sur de la fonte chauffée au rouge, il transformait la fonte en acier. Depuis l'expérience de Tremy, et après avoir chauffé pendant longtemps de l'acier dans un courant de H pur à l'exposition complète de l'Hg à l'état d'Hg H²O de manière à amener dans la réduction de l'acier, il fit passer sur cet acier préalablement un courant de Cl H avec addition de la chaleur, dans cette double influence le corps en expérience était réduit en acier et cependant il ne conservait plus d'aptitude à manifester l'aimant. Il est évident que pour qu'il y ait de l'acier la présence de l'Hg n'est pas indispensable, l'Hg peut y exister, mais dans des proportions très variables, d'ailleurs toujours très faibles.

Tremy posa alors la question en d'autres termes et se mit à prouver qu'il ne connaissait pas un seul acier qui fut formé exclusivement de fer et de carbone, et que dans combinaisons des corps peuvent jouer dans le rôle de l'Hg comme le P, les autres le rôle de C comme Si BO. Dès lors la question des quantités d'Hg perdait son importance puisque cet élément pouvait être remplacé par ses congénères.

Enfin M. Chenevaul se fondant sur les expériences et les analyses de

M. Bonis est venu clore toutes les polémiques en déclarant qu'il fallait envisager l'acier comme non comme un corps défini par la nature de ses parties constituantes, mais comme un état particulier du fer résultant par l'union de ce métal avec des corps de nature variable.

Néanmoins, après avoir établi que l'acier est du fer qui a du carbone, il distingue 1. les aciers formés de Fe et de C. 2. les aciers formés de Fe, de C et un 3e corps. 3. les aciers carburés.

Des Sels de Fer.

Le fer forme 2 séries de sels. les sels ferreux, et les sels ferriques. Dans les sels ferreux il est diatomique, dans les sels ferriques il est hexatomique.

Comme type des sels ferreux nous prendrons le sulfate ferreux, le chlorure ferrique sera le type des sels ferriques.

Caractères des Sels ferreux.

Les dissolutions de $FeO.SO^3$ ne donnent rien avec H^2S avec NH^4S ou tout autre sulfure alcalin. Un poids noir de sulfure ferreux FeS Avec les carbonates alcalins, il se précipite un carbonate $FeO.CO^2$ blanc, peu stable, qui devient rouge avec une faible remarquable et passant du blanc au vert bleuâtre puis au vert sale, enfin au jaune rougeâtre en devenant ampl. carbonate ferrique. Les bicarbonates donnent le même ppté avec dégag. de CO^2. L'ammoniaque donne un ppté d'oxyde ferreux, se comportant d'une façon analogue, seul l'on ajoute d'ammoniaque quantité d'air il

Séparation et dosage d'un mélange de sels ferreux et ferrique.

$FeO + Fe^2O^3$. On prend les volumes égaux de la liqueur ferro-ferrique. L'acide ces portions est transformé en sel ferrique et on dose la quantité de Fe^2O^3 du mélange. Soit $\underline{a}$ cette quantité.

D'autre part on dose la quantité de fer contenue dans une autre portion de liqueur, soit $\underline{b}$ cette quantité.

$FeO + Fe^2O^3$. Soient $FeO = x$, $Fe^2O^3 = y$.

Connaissant x et y, nous pouvons par les équivalents calculer la quantité de fer métallique correspondant à les quantités x et y de FeO et Fe^2O^3; en effet à FeO correspond $\underline{Fe}$ de fer, à x correspond $\frac{Fe}{FeO}$ et à x correspond $\frac{Fe \times x}{FeO}$ soit $\frac{Fe}{FeO} = f$

et $\frac{Fe}{Fe^2O^3} = g$ nous aurons $fx + gy = b$

Par un calcul analogue nous pouvons calculer la quantité de Fe^2O^3 correspondant à un poids comme $\underline{x}$ de FeO. Soit px cette quantité, nous aurons

$px + y = a$.

Donc on a : $fx + gy = b$ $\quad y = a - px$

$px + y = a$ $\quad fx + g(a - px) = b$.

$fx + ga - pgx = b$

$x(f - pg) = b - ga$. $\quad y = a - p\left(\frac{b - ga}{f - pg}\right) = a - \left(\frac{pb - pga}{f - pg}\right)$

$x = \frac{b - ga}{f - pg}$ $\quad = \frac{af - pga - pb + pga}{f - pg} = \frac{af - pb}{f - pg}$.

par $Am\,O.\,SO^3$ la réaction des sels ferreux par l'ammoniaque et le $Am\,O.\,CO^2$ est complète, magnésie, toutefois la solution ne tarde pas à se troubler.

Le phosphate sodique donne un ppté blanc qui ne présente rien de particulier.

Le cyanure jaune donne un ppté blanc bleuissant à l'air

le cyanure rouge un ppté bleu foncé (bleu de Turnbull)

Des Sels ferriques

Les sels ferriques donnent génér.t des solutions rouges ou jaunes rougeâtres traitées par les réactions dont nous avons parlé, $H\,S$ et $H\,S^2$ réduisent le sel ferrique et le transforment en sel ferreux.

Le dépôt de soufre pourrait être confondu avec $Zn\,S$ ou avec le hydrate d'alumine ou de glucine, mais le soufre se dégage d'une manière toute particulière que ne présente la formation d'aucun autre ppté, et plus par l'ébullition il se sublime, il agglomère.

Le sulfure ammonique exerce des actions différentes sur les sels ferriques. Il a d'abord une action réductrice analogue à celle de $H\,S$, accompagnée comme cette dernière d'un dégagement de soufre, il y a en suite formation de $S\,Am\,O^4$. $3\,SO^3\,Fe^2\,O^3 + 4\,S\,Am\,O. = Am\,O.\,SO^3 + 4\,HO + 2\,(SO^3\,Fe\,O) + S$

Un nouvel équiv.t de sulfure ammonique réagit alors sur le sel ferreux qui est formé et le ppte à l'état de protosulfure de fer.

$$2\,(SO^3\,Fe\,O) + 2\,(Am\,O.\,H\,S) = 2\,(Am\,O.\,SO^3) + 2\,(Fe\,S) + 2\,(HO)$$

Cette précipitation simultanée de soufre et de sulfure ferreux apparaît d'une manière évidente.

Le $KO.CO^2$ donne un dépôt de carbonate ferrique, d'un jaune rouge, insol. dans un excès.

Le $CO^2 Am O$ donne un précipité analogue mais qui n'est pas complt. insol. dans un excès.

Le bicarbonate de soude donne avec le précip. le CO^2 un précipité de carbon. ferrique qui est bien d'abord insoluble dans un excès de bicarbonate. Cette solubilité du carbonate ferrique dans les bicarbonates alcalins explique la présence du fer dans les eaux de source et de rivières.

Le $KO.HO$ donne un dépôt d'hydrate ferrique insoluble dans un excès de réactif, même en présence d'$AmCl$.

Le phosphate de soude donne un précipité blanc de phosphate ferrique, soluble, sauf sous l'influence de l'ammoniaque qui s'empare de l'ammoniaque et met en liberté le $Fe^2O^3.3HO$. Le phosphate ferrique est soluble dans un excès de sel ferrique, aussi quand on verse une petite quantité de phosphate alcalin dans une grande quantité de sel ferrique, ne voit-on pas apparaître de précipité.

Le phosphate ferrique est insoluble dans l'acide acétique.

Le cyanure jaune y donne un précipité bleu de Prusse.

Le cyanure rouge donne une simple coloration plus foncée, mais sans trace de précipité bleu, si le sel ferrique est en excès le sel ferreux.

Le sulfocyanure de potassium donne avec les sels ferriques une coloration rouge de sang très intense qui permet de reconnaître des traces presque infinies de sel ferrique, c'est donc un moyen de constater la présence de sel ferrique dans un sel ferreux, que le sulfocyanure ne colore pas, tel est exemple le sel ferrique. Si la quantité de sel ferrique est très faible

400

pourque la production de la teinte rouge soit appréciable, on conseille d'agiter la liqueur dans un tube avec un peu d'éther qui dissoudra la matière colorante et viendra gagner la surface du liquide par le repos, en y formant une couche d'une teinte prononcée.

Le sarmin de la soude fait bleu donne avec les acides une coloration bleue vers 90°, avec les alcalis au contraire un ppté noir bleuâtre, d'une intensité de couleur remarquable (Enoch)

Enfin les sels de fer chauffés au chalumeau avec du borax ou du CO^3Na^2 donnent à la flamme de réduction une perle d'un jaune verdâtre; à la flamme d'oxydation une perle rouge-brun foncé.

Manganèse

La source première du manganèse est le bioxyde peroxyde connu en minéralogie sous le nom de Pyrolusite, qui se présente sous forme de masses avec stalactites rayonnées (caractère qui les rapproche assez du sulfure d'antimoine) il existe aussi en minéralogie 2 peroxydes hydratés, ce sont l'Acerdèse et la Hausmannite. On connaît enfin un minerai de manganèse nommé Braunite, plus constituant par du Mn^2O^3 anhydre et beaucoup plus rare que la pyrolusite.

La Pyrolusite est employée: 1° à la production du Cl (traitement par HCl) 2° à la production de MnO_2 (traitement par la chaleur seule ou par SO^3H^2 sous l'influence de la chaleur) nous verrons plus tard comment on peut doser la quantité de MnO^2 pur contenue dans une pyrolusite en partant de la quantité de Cl qu'il peut dégager sous l'influence de HCl.

Extraction du Chrome manganeux.

On part ordt. dans les laboratoires des résidus de la fabrication de Cl.
Certaines marques renferment encore de la pyrolusite non décomposée, du MnCl plus de la silice provenant de l'attaque partielle des vitrages et la gangue par HCl, plus enfin la partie du minerai insoluble dans HCl.
En reprenant par l'eau on obtient un solution de MnCl contenant le plâtre moins le $CaSO^4$ qui se trouve dans cet état en solution dans une liqueur saturée de Cl. On évapore la solution et on obtient une matière colorée en jaune par le $FeCl^3$, on reprend dans l'eau et par cette nouvelle dissolution on prélève une fraction plus ou moins considérable suivant la quantité de fer qu'on veut faire entrer dans la dissolution. Il est à ce sujet utile de connaître la quantité de FeO^3 3HO que la fraction peut contenir par le CO^2 MnO. Le fer recueilli avec soin est débarrassé par les lavages de l'excès de CO^2 MnO employé et mis à travailler avec les eaux de la dissolution. Le CO^2 MnO se régénère sur le $FeCl^3$ en formant du MnCl, du FeO^3 3HO + CO^2. Le FeO^3 3HO résultant est lavé sur le filtre et contient le carbonate impur et se sépare par filtration. Tout le fer contenu dans les eaux est ainsi obtenu à l'état d'oxyde. Le fer dans la dissolution forme un petit excès qui est utilisé à l'état de MnCl pour qui pourra servir à la fabrication de tous les sels de manganèse, et suffira à ces effets de le garder à l'état de CO^2 MnO, qu'on transforme par l'acide carbonique et qu'on fera rentrer ailleurs.
Comme le bioxyde de manganèse est une matière première qui

404

n'est pas sans valeur commerciale et qui d'ailleurs a de grandes applications dans l'industrie, on s'est occupé à l'affranchir séparément de l'oxyde de manganèse et ayant servi à la préparation de Cl, j.-a. Voici comment :

1° On mélange les résidus de l'acide du H²S engagés à vase avec du nitro-oxyde et de la poussière de mélange est une sorte de pâte, il y a dégagé de vapeurs nitreuses et de sulfate de MnO et CaO. Par MnO qui devient MnO² insoluble on opère cette réglation en grand dans la cuve, la réaction se passe dans de grandes cornues en pâte, on produit des vapeurs de vapeurs nitreuses qui sont utilisées pour agir dans les chambres de plomb pour la régénération des gaz. 1°

2 On fait bouillir les résidus avec de la chaux en présence d'une quantité suffisante d'eau, la chaux décomposée de Fe²O³ et les solutions que le MnO, dépot de Fe²O³ 3 HO, formation de la CaO. La liqueur filtrée transformée par conséquent MnO et la CaO est traitée par l'installation par une quantité suffisante de CO². Toute la décomposition entre MnO et CO², dépot de MnO CO² et formation de la CaO, entre après qui par calcination fournit du MnO² anhydre.

3 Enfin dans les industries qui fournissent du CO² libre à bon marché on peut produire CO² libre à l'état de MnO CO², la solution obtenue en séparant par chaux les résidus de la préparation du Cl et les filtrants : et le produit ainsi obtenu est calciné à blanc.

Enfin les résidus de la préparation du Cl peuvent être traités dans les usines à gaz ou préalablement mélangés avec de la chaux et ils sont utilisés pour absorber le H²S des gaz de l'éclairage. Dans ce cas H²S passe d'abord à l'état de CaS

qui réagit ensuite sur MnH^2 pour former MnS insoluble.

Il existe différents degrés d'oxydation du Mn; ce sont MnO, Mn^2O^3, Mn^3O^4, MnO^2, MnO^3 et Mn^2O^7

L'oxyde rouge Mn^3O^4 s'obtient par la calcination du MnO^2 à une temp. élevée, il y a dans ce cas dégag.t de 1/3 de l'O. du MnO^2.

Le sesquioxyde Mn^2O^3 est un composé très instable.

Le protoxyde MnO est un composé plus stable et donné dans la calcination.

L'acide manganique MnO^3 s'obtient en chauffant dans un creuset d'argent MnO^2 avec de la potasse, on obtient ainsi une masse verte fondue presque uniquement de MnO^3K^2, il se forme en outre de l'oxyde rouge intermédiaire si la calcination n'est pas faite à chaud blanc; car dans ce cas une partie du MnO^2 se réduit à l'état de Mn^3O^4 pour fournir de l'O. lui-même au reste du MnO^2 dégag. nécess. à sa transformation en MnO^3.

Acide permanganique MnO^7. Le MnO^3K^2 sous l'influence de l'eau chaude se décompose en permanganate de potasse qui reste dissous et donne une coloration rouge et en MnO^2 qui se dépose sous forme de poudre brune

$$3(KO.MnO^3) + HO = MnO^2 + Mn^2O^7HO + 2(KO.HO)$$

Nota. L'oxyde intermédiaire Mn^3O^4 peut être rangé dans le type oxyde manganique et en effet la formule atomique de Mn^2O^3 est $\left.\begin{matrix}Mn''^2\\Mn''^2\\H^6\end{matrix}\right\}^{VI} O^{12}$ et le groupement moléculaire de ce composé est hexatomique comme celui de l'hydrate ferrique.

Les hydrates donnent deux séries d'anhydrides que voici:

1° $\left.\begin{matrix}Mn''\\Mn''\\H^4\end{matrix}\right\}^{VI} O^{10}$. 2° $\left.\begin{matrix}Mn''\\Mn''\\H^2\end{matrix}\right\}^{VI} O^{8}$. Si dans ce second anhydride

408

on remplace l'oxygène par Mn radical métallique nous aurons pour la formule rationnelle du manganèse $\left.\begin{matrix}Mn^{iv}\\Mn^{iv}\end{matrix}\right\}\cdot\ddot{O}^{8}$

Caractères des sels de Mn manganèse.

(Chlorure, nitrate ou sulfate)

1° H^2S pas de réaction.

2. Am^2S. Dépôt de MnS légèrement coloré de chair.

3. Carbonates alcalins. Dépôt blanc de CO^2MnO soluble en bicarb. dans $AmCl$ ajouté en grand excès. De même si on ajoute une quantité considérable d'$AmCl$ à la dissolution manganeuse, les carbonates alcalins ne produisent plus trace de ppté.

4. Bicarbonates. Même réaction.

5. La Potasse caustique donne un dépôt blanc d'hydrate manganeux peu stable, noircissant avec une grande rapidité à l'air et passant au ~~blanc~~ brun foncé.

6. L'ammoniaque donne une réaction analogue, seul. si on opère sur le chlorure contenant un excès d'acide, il arrive ou ne se forme pas de ppté par suite de la formation d'$AmCl$ qui masque la réaction.

7. La solution d'H^2O^2 par chlorure de chaux rouge le sel manganeux le fait passer à l'état de sel manganique qui laisse déposer de MnO^2 par addition d'un excès de réactif.

8. Le phosphate sodique donne un ppté blanc de phosphate manganeux décomposable au bout d'un certain temps par l'ammoniaque avec coloration brune.

9. Le cyanure jaune donne un dépôt blanc.

10. Le Chanvre rouge donne une pâte brune de couleur plus ou moins foncée.

11° Pour recommencer. De tel manganèse, on chauffe la substance avec du KO,ClO^5 ou prenez du bioxyde de plomb, il se produit ainsi une belle coloration d'acide hypomanganique qui constitue une des réactions les plus sensibles des sels manganèse. Seulement il faut avoir soin d'employer dans cette réaction un KO,ClO^5 à compos de chlorure de chaux, chlorure de chaux qui peut provenir de la préparation de l'acide chlorhydrique, de dernier résidu, plus souvent par la décomposition du sulfate de chlorure par le chlorure de chaux; car le chlorure de chaux plus du KO,ClO^5 donnerait du ClO qui détruirait notre acide hypomanganique.

Enfin au chalumeau chauffés avec du borax ou du sel de phosphore, les sels manganèse donnent une couleur rouge violette, avec le KO,ClO^5 à détonner d'un peu de nitre chauffés à la flamme réductrice, production d'une perle verte.

Du Cobalt.

Le Cobalt existe dans la nature à l'état de bellagis ou arsenicure de cobalt, non formant de faibles quantités de fer et de nickel. Il existe à l'état de cobalt arsenical non formant de AsO_3 ou peut de SO_3 ou TeO_2 du NiO. du CoO.

Le cobalt a quant de grandes applications industrielles (on en a de vue la base de belles couleurs bleues dans la peinture en porcelaine tire un grand parti). Nous ferons également la base du bleu de Thénard, il sera donc intéressant de connaître le mode d'extraction des composés cobaltiques en bleu.

412

Le fer, le cobalt et le nickel se trouvent toujours associés en proportions variables avec l'arsenic et de ces 3 corps ou plutôt de leurs composés en lors dit-elle évidemment mêlés de fonts.

1. On traite par l'eau régale l'un ou l'autre des minerais de cobalt, la réunion à l'état de AsO^5 le Ni, le Co, le Cu à l'état de chlorures ainsi que le Fe qui devienda Fe^2Cl^3.

La dissolution étant étendue pour un courant de SO^2 qui réduira AsO^5 à l'état de AsO^3 et le Fe^2Cl^3 à l'état de $FeCl$, après évaporation de la liqueur on ajoutera l'acide de SO^2 courant et HS qui portera AsO^3 à l'état de AsS^3 (opiment) précipité par le $CuCl$ à l'état de CuS. Après 12 heures de repos la liqueur surnage HS aura abandonné tout AsS^3.

Nouvelle filtration on obtient ainsi une solution contenant le fer, le nickel à l'état de chlorures ainsi que le cobalt etc.

2. Le minerai pulvérisé et mélangé avec une partie de S et 2 parties de KNO^3 est soumis à la fusion dans un creuset, le nitre oxyde un l'arsenic et sur le CO^2KO produit de la KS^3 sulfide d'arsenic et lamprant du KS de l'autre, les 2 sulfures en se combinant forment un arsénio-sulfure soluble dans l'eau, il se forme en outre des sulfures de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre etc insoluble dans l'eau.

Le produit de la fusion est pulvérisé et épuisé par l'eau jusqu'à élimination complète de l'arsénio-sulfure. Le résidu est traité par HCl qui dissout les sulfures métalliques à l'état de chlorures on fait arriver dans la liqueur filtrée un courant de HS qui précipite le CuS qui est en dissolution $NiCl$ + $CoCl$ + $FeCl$.

3. On calcine une partie de minerai avec 1/5 de nitre et 1/5 de CO^3K_2. L'on passe à l'état d'arsenic de potasse soluble, les métaux à l'état d'oxydes insolubles. Le produit est lavé avec ainsi beau et lavages réunis dans HCl. On filtre, on fait passer un courant de H_2S qui y met fin. Il se dépose du soufre, lavé pour le sulfoarsenic qui est mêlé à une grande quantité de CO_2. Le CO_2 est de l'acide arsenic à l'état d'As_2O_5. Le résidu du grillage est pulvérisé et calciné dans un creuset avec du bisulfate de potasse, après calcination on pulvérise de nouveau et on projette dans l'eau bouillante; par la calcination toute NiO, NiO, $2SO^3$ formés pendant le grillage peuvent avoir laissé dans le minerai passé à l'état d'As_2O_5 qui se combinent avec les oxydes NiO, FeO formés des arsenicates insolubles dans l'eau, le cobalt passe en dissolution à l'état de sulfate ainsi que le sulfate non décomposé par la calcination. As_2O_5 se combine aux oxydes NiO, FeO de préférence, mais si ces oxydes devaient exister dans le minerai en quantité insuffisante pour saturer As_2O_5, il pourrait arriver que une partie du CO_2 passât aussi à l'état d'arsenicate insoluble, pour éviter cette formation, on ajoute au minerai avant la calcination avec $2(SO^3)HOH$ une certaine quantité de FeO ou de SO^3Fe, de manière à ce que As_2O_5 trouve des bases pour se combiner. Le produit de la calcination est repris par l'eau bouillante, la dissolution est filtrée, elle est formée, avons nous vu, du SO^3Co, de SO^3Ni et des sels neutres à As_2O_5. On fait bouillir après addition de HCl, puis on y fait arriver un courant de SO^2 qui réduit As_2O_5 en As_2O_3

416

passant à l'état de NO_5 en présence de HCl. Puis dans la solution fortement acide on fait passer un courant de H_2S qui précipite As_2O_3 à l'état de As_2S_3. La solution filtrée est une liqueur rouge renfermant du $CoCl_2$ avec des traces de $NiCl_2$.

Par les 3 premiers procédés nous sommes tous parvenus à une solution renfermant du Co du Ni et du Fe à l'état de chlorures, voici comment on les sépare.

On commence à transformer en chlorure ferrique tout le Fe, puis comme cette solution de chlorure est toujours acide on y ajoute peu à peu du $NaCO^3$ et avec un peu trop d'alcali $Ni(OH)^2$ ne doit rester, tout le Fe se trouvera précipité à l'état de $Fe^2O^3 3HO$, le Co et le Ni restant pas précipités dans ces conditions.

Le fer étant ainsi complètement séparé, il faut ensuite se dire qu'on ajoute la liqueur alcaline avec précaution sans en mettre trop pour ne pas précipiter le Ni et le Co; on filtre et la solution est additionnée d'hypochlorite de chaux qui précipite immédiatement le Co à l'état de CoO^3 sous forme de dépôt noir; le Ni restera en dissolution et après filtration de ce dernier produit on arrive à une dissolution d'un beau vert complètement exempte de Co et de Fe.

Le cobalt forme un certain nombre d'oxydes.

1. Le protoxyde CoO, la base des sels de cobalt, s'obtient en précipitant une dissolution de sel cobaltique par $NaHO$. Il se forme ainsi un précipité d'hydrate cobaltique, $CoO HO$ d'abord vert qui par calcination devient anhydre et prend la forme d'une poudre noirâtre.

2. Le sesquioxyde Co^2O^3 est le résultat de la décomposition d'une solution de sel de cobalt en présence de $NaO.HO$ et du Cl.

3. L'oxyde intermédiaire CO^3O^4 est une composé analogue à l'oxyde ferreux ferrique (Fe^3O^4 oxyde magnétique) à l'oxyde manganeux-manganique (ou oxyde rouge Mn^3O^4) il détonne par calcination à l'air du CoO.

Quelques chimistes admettent encore des combinaisons aux proportions de sesquioxydes pour formule $CoO.3CO$ ou $CO^2O^3.CoO$; d'autres considèrent les prétendues combinaisons comme de simples mélanges de CO et CO^2O^3.

Caractères des dissolutions de protoxyde.

Les sels à base bleue sont en réalité les seuls sels de cobalt employés, cependant il existe des sels de sesquioxyde, mais ils sont très rares et altérables.

Les dissolutions des sels à base bleue sont roses si elles sont acides, neutres elles ont une couleur violacée bleue.

Avec HS pas de précipité.

Avec AmS précipité noir de CoS complètement insoluble dans HCl étendu (caractère de séparation avec le Fe, le Mn, le Zn, le Ni dont les sulfures sont solubles dans HCl étendu) précipité soluble dans HCl concentré.

Avec les carbonates alcalins précipité rose violacé de $CoCO^3$ soluble dans l'ammoniaque, dans $AmCl$, dans $AmO.CO^2$ ou dans $AmCy$.

Le bicarbonate de potasse donne un précipité de même couleur.

Le CO^2AmO donne un précipité soluble dans un excès de réactif avec production d'une teinte rose particulière.

La potasse caustique donne un précipité bleu clair qui se salit en vieillissant au contact de l'air, mais sans passer à l'état de $CO^2O^3.HO$ par la seule influence de l'O de l'air.

420

L'hypochlorite de chaux donne un dépôt noir de Co^2O^3 hydraté; si la liqueur est très étendue le prot peut ne pas apparaître.

Le $2(NaO, HO)\ PO^5$ donne un dépôt bleu clair.

Le cyanure jaune un dépôt verdâtre.

Le cyanure rouge un prot rouge brun.

Une des réactions les plus caractéristiques des sels de cobalt, c'est la réaction au chalumeau avec le borax ou avec le sel de phosphore. Ils donnent une perle limpide d'un beau bleu magnifique noir si l'on emploie trop de sel de cobalt.

Pyromagnétique. Nous avons oublié en parlant des caractères des dissolutions, une des réactions les plus caractéristiques des sels de cobalt, et qui sert de point de départ pour la séparation du cobalt et du nickel et dont l'idée est due à Berzélius. Si on ajoute à une dissolution de cobalt du KCy, il se forme un prot jaune rosâtre de $CoCy$ qui se redissout dans un excès de KCy en donnant une solution KCy verdâtre (cyanure double de K et de Co. $KCy\ CoCy$)

Si dans cette liqueur on ajoute du KCl, celui-ci détruit le cyanure KCy, formation de $KCl + KCy$, destruction par conséquent du cyanure double et reprotation de $CoCy$. Le $CoCy$ étant ainsi prot à nouveau, si on évapore le tout à siccité et prot à l'ébullition et si dans l'ébullition on ajoute alternat. du KCy et du KCl par petites portions, le CyO sera dans ces conditions insoluble dans KCl, mais ce dernier qui se trouve constamment en excès réagira sur le KCy qu'on ajoute par petites portions et dégage du HCy en formant du KCl. Prendre KCy libre qui attaquant peu à peu le $CoCy$ le transforme en $CoCy^3$ avec dégag. d'H. $CoCy^2 + HCy = CoCy^3 + H$.

Ce sesquicyanure se trouvant en fin de compte en présence d'un excès de HCy
Cy combine en formant un composé nouveau sesquicyanure cyanure, précipité
jaune cobaltate de potasse, combinaison difficile pouvant cristalliser en magnifiques
prismes obliques d'un jaune pâle, ayant pour formule $Co^2Cy^3(KCy)^3$ ou
$Co^2K^3Cy^6$. Ce composé est soluble dans l'eau et reste en dissolution dans la
réaction qui nous occupe, malgré l'excès de HCy que contient la liqueur, car il
n'est pas décomposé par HCl comme le Co^2Cy^3HCy. Cette réaction est un peu longue
mais très caractéristique et n'est pas sans danger pour l'opérateur à cause du CyH qui se dégage constamment.

En résumé maintenant pour la série d'ammoniums composés dont le
cobalt constitue seulement le plus important, composés découverts par
un chimiste allemand et sur lesquels je voudrais attirer l'attention en
France. Sans nous arrêter à en donner le mode de préparation, nous en
donnerons simplement la formule.

1° De ces ammoniums a pour formule $Ag^3H^9Co^{iii}$, c'est le cobaltiammium
il dérive d'une molécule triatomique d'ammonium Ag^3H^{12} dans
laquelle le radical Co^{iii} a remplacé 3 H. Ce composé forme des sels bleus.

2° L'amicobaltiammium, c'est le métal précédent dans lequel 1 H a
été remplacé par une molécule $2AgH^4$, sa formule est donc $Ag^3\left\{\begin{matrix}Co^{iii}\\H^8\\AgH^4\end{matrix}\right.$
ou $Ag^3H^{12}Co^{iii}H^8$. Ce métal forme des sels lustrés cobaltiques ou prismes incolores.

3° Un autre composé dérive du cobaltiammium dans lequel 2 H ont
été remplacés par 2 AgH^4 pour former $Ag^3\left\{\begin{matrix}Co^{iii}\\AgH^4\\AgH^4\\H^7\end{matrix}\right. = Ag^5H^5Co^{iii}$ c'est une composition
encore plus complexe, issu du cobaltiammium dans lequel 1 H a été

424

remplacé par de l'Ag H⁴ et l'acide par du NO² la formule entière $Ag^3 \left\{ \begin{matrix} C^6 \\ H^7 \\ NO^2 \\ Ag H^4 \end{matrix} \right. =$ $Ag^5 C^{14} H^{18} O^2$. Ce métal forme des sels jaunes.

Le sel cobaltique qui se forme dans une des réactions les plus remarquables du cobalt. En effet quand on traite une dissolution concentrée de cobalt (cristallisé) par du Na Cl et de l'eau oxygénée, puis de nitrate de potasse en présence d'acide acétique, on obtient une formation lente mais sûre d'un gâteau d'un beau jaune, gâteau qui se prolongeant pour de nitrite de potasse et de cobalt, mais qui d'après Frémy donnait un autre sel cobaltique.

On connaît enfin un dernier ammoniure cobaltique d'iodure de cobaltammoniume dans lequel 3 d'H auraient été remplacés par 3 Ag H⁴ il a pour formule $Ag^3 \left\{ \begin{matrix} C^6 \\ Ag H^4 \\ Ag H^4 \\ Ag H^4 \\ I^6 \end{matrix} \right. = Ag^6 C^{18} H^{18}$.

Nickel

Le nickel existe dans la nature à l'état de sulfo-arsenure sous forme de minerai d'une couleur gris particulière parce qu'il est de filons jaunes constitués par leur sulfure et dans la couleur rappelle celle du bronze. Ce sont ces minerais qui servent à l'extraction du nickel, métal qui entre pour une assez forte proportion dans la monnaie suisse et qui allié en petite quantité au laiton forme le maillechort.

Le nickel du commerce s'extrait du kupfernickel (arsenure de Ni) ou du speiss, arsenio-sulfure, produit d'usines, fort répandu dans le commerce et contenant presque la moitié de son poids de nickel. Dans ces traités de minerais on grille avec soin après pulvérisation, dans un fourneau à sole

le résidu est donné à chaud dans l'Allemagne, la dissolution est étendue à une quantité de bouillie de cuve - telle que 80 à 100 en grand cuvi, on chauffe jusqu'à l'ébullition pour compléter la réduction à 60° et pour chasser l'excès de SO².

On fait passer ensuite dans la liqueur froide encore 100 un courant de HS pour précipiter le reste du Cu en même temps que Ag, Pb, Bi; on laisse reposer pendant 12 heures le liquide saturé d'HS, on sépare par le filtre les sulfures et on évapore la liqueur à sec, le résidu de l'évapo: contient encore 6 M, on prend de cette 0 ad de fer, traité par l'eau il donne une solution presque neutre qui traité par l'eau 0 M 10 amène à l'état d'oxyde, il est quantité de HCl, le fer est le doit passer avec 1 litre de pour le brûler, on ajoute alors du Bad. 0° ou du Cad. 0° pour précipiter les métaux pour brûler à l'état de M 0 3 HO, la séparation est complète à l'ébullition si la liqueur ne contient pas assez de SO³ 10 pour précipiter toute la baryte ou toute la chaux qui a servi à la réaction. Il faudrait en ajouter suffisamment pour précipiter à la fois les sulfates et les oxydes métalliques. Enfin la liqueur filtrée ne renferme plus que du Na: qu'on précipite par un carbonate alcalin. Le 0 M 10 converti en sulfate est chauffé à une violente feu de forge dans un creuset fermé dans du Na pur. On chauffe 2 M 10 à cette temp. dans un creuset tarré qu'on pèse à nouveau mais d'une pureté suffisante pour les applications industrielles, il retient du charbon.

Réactions des sels de nickel.

Les sels de nickel sont verts, ils ne donnent rien avec HS

$$\text{Sulfures} \left\{ \begin{matrix} S \\ Ni \\ Fe \\ Co \\ As \end{matrix} \right\} + ClO^1 . NaO = \frac{\frac{AsS^3 . SNa}{CoO^3}}{\frac{FeO^3}{NiO^3}} + \text{hypochlorite de } CaO$$

$AmS + Ni = NiS$ sol dans AmS mais en fait bouillie insoluble

Par l'ord. dépôt noir de Co. S. très soluble dans les acides faibles, à peine soluble dans les acides concentrés, soluble en totalité dans l'eau régale.

Les carbonates alcalins donnent avec dépôt de Co. un précipité rose de Co. HO. soluble dans Co. Amm. Il en est de même de Co. HO. HO.

Le Co. Amm. donne un dépôt rose soluble en totalité dans un excès de réactif en donnant une solution d'un beau bleu.

L'Amm. en petite quantité donne un précipité rose de Co. HO. HO qui se dissout avec la plus grande facilité dans un excès précipité. + color. bleue comme ci

Le Co. HO donne un précipité rose pomme, soluble dans un excès de Co. HO, soluble en totalité dans Co. Amm. Le Co. HO précipité qu'il la totalité du nitrate donne en dissolution dans une liqueur dont formons Amm ou Amm. en excès.

Le cyanure jaune donne un précipité rose clair. + color. de 1 excès

Le cyanure rouge une coloration caractéristique jaune verdâtre (feuille morte)

Le Kly donne d'abord un précipité rose soluble dans un excès de réactif précipité de cette dissolution par Kly. Si on traite cette dissolution à l'ébullition, par des additions alternatives de petites quantités de Kly et d'Kly on n'obtient jamais la formation d'un composé analogue au cyano-cobaltate de potasse soluble en présence d'un excès d'Kly, seulement lorsque la quantité de Kly déterminée par addition d'Kly à la liqueur renfermant le Co. Kly en dissolution, ne dépassera pas, ne deviendra jamais dans un excès de Kly et d'Kly qu'on ajoutera alternat. et quelque longtemps que l'on prolonge l'ébullition. Effet au chalumeau les sels de nickel donnent avec le borax une perle brune-verdâtre foncée plus ou moins feuille-morte, se rapprochant de la couleur fournie par la réaction du cyanure rouge

Ni. Co. Zn Mn. fe.

Separation des Métaux du 4e Groupe.

Nous admettons ces métaux devenus à l'état de sulfates, nitrates ou mieux encore de chlorures.

De plus si l'un des métaux a l'ammoniac est le fer, nous supposerons toujours que la liqueur ait été préalablement soumise à l'action d'un courant de Cl et agissant par son action conséquemment avec $FeCl$ pour le transformer en Fe^2Cl^3 pour les autres chlorures restent à l'état de protochlorures.

Fe^2Cl^3 / Mn Cl / On ajoute du CO^2Ba et on fait bouillir, au bout de peu de temps il se sépare le fer en poudre à l'état de Fe^2O^3 3 HO, il reste en dissolution la totalité du Mn Cl. Le précipité est un mélange de Fe^2O^3 3 HO plus excès de CO^2Ba employé on le reprend par HCl qui dissout le fer et laisse puis la solution est traitée par SO^3HO qui précipite le Ba à l'état de SO^3BaO. La solution filtrée fournit ensuite le carbonate des dissolutions formées. 2. On peut employer le succinate ammoniaque qui précipite le fer et le manganèse reste en dissolution.

Fe^2Cl^3 / Zn Cl / On a la solution étant préalablement neutralisée par addition d'ammoniac de sorte qu'elle ne contienne que du $Cl^4H^3N^4$ libre (qui interviendra au lieu de la réaction) puis on la traite par H^2S qui précipite la totalité du Zn à l'état de ZnS et réduit le Fe^2Cl^3 à l'état de $FeCl$ avec dégagement de soufre. 2. On ajoute de l'ammoniaque et du CO^2Ba dont le mélange détermine la précipitation de tous les oxydes à formule générale M^2O^3 à l'état d'hydrates. Fe^2Cl^3 est donc ainsi précipité en totalité, le Zn reste dans la solution

1/ $\left.\begin{matrix} Fe^2O^3 ClH \\ MnO\ ClH \end{matrix}\right\} + ClAmO + AmO = \frac{Sol}{Sol.}$

2/ $\quad \text{id} \quad + \overline{S}.AmO = \frac{\overline{S}.AmO}{AmCl}$

$\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ BaCl \end{matrix}\right\} SO^3HO = \frac{Fe^2O^3 3SO^3 \text{ sol}}{SO^3 BaO \text{ insol.}}$

3/ $\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ MnCl \end{matrix}\right\} + CO^2 BaO = \frac{Fe^2O^3 3HO + CO^2 BaO}{MnCl \text{ sol.}} \Big\} HCl =$

1/ $\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{neutralisation par} \\ \overline{A} \text{ de } NaO. \\ + \overline{A} \end{matrix} + HS = \frac{ZnS -}{FeCl + S} \downarrow$ $\Big\}$ 2/ $\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} AmO \\ + AmCl \end{matrix} = \frac{Fe^2O^3 3HO}{AmCl} + HS = ZnS$

2/ $\cancel{\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \end{matrix}}$

1/ $\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ CoCl \end{matrix}\right\} + Am\,S = \dfrac{\overset{\times S \nearrow}{\begin{matrix} Fe^2S^2 \\ CoS \end{matrix}}}{} \Big\} + \bar{A}$ ou HCl 1/10 $= \dfrac{CoS \text{ insol}}{\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ \text{ou } FeC\bar{A} \end{matrix}\Big\} \text{sol.}}$

2/ $\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ CoCl \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} Am\,O \\ AmCl \end{matrix}\Big\} = \dfrac{Fe^2O^3\,3HO}{CoCl + HS} = CoS.$

1/ $\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ NiCl \end{matrix}\right\} + Am\,S = \dfrac{\begin{matrix} Fe^2S^2 \\ NiS \end{matrix}\Big\} + HCl\ 1/10}{} = \dfrac{Fe^2Cl^3}{NiS \text{ insol.}}$

2/ $\left.\begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ NiCl \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} Am\,O \\ AmCl \end{matrix} = \dfrac{Fe^2O^3\,3HO}{NiCl + HS} = NiS$

1/ $\left.\begin{matrix} MnCl \\ ZnCl \end{matrix}\right\} + \bar{A}\,NaO$ pr. neutral $+ HS = \dfrac{ZnS \text{ insol}}{MnCl}$

2/ $\left.\begin{matrix} MnCl \\ ZnCl \end{matrix}\right\} + KO.HO = \dfrac{\overset{\text{sol. incolore}}{ZnO.HO.KO.HO} + HS}{\underset{\text{pr. } MnO^2}{Mn^2O^3} \text{ ppté}}$

1/ $\left.\begin{matrix} MnCl \\ CoCl \end{matrix}\right\} + Am\,S = \left.\begin{matrix} MnS \\ CoS \end{matrix}\right\} + HCl\ 1/10$ ou $\bar{A}$ fort $= \dfrac{CoS \text{ insol}}{MnCl \text{ sol}}$ ou $Mn\bar{A}$ sol

2/ $\left.\begin{matrix} MnCl \\ CoCl \end{matrix}\right\} + Am\,O + \underset{\text{oxydant}}{Mn^2O^7} + HCl = \left\{\begin{matrix} CoCl \\ \text{ppté } A_3 \left\{\begin{matrix} H5 \\ H4 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$ bleu violet

Base rosé cobaltique

1/ $\left.\begin{matrix} MnCl \\ NiCl \end{matrix}\right\} + Am\,S = \left.\begin{matrix} MnS \\ NiS \end{matrix}\right\} + HCl\ 1/10$ ou $\bar{A}$ fort $= \dfrac{NiS \text{ insol}}{MnCl \text{ sol}}$ ou $Mn\bar{A}$ sol.

2/ $\left.\begin{matrix} ClMn \\ ClNa \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} Am\,O \\ ClH \end{matrix}$ $\dfrac{\text{Gen. } MnO^2}{\text{Sol.}}$

2/ $\left.\begin{matrix} ClMn \\ ClNi \end{matrix}\right\} + CoCl\,CaO = \dfrac{Ni \text{ sol}}{Co \text{ insol}}$

a/ $\left.\begin{matrix} ZnCl \\ CoCl \end{matrix}\right\} + \bar{A}.NaO$ pr. neutral $+ \bar{A} = \dfrac{ZnS}{CoCl}$

a/ $\left.\begin{matrix} ZnCl \\ NiCl \end{matrix}\right\} + \bar{A}.NaO$ pr. neutral $+ HS = \dfrac{ZnS}{NiCl}$

b/ $\left.\begin{matrix} ZnCl \\ CoCl \end{matrix}\right\} + Am\,S = \begin{matrix} ZnS \\ CoS \end{matrix} + ClH = \dfrac{\text{Sol}}{\text{Insol.}}$

$\left.\begin{matrix} ZnCl \\ CoCl \end{matrix}\right\} + KO.HO = \dfrac{ZnO.KO \text{ sol.}}{CoO. \text{ ppté}}$

et est potable ensuite de cette solution alcaline pour une couleur d'HS.

Fe^2O^3 } 1° le sulfure ammonique ppte le Co O à l'état de CoS. et Fe^2O^3 à
CoO } l'état de Fe^2S^3 avec dépôt de soufre. Le ppté par surfitre est lavé
ensuite traité par du HCl étendu au 1/10 ou de l'acide acétique concentré qui dissout le FeS mais pas l'avec de CoS.

2. Addition d'Amo et d'AmCl, précipitation du fer à l'état de Fe^2O^3, HO. La liqueur filtrée est traitée par HS qui ppte FeS et le Co à l'état de CoS.

Fe^2O^3 } 1. Précipitation par AmS, séparation des 2 sulfures en les
NiO } traitant par HCl 1/10 qui dissoudra FeS et laissera NiS.

2. Précipitation du Fe^2O^3 par un mélange d'Amo + AmCl. Il reste dans la solution les ppts après précipitation par HS.

MnO } 1°. Après saturation de l'acide par l'ammoniaque, si acide
ZnO } libre il y a, on traite la liqueur par HS qui ppte ZnS.
et MnO reste en dissolution.

2. On traite par HO,HO qui ppte ZnO,HO soluble dans un excès de réactif et MnO,HO insoluble dans cet excès, devenant facilement MnO^2 au contact de l'air. La liqueur filtrée est ensuite traitée par HS qui ppte ZnS.

MnO } On ppte par AmS qui ppte MnS et CoS, après lavage le mélange
CoO } des 2 sulfures est repris par de HCl étendu au 1/10 ou par de l'acide acétique concentré qui dissout MnS et ne dissout pas CoS.

On sépare de même un mélange de MnO et de NiO.

Quand on a un mélange de manganèse et de cobalt, dans une dissolution la réaction au chalumeau ne sera pas suffisante pour reconnaître la

présente de ces 2 métaux, que nous calculerons comme perte blanc. Nous en donnera une violette et ces 2 couleurs nous présenteront une perte de couleur intermédiaire où la part du Co et du Ni sera fort difficile à établir.

Zn(l) Après calcination de la liqueur au rouge et lavage de la masse de rouge CoO un courant d'H est injecté à froid, le Co(l) passera en dissolution à la filtration.

On opérera de même la séparation du Zn et du Ni.

Ni(l) Le meilleur procédé de séparation de ces métaux est le procédé Liebig. Son principe qui est du procédé qui consiste à traiter le mélange des 2 solutions par de l'hypochlorite de chaux qui doit jouer le rôle de la dissolution d'H. Vitriol de 66°. 3440 et n'exerce aucune action sur le Ni(l), cette séparation n'est pas moins que rigoureuse, les dissolutions de métal, même étendues ne laissent pas de trouble par ad. de cette solution d'hypochlorite de Ni 0. 23 3440 à froid comme les dissol.

Procédé Liebig.

Ce procédé un peu long à la vérité, consiste à traiter la solution des 2 sels par du Klg, il faut d'abord précipiter les 2 gangues Colg et Nilg qui ne s'entraînent pas si on précipite dans un excès de Klg avec formation de 2 gangues doubles (Klg.Nilg) et Klg+Colg). Par addition d'un excès de Klg, décomposition des 2 gangues, dégag. de Klg et précipitation à nouveau des 2 gangues sous forme de Nilg et Colg.

Si on veut après précipitation on fait bouillir ensemble ces liqueurs et gangues et que pendant l'ébullition on ajoute à l'ammoniaque et par petites portions

$$\left.\begin{matrix} CoCl \\ + AmO \\ Ni \end{matrix}\right\} Mn^2O^4 \; O^3KO = \left.\begin{matrix} CoO^3Am\,O \\ NiO \\ MnO^2 \end{matrix}\right\} + ClH = \left.\begin{matrix} Cl \\ ClM \end{matrix}\right. \; \left.\begin{matrix} Am^3 \cdot Co^{2''} \\ H7 \\ Am^2 \end{matrix}\right\} Cl3$$

(Fixt)

$$\left.\begin{matrix} NiCl \\ CoCl \end{matrix}\right\} + CaO.CaO = \frac{CoO^3\,3HO\ \text{gy.t}}{NiCl}$$

$$\left.\begin{matrix} NiCl \\ CoCl \end{matrix}\right\} + Kly = \left.\begin{matrix} Nily \\ Coly \end{matrix}\right\} \text{pp}^{t} + \left.\begin{matrix} Kly \\ \text{in excès} \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Kly \\ Kly \end{matrix}\right| \left.\begin{matrix} Nily \\ Coly \end{matrix}\right\} \text{sol.} + 2Hl = \left.\begin{matrix} 2Kl \\ 2Hly \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} Nily \\ Coly \end{matrix}\right\}$$

V. suite page 436.

436

Méthode

$$\left.\begin{matrix} Ni\,Cy \\ Co\,Cy \end{matrix}\right\} + 6\,HCl + 6\,KCy = \frac{Ni^2Cy^3KCy \text{ insol}}{Co^2Cy^3CyK \text{ sol.}}$$ puis on a $Ni^2Cy^6K^3 + 6\,HCl = Ni^2Cl^3 + 3\,KCl + 6\,CyH$ soluble

les 2 en solut. se décomp. $Co^2Cy^6K^3 + Ni^2Cl^3 = \frac{K^3Cl^3 \text{ sol}}{Co^2Ni^2Cy^6} + 2\,HO.KO = \frac{Co^2KO^2Cy^6 \text{ sol.}}{NiO.HO}$

$$\frac{CoCl^2KO^2Cy^6 + NiO^2 = CoCl^2 + NiO^2 - CoO^2NiO^2}{NiO.HO} + HCl = Ni^2Cl^3$$

Donc $Cy^3Co^2, 3\,CyK$ sol. si les liq. acides on a $\frac{NiO.HO}{Cy^3Co^2, CyK}$

$$Cy^3Co^2, 3\,CyNi \Big\} + ClH + KO =$$

du HCl et le HCy; le HCy restera d'abord insoluble sous forme de
mercheloïsmure de potassium insoluble, tandis que le CoCy sous
l'influence du CyH dégagé par l'action de HCl sur HCy, ne tardera
pas à se trouver transformé en Co^2Cy^3 3 Cy soluble.
Le cyanoïdallate une fois formé, le cyanure de nickel jusque lors insol-
ble se dissout à son tour en forçant l'acide par le cyanoïdallate à laisser
il va se dédoubler dans HCl avec dégag.t de CyH et formation de NiCl
soluble qui a son tour, en présence du cyanoïdallate alcalin
va déterminer une double décomposition dont le résultat sera
du KCl soluble et du cyanure hallaté de nickel insoluble.

$$CoCy^6K^3 + Ni^3Cl^3 = CoCy^6Ni^3 + 3(KCl)$$

Le cobalt et le nickel seront donc de cette façon séparés
totalement après. On mainteneille sur filtre et on lave pour en laver KCl, KCy
et KCl produit de toutes les réactions, puis on fait bouillir le précipité avec KO/HO
qui décomposera le précipité en formation de cyanoïdallate de potasse soluble
et de Ni^3O^3 insoluble. On filtre de nouveau et la solution ainsi pure de
nickel est évaporée à sec puis calcinée pour décomposer le cyanoïdallate
de potasse. Le résidu reste comme résidu à l'état de CO^2 qui reprend
par AO^5HO pour du nitrate cobaltieux en dissolution.
On redissout ensuite par le AO^5HO dans HCl et on obtient une
solution verte de NiCl.

Fe^2Cl^3
$MnCl$
$ZnCl$ } 1. La teinte la liqueur si elle est acide par addition d'acétate
de soude puis concentrée à HS qui précipite Zn à l'état de ZnS. La

liqueur renfermera du MnCl et du FeCl.

2. Un mélange d'MnO et d'MnO2 oxyde Fe^2O^3 3HO et y ajoute un manganèse passeront à la filtration.

3. Traité par HO+HO, le fer devient FeO HO soluble, oxydable par HCl le manganèse à l'état de MnO HO, le fer à l'état de Fe^2O^3 3HO, se sépare sous forme d'hydrate et laisse en suspension traité par de l'acide sulfurique et chauffé en présence d'un peu de Fe^2O^3, MnO, CoO oxydé par HCl au 1/10 qui détruira FeS et MnS et laisse un CoS, produit insoluble.

On traitera de même un mélange de Fe^2O^3, MnCl et NiCl (NiS insoluble).

Fe^2O^3, ZnCl, CoCl ou NiCl } 1. HO+HO. formation en présence d'un excès de réactif de ZnO. HO soluble et oxydable après filtration par HS; sans filtre restera un mélange d'hydrate ferrique et sulfure de nickel ou cobalt.

4. Traitement par MnO+MnO2 oxydation de Fe^2O^3 3HO les autres métaux restent en dissolution à l'état de chlorures.

3. L'OxyS donnera un précipité de CoS ou de NiS insoluble dans HCl étendu, les sulfures de fer et de manganèse restent solubles dans cet acide.

MnCl, NiCl ou CoCl, ZnCl } transformation à l'état de sulfures: MnS, ZnS solubles, NiS ou CoS insoluble dans HCl ½.

Fe^2O^3, ZnCl, MnCl, NiCl, CoCl } Si encore on transformera les chlorures solubles en sulfures insolubles en portant la solution par OxyS. Après avoir opéré précédemment par HCl étendu, on dissoudra à l'état de chlorures ZnS, FeS et MnS (dissolution que l'on aide zymes) NiS et CoS restent insolubles.

1/ $\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ MnCl \\ ZnCl \end{array}\right\} + \underset{\text{neutral.}}{A.NaO} + HS = \left.\begin{array}{l} ZnS \text{ ppté} \\ \hline MnCl \\ Fe^2Cl \end{array}\right\}$

2/ $\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ MnCl \\ ZnCl \end{array}\right\} + \begin{array}{l} AmO \\ AmCl \end{array} = \begin{array}{l} Fe^2O^3.3HO \\ \hline MnCl \\ ZnCl \end{array}$

3/ $\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ MnCl \\ ZnCl \end{array}\right\} + KO.HO = \begin{array}{l} Fe^2O^3.3HO \text{ insol} \\ \hline MnO.KO \\ ZnO.KO \end{array}$

$\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ MnCl \\ CoCl \end{array}\right\} + AmS = \left.\begin{array}{l} FeS \\ MnS \\ CoS \end{array}\right\} + \underset{1/10}{HCl} \left\{\begin{array}{l} \cancel{AmS} \\ CoS \\ \hline Fe^2Cl^3 \\ MnCl \end{array}\right.$

$\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ MnCl \\ NiCl \end{array}\right| AmS = \left.\begin{array}{l} FeS \\ MnS \\ \cancel{NiS} \end{array}\right| + \underset{1/10}{HCl} = \begin{array}{l} \cancel{AmS} \\ NiS \\ \hline Fe^2Cl^3 \\ MnCl \end{array}$

1/ $\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \\ NiCl \\ \text{ou } CoCl \end{array}\right\} + \underset{\text{excès}}{KO.HO} = \begin{array}{l} Fe^2O^3 \\ NiO \text{ ou } CoO \\ \hline ZnO.KO + HS = ZnS \end{array}$

2/ $\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \\ NiCl \\ \text{ou } CoCl \end{array}\right\} + \begin{array}{l} AmO \\ AmCl \end{array} = \begin{array}{l} Fe^2O^3 \\ \hline ZnCl \\ NiCl \\ \text{ou } CoCl \end{array}$

3/ $\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \\ NiCl \\ \text{ou } CoCl \end{array}\right\} + AmS \left.\begin{array}{l} FeS \\ ZnS \\ NiS \\ \text{ou } CoS \end{array}\right\} + \underset{1/10}{HCl} = \begin{array}{l} \cancel{ZnCl} \\ \cancel{Fe^2Cl^3} \text{ sol} \\ \hline CoS \\ \text{ou } NiS \text{ ppté} \end{array}$

$\left.\begin{array}{l} MnCl \\ ZnCl \\ NiCl \text{ ou } CoCl \end{array}\right\} + AmS = \left.\begin{array}{l} MnS \\ ZnS \\ NiS \text{ ou } CoS \end{array}\right\} + \underset{1/10}{HCl} = \begin{array}{l} MnCl \\ ZnCl \\ \hline NiS \text{ ou } CoS \end{array}$

$\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \\ MnCl \\ NiCl \\ CoCl \end{array}\right\} + AmS = \left.\begin{array}{l} FeS \\ ZnS \\ MnS \\ NiS \\ CoS \end{array}\right\} + \underset{1/10}{HCl} \begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ ZnCl \\ MnCl \\ \hline NiS \\ CoS \end{array}$

440

En faisant des analyses chimiques, on avait eu souvent des dissolutions plus complètes en employant ensuite des métaux du 4e groupe, ensuite des métaux du 3e groupe, et l'impossibilité de savoir les séparer.

Voici les réactions sur lesquelles elle est basée.

1. Traitée comme pareille dissolution après addition d'un grand excès de sel ammoniacal à l'aide du nitrique de l'acide, p.ex. par du sulfure ammonique, l'oxyde qui est du 3e groupe restera en dissolution. Alumine, glucine, chrome, zircone, les métaux du 4e groupe au contraire sont portés à l'état de sulfures insolubles.

2. La potasse caustique dissout en excès pour les redissoudre après les hydrates d'alumine, de glucine, de chrome et de zinc et pour les redissoudre les hydrates ferrique, manganeux, cobaltique, nickelique et l'oxyde de potasse.

3. Un mélange d'oxyde et d'oxyde pris tous les deux à base d'yttrium forment une série de 3 d'alumine, glucine, chrome, zircone, ferrique, zinc, fer, zinc et de manganèse à l'état de chlorures. On commencera par faire passer un courant de chlorhydrique jusqu'à ce qu'il en soit saturé, puis après ébullition prolongée pour chasser l'excès de HCl nous traiterons la dissolution par un mélange d'oxyde et d'oxyde pris à l'état d'hydrates. L'hydrate d'alumine et l'hydrate ferrique, zinc et le zinc restent en dissolution à l'état de chlorures (a). Le précipité (a) recueilli sur filtre est lavé à l'eau distillée après lavage précipité à l'acide

une solution ammoniacale d'Uranl, et ensuite redissoute par HCl;
cette solution est additionnée d'un grand excès de teinture ammoniaque puis
traitée par Am. S. Tout le fer sera porté à l'état de Fe S que l'on jettera sur filtre
et après redissoudra dans HCl après lavage préalable, dessication et calcination,
on aura ainsi une dissolution qui ne renfermera que du Fe Cl qui
fournira les caractères des dissolutions de protoxyde de fer.
L'alumine restera en dissolution à la faveur du T. Uranl. cette solution
rapprochée à siccité et calcinée pour chasser le sel ammoniaque, on
reprend le résidu par HCl et la dissolution sera enfin portée à
l'état d'hydrate d'alumine par le Sbr.
L'acide pour la solution a/ sera porté par un excès d'HCl. Le
précipité sur filtre et lavé sera redissous dans HCl puis traité enfin
la nouvelle dissolution par un grand excès de KO.KO, le fer passera à
l'état de Zn.KO insoluble et dans la dissolution filtrée sera enfin porté
par HCl. Le manganèse sera porté par KO.KO à l'état de MnO.KO
qui après filtration et lavage sera redissous dans HCl et fournira
enfin les caractères d'une solution manganeuse.

Soit maintenant une dissolution renfermant tous les métaux des 8e et
9e groupes. Commençons par une première séparation en mettant à part
la solution acidulée par HCl dans laquelle traitée par une dissolution
d'Uranl + Amo, nous précipitons ainsi à l'état d'hydrates tous les oxydes
agissant p. formule générale RO3 sauf le Zn qui reste en dissolution

précédent. Nous savons que le Fe^2O^3 nous aurons donc comme produits les hydrates d'alumine, de glucine, de chrome, de manganèse et de magnésie.

Le précipité recueilli sur le filtre des lavages sera mis en solution d'ammoniaque (les produits de la lavage seront ajoutés à la solution ammoniacale filtrée 1.) puis il sera distillé, il sera ensuite dissous dans HCl, cette nouvelle solution (A) sera traitée par de KOS en présence d'un grand excès de bicarbonate ammoniaque, le fer du Fe^2O^3 sera seul précipité à l'état de Fe^2S^3 avec dépôt de soufre, séparé par filtration, puis lavé (B). Quant à la solution filtrée B elle contiendra les chlorures d'alumine, de glucine, de manganèse et de chrome, on la fera à siccité et on calcinera pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu de la calcination sera redissous en totalité dans HCl et la nouvelle solution renfermera les 4 métaux et l'état de chlorure sera traité par KO HO en excès qui formera des sels solubles KO^3HO, GlO^3KO, CrO^3KO et un sel insoluble MnO^3KO qui se séparera par filtration et que on lavera avec une dissolution étendue de KO HO (C). Quant à la solution résultant de cette dernière filtration (C) elle sera séparée à froid puis traitée avec du nitre, CrO^3KO donnera CrO^3HO, l'alumine et la glucine se mettent à l'état de sels de potasse, le reste de la calcination repris par l'eau donnera une liqueur qui traitée par $AmCl$ fournira une pâte qui contiendra l'alumine et la glucine à l'état d'hydrates (D). La liqueur filtrée renfermera le chromate à l'état de chromate, mais comme il se réduirait en alun de chrome dont la solution aura rouge (D.) Enfin le précipité (B) sera calciné pour chasser l'excès d'$AmCl$ ou mieux lavé avec soin à l'eau distillée sera redissous dans KO HO et la solution concentrée à l'ébullition, MnO^3KO ne subira

aucune altération, $Al^2O^3.HO$ seul étant dissous et laissant après toute la glucine à l'état de $Gl^2O^3.HO$ (e). La liqueur filtrée bouillante contient toute l'alumine à l'état de $Al^2O^3.HO$ et $Gl^2O^3.HO$ on la précipite à froid par $Am\,Cl$ à l'état de $Al^2O^3.HO$ (e') En traitant la solution primitive par $Am\,Cl$ nous avons obtenu une solution 1 contenant $Zn\,Cl$. $Mn\,Cl$. $Fe\,Cl$. Cet appareil représente des gâteaux. Cette solution 1 fut traitée par $Am\,S$ qui précipite à froid le métal comme sulfure, le gâteau recueilli sur filtre, puis lavé et redissout sera repris par une solution d'HCl pure au $\frac{1}{10}$, qui redissout $Zn\,S$ et $Mn\,S$ (F) et laisse $Ni\,S$ et $Co\,S$ (f). Nouvelle filtration lavage du gâteau à l'eau distillée. La solution filtrée (F') contient $Zn\,Cl$ et $Mn\,Cl$; nous la traitons par un excès de $HO.HO$ qui dissout le zinc à l'état de $ZnO.KO$ (G) et précipite Mn à l'état de $MnO.HO$ sans le redissoudre. Donc d'une part solution de $ZnO.KO$, de l'autre précipité de $MnO.HO$ pesant représentant au moins (g) on recueille le précipité sur filtre et la liqueur qui passe traitée par HS donnera un précipité blanc de ZnS. (h)

Reste encore notre précipité (f) de NiS et CoS, comme ces sulfures se dissolvent avec peine même dans HCl concentré, nous les distillons dans de l'eau régale à l'état de chlorures. On obtient ainsi une solution que nous traitons par la potasse, nous la traitons suivant le procédé de Liebig par du HgO hydraté, puis par HCl pour opérer à nouveau les cyanures doubles solubles et insolubles formés $(Ni\,Cy^2)(K\,Cy)$ $(Co\,Cy^2)(K\,Cy)$ ensuite le précipité ainsi obtenu de $NiCy$ et $CoCy$ étant soumis à l'ébullition en présence de la solution dans laquelle il vient de se former, nous y ajoutons alternativement par petites portions du HgO et du HCl, de manière à transformer $CoCy$ en Co^2Cy^3 lequel reprécipite avec $NiCy$ sous forme ensuite de cobaltocyanure de nickel insoluble $Co^2Cy^3.3NiCy$.

le gazouillé sur feuille, fleur et racine, on ensuite ajouté à la solution de No 440 sous l'influence de l'ébullition, goutte du nitrate à l'état de $NO^5 HO$ (h) formation de $Co^2 O^3 NO^5$ qui, dégagé et calciné donne du CoO^2 carbone de cobalt insoluble dans l'eau. En lavant avec de l'eau bouillante le résidu de cette calcination il restera du CoO^2 qui traité par No 740 donnera une solution violette ou bleue de nitrate de cobalt. (l)

Le fer a donc déterminé à l'état de $Fe^2 S$ (b) redissous dans SO4H nous aurons une dissolution de sel ferreux dont nous connaissons les caractères.

L'Uranie à l'état d'Uranate de potasse (c) goutte qui ignore par HCl nous donnera du chlorure uranieux en solution dans laquelle le métal sera facile à déceler.

Le Chrome à l'état de $Cr^2 O^3 HO$ (d) gibbe jaune ou bien réduit à l'état de $Cr^2 O^3$ par un courant de SO2 ou bien transformé en acide chromique par HCl, en bordant par leur oxygénée.

La Glucine (e) et l'Alumine (f) ont été séparées à l'état d'hydrates qui redissous dans HCl p. n. nous donnent ou des dissolutions d'alumine ou de glucine qu'on déterminera par leurs réactifs spécifiques.

Le Zinc donne ZnS (h) nous fournir de chrome par action de HCl une dissolution de ZnCl, facile à caractériser.

Le Manganèse (g) que nous avons séparé à l'état d'hydrate sera de même redissous dans un acide et fournira les caractères de la manganèse.

Le Cobalt (l) donne carbone CoO^2 à déterminer dans No 740 et nous a fourni un nitrate cobaltique bleu dans la solution violette précédente

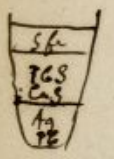
les belles réactions du sels de cobalt.

Enfin le cyanure de nickel (N) que M. Hofmann a servi à préparer du cyanure double insoluble à l'état de $NiCy$ se redissout avec difficulté dans KCl et nous fournit une solution verte de $NiCl$ dont la couleur est aussi moins caractéristique que les réactions.

$PbO + C = Pb$

$PbO.CO^2 + C = Pb.$

1) $\left.\begin{matrix} PbS \\ AgS \\ CuS \end{matrix}\right\} + Fe$ (1000°) $=$ $\dfrac{Sfe}{\cancel{PbS}}$ $\left.\begin{matrix} PbS \\ CuS \\ AgS \end{matrix}\right\} +$ Fe à mf (1000°) S diminue d'état $\dfrac{FeS}{\left.\begin{matrix} PbS \\ CuS \\ AgS \end{matrix}\right\}} + Fe$ $\dfrac{FeS}{\begin{matrix} PbS \\ CuS \end{matrix}}$ $\begin{matrix} Ag \\ Pb \end{matrix}$



S'il y a SiO^3 en plus chose

2/ On grille le $SPb = PbO + PbOSO^3$.

$PbS + O^n = SO^2 + SO^3.PbO + PbO$

et à 1000° $PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO^2$

et $PbS + SO^3.PbO = 2\,Pb + 2\,SO^2$

---

et en ajoutant : $5\,Pb + 3\,SO^2$

Plomb.

5e Groupe (Pb, Ag, Hg, Hg^2, Cu, Bi, Cd).

Précédés par H_2S, insol. dans Groupe 5.

Métallurgie.

On trouve dans le commerce la litharge ou oxyde de plomb, le minium ou plombate d'oxyde de plomb de $(Pb^2O)^2PbO_2$, enfin le plomb métallique.

Les matières qui servent à l'extraction du Pb sont rares : le Pb^2CO^3 natif, plus souvent le sulfure de plomb ou galène. Le dernier est un minerai lourd, l'on voit brillant, quelque fois irisé, il se trouve le plus souvent en cubes enchassés dans une gangue tantôt siliceuse, tantôt calcaire ou même barytique, siliceuse et présentant des taches jaunes ou verdâtres par des sulfures de fer ou de cuivre, le carbonate se traite facilement par le charbon, il y a de la perte de Pb métallique. Quant à la galène on peut la traiter 1° par la méthode dite de précipitation : le minerai de Bretagne est jeté en un fourneau à réverbère avec de la fonte de fer en grenailles et des scories provenant d'opérations précédentes. Le fer déplace le Pb du sulfure en formant du FeS, le Pb qui reste dans la partie inférieure de la masse, la matière de la gangue de la galène passe à l'état de silicate de fer qui constitue la scorie. Quant au Pb qui se dégage, il est toujours plus ou moins mélangé d'autres métaux, de plus la matière de la galène n'est pas pure mais contient 1° impuretés. Prenons en effet un minerai contenant 70 de Pb, 5 de As, 5 de Sb, 10 de silice, à la suite d'un 1er traitement par le fer, nous

aurons (a) une série composée de FeS et de $FeO.SiO^3$ et qui surnage.
Au fond une certaine proportion de PbS et d'HgS réduits, savoir 40 de Pb et 20 d'Hg pour cent, contre le métal et la scorie ce qu'on appelle la 1re matte plombeuse consistant par la totalité du fer (sur lequel le soufre nous allons) et par la portion du PbS et d'HgS non décomposé par Fe, soit 30 de PbS et 30 d'HgS.
Cette 1re matte est traitée par une nouvelle quantité de fer, formation d'une 2e matte non fermant p. ce 10 de PbS, 1 d'HgS et beaucoup de fer.
Par des calcinations successives et des traitements ultérieurs, les sulfures de Pb et d'Hg sont peu à peu attaqués et au bout de 4 ou 5 opérations, Hg du HgS a été chassé par ambition tiré contient dans le Pb, la dernière matte que l'on obtient ainsi nous est un mélange de lui sous une proportion plus ou moins forte de PbS et pouvant être utilisée comme minerai de cuivre, quant au culot métallique provenant de la réduction des résidus de ces diverses calcinations, c'est un plomb plus ou moins riche en Hg que l'on soumet ensuite à la coupellation qui a pour but de séparer du Pb et du Hg.
2. Méthode dite par réduction. Le minerai plombeux subit d'abord un grillage lent et à une temp. modérée de cette façon une partie du Pb devient PbO. Le PbS lui-même du PbS passe en partie à l'état de SO^4 qui réagit avec encore davantage en présence de PbO, devient $PbO.SO^3$ enfin une partie du PbS reste inaltérée après grillage nous aurons donc un mélange en proportions plus ou moins différentes de PbS, de $PbO.SO^3$ et de PbO. Si nous faisons fondre ce mélange, nous détermine entre les 2 corps les réactions suivantes.

Oxyd Pure = PbO^2,

1) Par voie humide. Si à un Ā et NO^5 de $PbO + KO.HO$ en solution, si on y ajoute Cy rouge = cyanure jaune + PbO^2

$$Cy^6Fe^2K^3 + KO.PbO = 2Cy^3FeK^2 + PbO^2$$

2) Minium + NO^5 = $PbO + PbO^2$

3) Ā. PbO + NO^5. PbO + $CaO.ClO$ = PbO^2 brun

4) Vous avez Minium + $KO.ClO^5$ = PbO^2

Chlorures

Pb + Cl

Ā ou NO^5 PbO + HCl = PbCl qui forme de sels basiques qui se combinent à PbCl

= PbCl, 3 PbO

On a aussi Minium + KO.KO + PbCl = PbCl + 7 PbO

Avec I = PbI se combine à de KI = se combine et AmI

A – S = pyrite noir insol. de A – S

$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$. $PbS + SO^2 PbO = 2Pb + 2SO^2$ et dont le résultat sera la séparation d'une proportion plus ou moins grande de Pb à l'état de fusion. Mais ce moyen donne la matière dans un état liquide, ne peut se rendre le mélange impossible, on l'emploie plus avec de la chaux ou avec du charbon (opération du ressuage). Dans le cas du charbon on aura $PbO + C = CO + Pb$. Quant à la chaux elle agit sur PbS avec formation de CaS et poursuite de $CaO.CO^2$ mise en liberté de PbO sur lequel le charbon réagit ultérieurement $PbS + CaO = CaS + PbO$. Le procédé des réactions n'est avantageux que pour les galènes ne renfermant pas de silice, car pendant la fusion il se $CaO.SiO^3$ qui retient une quantité proportionnelle de PbO et formant du $PbO.SiO^3$ sur lequel PbS n'agit pas de suite.

Les sels de plomb sont presque toujours insolubles à moins que leurs acides ne soient solubles.

Réactions. Les sels solubles de plomb se reconnaissent avec.

L'hydrogène sulfuré : pas net, recouvert d'une croûte de chaux mais intervalle soluble dans NO^3HO à chaud avec formation de NO^5PbO. Il faut bien que cette action dissolvante du NO^5H est aussi souvent accompagnée d'une action oxydante plus ou moins prononcée qui détermine la formation d'une certaine quantité de SO^4H aux dépens du S de PbS et par suite un dépôt plus ou moins abondant de $PbO.SO^3$. PbS est de plus insoluble dans l'acide sulfurique et sulfates solubles. Ppté de $PbO.SO^3$ insol. dans NO^5HO CO^2Na. Ppté de $PbO.CO^2$ insoluble dans un excès de réactif.

CO^2Na. détermine réaction, mais si le réactif renferme du NO^5HO, il faut ajouter que le ppté se redissoute dans un excès de réactif.

Bicromates. ppté insoluble dans un excès de nitrate, soluble dans KO.HO.

CO²AmO. ppté insoluble dans excès.

AmO. ppté de PbO.HO insoluble dans un excès.

KO.HO ppté de PbO.HO soluble dans un excès.

KI ppté jaune de PbI soluble dans un excès de KI en donnant une solution colorée, soluble également dans KO.HO solution incolore, soluble enfin dans l'eau bouillante et cristallisant en paillettes par refroidissement.

Acide oxalique ou oxalate d'ammoniaque. Ppté blanc d'oxalate de plomb insoluble dans un excès.

Chromates neutres Ppté jaune de chrome (CrO³ PbO)

" acides ppté d'un jaune un peu différent.

Ces ppités sont solubles dans KO.HO et dans les acides.

Cyanure jaune. Ppté blanc.

" rouge. Pas de ppté, mais la liqueur ne tarde pas à laisser déposer des cristaux incolores de $Pb^2Cy^6Pb^3$.

KCy. Ppté blanc de PbCy, insoluble dans un excès, soluble dans KO.HO

Lame de zinc. Dépôt de plomb. (Arbre de Saturne).

Chauffés au chalumeau sur prisme de charbon et dans la flamme de réduction les sels de plomb sont réduits à l'état de plomb métallique.

Nb. Le PbO.SO³ bien qu'insoluble dans l'eau est ppté décomposable par le zinc en présence d'une liqueur acide. Il en est de même des productions ci-après qui attaquent le métal de PbO.SO³ en donnant du SO².

Le Sulfate alcalin = sulfate ($KO.SO^3$)
SO^3 = id.

Ag wird Chlorur, Br. Jod.
Ag wird S.

et le Pt est réduit à l'état métallique. D'un autre côté il est bon de faire observer que le $PtCl^2$ est soluble dans l'eau, qu'il se dissout même en petite quantité dans les ammoniaques, qu'il est inprecipitable par les sels ammoniacaux, et que les sels ammoniacaux et notamment le sel ammoniac.

Les sels de plomb sont aussi précipités par HCl en formant $PbCl^2$ soluble dans un excès de HCl. La solution de $PbCl^2$ dans HCl additionné peut après de KI donne des précipités qui peuvent varier de jaune au noir, en passant par le rouge et le brun suivant les proportions de KI, à un moment donné le précipité même une couleur rouge intense qui pourrait le faire prendre pour du sulfure d'antimoine.

Le précipité que donnent les sels de plomb avec HCl ou $NaCl$ est très soluble dans l'ammoniaque, mais consiste dans l'intervention, mais dans l'intervention que pour décomposer $PbCl^2$, formée du $AmCl$ soluble et du $PbO.HO$, moins soluble encore que $PbCl^2$. Il est encore distingué les sels de Pb des sels d'argent ($AgCl$ est soluble dans AmO) et des sels mercureux ($HgCl$ insoluble sous l'influence de AmO).

Argent.

L'argent se trouve dans la nature à l'état d'Ag métallique, d'AgS, d'$AgCl$, seul ou mêlé à d'autres sulfures. (PbS. SbS^3. AsS^3)

On trouve quelquefois de l'argent natif en lames dans du $PbO.SO^3$.

Deux méthodes principales sont mises en usage pour l'extraction de l'Ag.

1° La Méthode dite Américaine.

Le minerai renfermant Ag soit à l'état natif, soit à l'état d'$AgBr$, d'$AgCl$

ou d'Ag S, triéau d'Ag S est calciné Ag S pour bien former Ag S ou Ag O. SO^3 de ou Ag Cl. Le produit de cette calcination est ensuite mélangé avec NaCl qui réagit sur Ag Cl et le dissout qui décompose Ag S et Ag Br en formant NaS et NaBr qui passent dans la gangue ; et de Ag Cl la soude forme NaCl. Argent et le sulfate d'argent retourné de même bien formés par NaCl ou Ag Cl.

Après cette action de NaCl il faut voir dans le minerai de Ag et de Ag S n'agissent pas sur la bien formation en Ag Cl. On mélange ensuite le tout à du magistral, soit du SO^3 Ca O pour, soit le résidu du grillage si bien libre des sprits cuivreux contenant toujours une certaine proportion de Fe.

a. 1. Double décomposition entre SO^3 Ca O et NaCl. β SO^3 Ca O + NaCl = CaCl + SO^3 Na O.

β. action du CaCl sur l'argent métallique contenu dans le minerai

$Ca^2Cl^2 + AgCl = AgCl + Ca^2Cl$.

γ. CaCl + Ag S = AgCl + Ca S. Il Ag et Ag S se trouveront donc ainsi bien formés tous deux en AgCl qui entraîne en dissolution en faveur de l'excès de NaCl.

b. Les réactions seront un peu différentes si au lieu de SO^3 Ca O nous prenons les produits du grillage des sprits cuivreux contenant du SO^3 Ca ou mélangé à du SO^3 Fe O.

1. D'abord SO^3 Fe O se réduit en SO^3 + le bien formé en Fe SO^3 en devenant lui-même $= 3$ SO^3 Fe O^3. Ensuite β SO^3 Ca O en présence de NaCl va donner de chlorure cuivreux CaCl : Ca O SO^3 + NaCl = CaCl + NaO. SO^3.

γ. CaCl agit sur Ag S en donnant AgCl et Ca S.

1/ Amalgamation

α/ $\left.\begin{matrix} IAg \\ BrAg \\ SAg \\ ClAg \\ Hg \end{matrix}\right\} + NaCl = \begin{matrix} AgCl \\ AgCl \\ \hline SAg \\ AgCl \\ Hg \end{matrix}\Big\} + CuCl = \boxed{\begin{matrix} AgCl \\ AgCl \\ AgCl \end{matrix}} \begin{matrix} + Cu^2S \\ + Cu^2Cl \\ CuS \end{matrix}$

mazzinal

ou bien $SO^3CuO + SO^3Fe^2O^3 + ClNa$

$= ClCu \quad ClNa$
$ClFe \quad SO^3NaO$

β/ $ClCu = \left.\begin{matrix} Ag \\ AgS \end{matrix}\right\} \quad AgCl$

γ/ $\left.\begin{matrix} Hg \\ HgAg \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} ClAg \\ Hg^2Cl \end{matrix} + Ag + Hg$

δ/ ——— $Ag + Hg$.

On retire Hg de Hg^2Cl

$Hg^2Cl + NO^4O.HO = 2ClHg$
NO^4

$ClHg + CaS = HgS + ClCa$ $\quad ClHNaO$

$HgS = SO^2 + Hg$

$+ O^{\infty}$

II) $\left.\begin{array}{l} SAg \\ SFe \\ SCu \\ SPb \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} SO^3 Ag O \\ SO^3 Fe^2 O^3 \\ SO^3 Cu O \\ SO^3 PbO \end{array}\right\} + 1000° = \left.\begin{array}{l} AgO \\ Fe^2O^3 \\ CuO \\ PbO \end{array}\right\} + NaCl = \left.\begin{array}{l} AgCl \\ Fe^2Cl^3 \\ CuCl \\ PbCl \end{array}\right\} + Fe$ metal

$= \left.\begin{array}{l} Ag \\ Cu \\ Pb \end{array}\right\} + Hg$ si on chauffe $= \dfrac{CuO \quad PbO}{Ag}$

$\dfrac{Fe\,Cl}{Fe}$

c. Si le magistral que l'on emploie est acide : 2. le SO^3HO l'une décompose AgS et dégage HS et forme du $AgO.SO^3$ lequel réagit sur le mercure et forme $HgO.SO^3$ et AgO.

Quoiqu'il en soit le produit de ces réactions est toujours peu de mercure, la masse forme est refroidie, filtrée puis distillée. Le résidu de cette distillation n'est pas de l'argent pur, il renferme toujours du Pb et du Cu.

2 Méthode saxonne.

Le minerai de métal hétérogène contenant la matière portée à l'état AgS à l'état AgS, se trouve contenir environ 20 à 30 % de pyrite cuivreuse, si la pyrite de fer manque, on l'ajoute.

Le grillage dure 5 à 6 heures et il a lieu dans des fours à réverbère, sur du minerai additionné de 10 % de sel, sous l'influence de la chaleur et de l'air, les sulfures métalliques et notamment le Fe se changent d'abord en sulfates, plus tard ils se décomposent et dégagent SO^2 et SO^3, ce dernier réagit sur le sel, forme du SO^3NaO et du HCl qui attaque et transforme en chlorures l'argent et les oxydes métalliques formés. Après de SO^3 nécessaire et la pyrite de fer, la chloruration cuivre est beaucoup plus lente et ne produira.

Le minerai grillé et pulvérisé est introduit dans des tonneaux contenant environ le 1/3 de leur poids d'eau et le 1/10 de fer sous la forme, on fait tourner pendant 2 heures puis on ajoute une quantité de mercure égale à 1/2 du poids du minerai, au bout de 20 à 22 heures de rotation, l'amalgamation est complète. Le tonneau a pour but de pulvériser le Ag^2Cl à l'état de poudre (on a lieu) entière que dans le milieu chlorure avec le fer ou si quelque autre matière ou

dans le mercure, si il y a eu réduit comme nous le pensons, aura passé à l'état de $FeCl^3$, le fer le moins oxigéné comme réducteur, dans cette précaution la réduction du $FeCl^3$ en $FeCl$ se fait plus tôt aux dépens du Hg. Si on plus, le fer intervient même dans l'acte ultérieur de l'amalgamation qu'il faillite beaucoup en réduisant $HgCl$ sans lui Hg l'aurait réduit par Hg d'une manière incomplète et avec beaucoup de lenteur. On fait sortir l'amalgame des tonneaux et le filtre à travers des sacs de cuir et on distille. Lors temps si le fer, une quantité considérable de Hg serait donc employée en pure perte à réduire les $FeCl^3$ en formant du calomel. $Hg + FeCl^3 = 2\,FeCl + HgCl$. Le résidu de la distillation de l'amalgame n'est pas de l'argent pur, il renferme encore du Hg, du fer et débarrasse de ces mêlanges étrangers par la Coupellation. Le procédé est fondé sur la propriété que possèdent Pb et le Bi de s'oxyder à une temp. à laquelle Ag n'éprouve aucune modification de la part de l'O. De plus les O étant insufflés à la temp. de la coupelle, PbO au contraire étant très fusible, lui est entraîné par l'O et forme et laisse couler le long dans les parois de la coupelle et fournit par lui-ci son bouton métallique rigoureusement de l'Ag métallique à condition de quantité déjà assez considérable.

Le procédé de la coupellation peut même servir à déterminer approximativement la richesse d'un alliage d'argent.

Des Sels d'Argent.

Qui dit sel d'argent en dissolution veut dire par le de la dissolution du nitrate d'argent. Ses Caractères

Il est blanc, cristallisé, fond à Ag en noir à l'état d'AgO.

1) Il y AgO pour KO. HO

2) Si à AgCl j'ajoute 1 réduct. SnCl = ppté brun noir
c'est le pourpre d'argent

$$\left.\begin{matrix} SnO + AgO\,NO^5 \\ AgCl\,NO^5 \end{matrix}\right\} = Ag^2O.SnO + 3\,SnO^2$$

$$\left.\begin{matrix} SO^3\,FeO \\ SO^3\,FeO \end{matrix}\right. + NO^5\,AgO = \text{Ag métallique (H. Rose)}$$

D'après Rose on a $\left.\begin{matrix} SO^3\,FeO \\ SO^3\,FeO \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} NO^5\,AgO \\ NO^5\,AgO \end{matrix}\right\} = Ag^2O + Fe^2O^3$

3) Suroxyde d'argent à la pile.

Nitrate d'argent est précipité par Nitrate de KO
crist. soyeuse disp. alors.

AgCl = sol. dans Amm, sol. dans hyposulfite de NaO
donne 1 sel double

$$\left.\begin{matrix} S^2O^2\,NaO \\ AgCl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} S^2O^2.AgO. \\ NaCl \end{matrix}\right\} \text{ il s'altère et donne } SO^2 + AgS$$

$$S^2O^2AgO = SO^3 + S^2O^2.AgS$$

Il faut aux difficultés

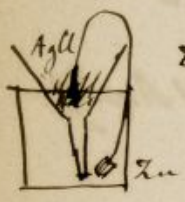
Pr. avoir Ag. = 1) On prend 10 p. AgCl, 2 p. CaO.

Qq. fumée	Résidu
	10 p. AgCl
	2 p. CaO.Cl
	1 p. C

$$\left(\begin{matrix} ClAg \\ CaO \end{matrix}\right) \rightarrow \left\{ \begin{matrix} ClAg \\ CaO \end{matrix} \right.$$

Mais prend Borax ou Colophane

Pour voir humide 1) $ClAg + Zn$ (+ HCl ou SO^3) $= AgCl + H$ ↓



2) $ClAg$ + pile

3) $AgCl_1 + KO.HO_3 + glucose_4 = AgO$ et glucose réduit (levol) ↓ KCl

4) $AgCl + NaO.CO^2 + glucose$ (Roettger)

5) $AgCl + KO.HO = AgO$ chauffé à haute temp.

Iodure d'argent $NO^5AgO + KI = AgI$ + nitrate de I K
+ nitrate de Am O
+ sol de SO^3 NaO

donne aussi 1 AgS

L'AmO + AgO donne crédit. partie

$Az \left\{ \begin{matrix} Ag \\ H \\ H \end{matrix} \right\} + HO$ mais on a + souvent AmO
+ NO^5AgO alors on a $Az\,Am^3\,Ag^3O$

et AmO le rend noir argent fulminant et on a

~~$Az \left\{ \begin{matrix} Ag \\ Ag \\ H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O. + NO^5$ pour la tenir en solut~~ $Az \left\{ \begin{matrix} H \\ Am \\ Am \\ Ag \end{matrix} \right\} O + NO^5$

et si on a 2 Ag. on a

soluble dans un grand excès de chlorure alcalin, soluble dans Amc

NS ppté noir d'Ag, moins foncé que le précédent PS, insoluble dans Amc.

Carbonates et bicarbonates alcalins. Précipité Ag à l'état d'$AgO.CO^2$ blanc, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans Amc.

CO^2 Amc. ppté soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique et oxalates. ppté blanc.

KI ppté jaune pâle, insoluble dans un excès de réactif, dans $NO.HO$, dans Amc mais blanchissant par contact prolongé avec Amc.

C_4O^3HO et $2C_4O^3HO.HO$ ppté rouge brique, insoluble dans un excès de ppitant, soluble dans l'ammoniaque.

Phosphate sodique. ppté jaune clair de tri-phosphate d'argent soluble ou insoluble dans Amc, suivant la nature du phosphate que l'on emploie à cette opération, il se produit différents sels particuliers dont on a :

1. $PO^5 2NaO.HO + 3(NO^5AgO) = PO^5 3AgO + 2(NaO.NO^5) + NO^5HO$ liq. acide
2. $PO^5 NaO\ 2HO + 3(NO^5AgO) = PO^5 3AgO + NaO\,NO^5 + 2NO^5HO$ liq. fort acide
3. $PO^5 3NaO + 3(NO^5AgO) = PO^5 3AgO + 3(NaO.NO^5)$ liq. neutre
4. $PO^5 2NaO + 2(NO^5AgO) = PO^5 2AgO + 2(NaO\,NO^5)$ pyrophosphate d'argent.
5. $PO^5 NaO.HO + 2(NO^5AgO) = PO^5 2AgO + NO^5NaO + NO^5HO$.

La solution de NO^5AgO est facilement réductible. Ainsi le chlorure d'étain mêlé donne avec NO^5AgO un ppté d'Ag qui se réduit en partie dans Amc, il reste un dépôt noir d'Ag métallique réduit par $SnCl$ lorsque $SnCl^2$.

De même le sulfate ferreux donne un ppté d'Ag métallique en passant lui-même à l'état de $Fe^2O^3.3SO^3$.

Cyanure jaune — ppté blanc sol. du cyan.
" rouge — ppté rouge analogue à l'oxyde jaune
" potassique — ppté HgO soluble dans un excès de cyanure
formation de cyanure double argento-potassique.

Mercure.

Le minerai le plus commun de Hg est HgS ou cinabre qui se trouve souvent mélangé de plus ou moins de mercure métallique natif.
La métallurgie du mercure à Almaden, à J. se réduit à une simple calcination du minerai HgS qui se distille en SO_2 vapeur et laisse SO_2 et Hg qui doit être condensé dans des appareils ad hoc.
L'oxyde mercurique HgO ppté rouge, peut se obtenir par calcination du nitrate mercurique, en agissant comme de ne pas prolonger trop longtemps la chaleur, de peur de décomposer HgO en $Hg + O$.
Le produit ainsi obtenu est très labile dans $C^4H^2O^2$.
Engendre NO^5HgO par HNO^3 en obtenant un ppté jaune qui, suivant les conditions, on ne sait le ppté rouge ou suivant les autres un sel basique de HgO, ce ppté est soluble dans l'acide tartrique. D'ailleurs le NO^5HgO ne existe pas, il donne par évaporation une solution acide qui, amenée à consistance sirupeuse, laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux blancs de NO^5HgO, $HgO.NO^5$ sous forme de tables rhomboïdales, dans eau-mère de cette 1re cristallisation soumise à une cristallisation prolongée, donne des cristaux jaunes de

$$NO^5 Ag O + \begin{matrix} Ag\,H^2 \,/\, H \\ \boxed{Ag\,H^3} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} Ag\,H^2 \\ Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} O \Big\} + NO^5$$

$$NO^5 Ag O + \begin{matrix} Ag\,H \,/\, H \,/\, H \\ \boxed{Ag\,H^3} \\ \boxed{Ag\,H^3} \end{matrix} \quad \left.\begin{matrix} Ag\,H \\ Ag \\ Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} O$$

ajoutons $2\,NO^5.Ag O + 5\,Ag\,H^3 = \left.\begin{matrix} Ag^7\,H^3 \\ Ag\,2 \\ Ag\,3 \end{matrix}\right\} O^2.NO^5$

HgCl avec $CaS = HgS$ séparé en Hg

$NO^5 HgO$ = liq. sirupeuse et les cristaux sont $2HgO.NO^5$ donc basique

Le jaune = $NO^5 3HgO$

et en types $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ $\left|\begin{matrix}H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^8 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ et $\left|\begin{matrix}H^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} - \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

$\left.\begin{matrix}2Hg''\\(NO^3)^2\end{matrix}\right\}O^4$ $\left.\begin{matrix}2(Hg'')\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}O^6$ $\left.\begin{matrix}(Hg''')^3\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}O^8$

Le Sulfate de Mercure basique se forme $\left|\begin{matrix}H^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} - \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

$SO^3\ HgO$
$SO^3\ HgO$ = $SO^3\ 3HgO$ jaune
$SO^3\ HgO$

$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\(Hg'')^3\end{matrix}\right\}O^8$

Le Chlorure se prépare avec le Sulfate + NaCl = Sublimé ; et par l'avoir pour on ajoute MnO^2 car on a $Hg^2O.SO^3$ (mercureux) $Hg^2O.SO^3$ et O donne le mercurique) donne des sels doubles avec $2CrO^3KO$, avec de + ClK qui est donc les jaunes.

~~Le dernier se forme~~ ! Cl

$HgI = KI + Hg$ = Jaune et rouge.

N° 3 Hg O quelque soit la durée de l'ébullition.

Quand on traite Hg par SO^3 Hg O monobasique il n'y a pas de SO^3 avec formation de SO^3 Hg O
mais le plus souvent SO^3 Hg O est accompagné de quantités plus ou moins
considérables de sulfate mercureux ; pour prévenir la formation de ce dernier
on ajoute des proportions convenables de Hn O qui en détruisent dissolution
dans SO^3 H en dégageant de NO en présence duquel Hg O SO^3 ne passe pas
à l'état, quant aux petites quantités de Hn O SO^3 dont on parvient à éviter
la formation elles ne gênent pas dans la grande application du sulfate
mercurique. Et est la formation du sublimé Hg Cl.

On essaie pour obtenir du sublimé on emploie à la place d'une bisp. et
un mélange intime de SO^3 Hg O et de Hal. Double échange entre ces deux sels
formation de SO^3 Hal et de Hg Cl, corps volatil qui se sublime. Si d'ailleurs
avec un excès de Hn O SO^3 on a Hg formation possible puisque l'empêchera la formation
de calomel Hg Cl pendant la sublimation. Le sublimé se combine aux chlorures
alcalins sous forme de sels doubles (Hg Cl) Na Cl ; (Hg Cl) Hal. Il forme même
des combin. avec les chlorures de l'ammoniaque neutre et le chlorhydrate de potasse
2 Hg Cl + 6 O^3 Hn et Il forme des combin. avec les chlorures et chlorures alcalins avec 2, 3
4, 5, 6 et 7 Hg Cl ainsi on la manière dont on traite la solution.
Si traitant la solution de Hg Cl nu de Hg O Hn O^3 par Hl en solution, on
obtient un précipité de Hg I soluble dans une grande quantité d'eau, ainsi les iodures
neutres et poussent la même forme avec les iodures alcalins les
iodures doubles des solides et affectant les mêmes formes cristallines.
Quand on fait agir les bromures de K dans une solution de Hg Cl, on obtient

un ppté qui d'abord blanc pâle, devient jaune, orange, rouge, brun puis enfin noir. Les différentes teintes sont dues à des composés complexes renfermant pour 1 HgO 1, 2, 3, 4, 5 de HgS. Bien mr montre la gélation de petit réservoir et y imprime de suite comme pour HS donne une dissolution de SbO d'Ac.

Réaction des Sels Mercuriques

HS, ppté d'abord blanc, jaune, puis se maintenant jaune assez longtemps et finissant par devenir noir d'autant plus insoluble dans AmS.

AmS, même ppté.

Carbonates alcalins. Poudres insolubles de composition et de couleur variables. Ppté jaune-sale.

Bicarbonates alcalins. Mêmes réactions.

CO^2AmO ppté blanc, dégag. de CO^2

$HO.HO$ ppté jaune de $HgO.HO$

$AgNO^5$ ppté blanc de chlorure d'argent

KI le ppté qui se forme d'abord est rouge immédiat. et ensuite cette teinte par une combin. de HgI et de l'iodure alcalin soluble dans un excès de KI en donnant une solution incolore.

CO^3HO. Donne avec NO^5HgO un ppté jaune qui passe au orange, avec HgCl, CO^3HO ne donne pas de ppté car il se forment une combin. quaternaire cristallisant en aiguilles chatoyantes.

Lait de chaux et baryte ammoniaque donnent des ppités par mélanges de $HgO.2HO$ ppté abondant. et NO^5HgO donne un ppté à peine soluble avec HgCl, mais en excès avec excès dans cette liqueur

le HgS avec KO.HO = solution
Il se sublime en rouge = sulfure de Mercure. (86?)
ou Cinabre de Mercure

HgCl SHg
SH ClHg ppté blanc, puis 2 SHg, alors 3 SHg

+ avec HgCl
A — S = ppté noir de suite

Le bicarb. ne doit rien donner.

KO = ppté rouge brq

NaO CO² = " jaune

Phosph. de NaO ppté le Nitrate

KI donne seulement 1 ppté jaune, car KO (alcalin) soluble dans l'eau
= HgI

Lam de Zinc ou de Cu = Hg qui se pose, dans 1 tube Hg

Avec albumine = ppté blanc

Il dissout le $ClAg$ sur le papier albumine.

et l'amp. ~~est~~ disparaît (8% sablée)
mais il reste de

Si alors on prend 1 sol. d'hyposulfite de NaO =
combinaison brune de AgS.

Les Sels mercureux

1) Hg^2O, $NO^5.Hg^2O$, Hg^2Cl

: Hg^2O = 1) $SO^3Hg^2O + HO$ = noir.

2) dans la fabr. de ClO = Hg^2O noir

$HgO + Cl$
HgO

2) $NO^5 + Hg$ à froid, chauffé ils varient

on obtient un précipité abondant.

Le Hg du commerce qui renferme du plomb donne $2PbO.NO^5$ et le $HgCl$,

le précipité noir obtenu est du Hg soluble dans Hg. Il faut que un Hg pur ne donne pas de précipité avec les sels mercureux, le Hg est insoluble dans lui-même.

Le Chlorure noir donne avec $HgCl$ un précipité de la forme $HgCl$; avec l'ammoniaque de la chaux Hg^2Cl peut même être réduit à son tour et devenir Hg métallique.

Le Cyanure jaune donne un précipité blanc dans les sels mercureux

Le " rouge ne donne rien avec $HgCl$, un précipité noir avec $HgO.NO^5$.

Action de l'ammoniaque sur les différents composés mercuriques.

1°. Quand on fait passer un courant de gaz AzH^3 sur un oxyde mercurique rouge jaune, desséché à 40 ou 50° au plus, $3HO.HgO$ s'échange contre $3O.Hg$ du HgO avec formation de $3HO$ et dégagement de mercure $AzHg^3$.

$$AzH^3 + 3HgO = 3HO + AzHg^3 \text{ (Plantamour)}$$

2. Sous l'influence de l'ammoniaque liquide HgO jaune devient blanc et se transforme en un composé résultant de la condensation d'une certaine proportion d'AzH^3. $AzH^3 + 3HgO = AzH^3.HgO^3$ (Ebelmen).

3. Hg peut admettre des composés divers résultant de l'action de l'ammoniaque sur des oxydes divers d'Hg jaune.

a. $AzH^3 + HgO = Hg^3AzO$
b. $AzH^3 + Hg^2O^2 = AzH^2Hg^2O + HO$
c. $AzH^3 + Hg^3O^3 = AzHHg^3O + 2HO$
d. $AzH^3 + Hg^4O^4 = AzH^4O + 3HO$

} Composés dérivant du type AzH^4O = oxyde d'ammonium.

4°. Dans l'action d'AzH^3 sur l'oxyde jaune devrait être intégrée

$Hg H^3 + Hg O = Hg H^2 Hg + HO$ lequel $Hg H^2 Hg$ (amidure de mercure) se combinerait avec 1 nouveau $Hg O$ pour former $Hg H^2 Hg . Hg O^2$.

5. Dans Millon, cet amidure de mercure $Hg H^2 Hg$ se combinerait à 3 nouveaux équiv. de HCl jaune pour former une base ammonio-mercurique dont la formule serait $Hg H^2 Hg . Hg O^2$ et que Millon écrit en formule rationnelle $Hg^4 O^2 (H^3 N^2)$ le considérant comme une molécule d'hydrate mercurique d'oxyde mercurique $Hg^4 O^4$ dans laquelle 1 HO serait remplacé par 1 $H^3 N^2$.

Réactions de l'Ammoniaque sur $Hg O . NO^5$.

formation de nitr. blanc et bichlorure que le chlorure doit $3 Hg O + Hg H^3 + NO^5$ ou plutôt $NO^5 + \left.\begin{matrix} H \\ Hg \\ Hg \end{matrix}\right\} O + 2 HO$.

Il serait donc le nitrate d'une base dérivant de l'hydr. d'ammoniaque dans lequel 3 H seraient remplacés par 3 Hg.

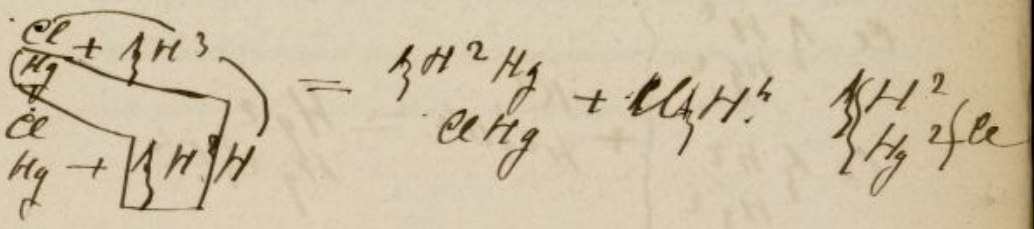
Dans blanc de compar. devrait être $NO^5 (Hg H^2 . Hg + 2 Hg O)$ ou $NO^5 (Hg H^2 Hg O + HO + Hg O)$ ou $NO^5 (2 Hg O . Hg H^3)$

Réactions de l'Am O sur $Hg Cl$ (Pot. blanc des pharm.)

On obtient pot. blanc en traitant une dissolution renfermant du $Hg Cl$ et du $NaCl$ par du NaO. On détermine ainsi un dégag. de CO^2 et une formation de $NaCl$ avec production de $Hg O$. $Hg^2 Cl + 2 (Na O CO^2) = Na^2 Cl + 2 Hg O + 2 CO^2$.

L'oxyde mercurique de Rouvière s'obtient naissant, en présence d'un équiv. d'$Am H$ agit sur le dernier et donne précisément un composé blanc insoluble, combin. d'amidure et de bichlorure de mercure, suivant la eq. chlorométrique $(Hg H^2 H) Cl + Hg O^2 = 2 HO + Hg Cl (Hg H^2 Hg)$.

Chlorure de mercure ammoniacal suivant les autres.



Si on chauffe le Chlorure ammo de Hydrogène en fond + $NH^3 + h$

si on chauffe fort = Hg

$$\left.\begin{array}{l} Cl\,\{\,H^2 \\ \quad\;\; Hg^2 \\ Cl\,\{\,H^2 \\ \quad\;\; Hg^2 \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} K^2 \\ H^2 \end{array}\right\} O^4 = \left.\begin{array}{l} Hg^2 \\ Hg^2 \end{array}\right\} O^4$$

$$Cl^2 Hg^2 \left\{\begin{array}{l} H^2 \\ H^2 \\ K^2 \\ H^2 \end{array}\right.$$

$(Az H^2 H^2)Cl + Hg O^2 = H^2 O^2 + (Az H^2 Hg^2)Cl$ le dimercuramonium étant le chlorure dans lequel 2 H ont été remplacés par 2 Hg

Quoiqu'il en soit, ce gaz bleu a pour formule brute $Az H^2 Hg^2 Cl$ est remarquable par le mode mercurique, partant pas d'O dans sa composition, pas d'oxyde mercurique, pas d'O dans sa composition, bien qu'il se fasse par l'action de l'O. Mais il ne dégage pas HCl bien dans ce cas, par rapport de l'O nous constatons la formation d'une quantité de vapeur d'eau quantitativement si Hg contenue et en effet point de production de vapeur d'eau il ne se forme que du chlorure + Hg Cl. $(Az H^2 Hg^2)Cl + H^2 O^2 = (Az H^2 H^2)Cl + Hg^2 Cl^2$

Par action directe de la chaleur nous le bien formerons en $Hg^2 Cl$ avec dégagt d'$Az H^3$ et d'Hg. Voir la réaction $3\left(Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix}\right\}\right) = 3(Hg^2 Cl) + 2\,Az H^3 + Az$.

Par ébullition prolongée du chlorure de mercure en présence de l'eau et de la potasse caustique, de blanc il devient gris jaune, est stable comme basique, donne avec dégagt d'$Az H^3$. Réaction de l'eau.

$Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix}+\begin{matrix}H^2\\O^2\end{matrix}\right\} = Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}+\begin{matrix}Hg^2\\O^2\end{matrix}\right\}$ lequel $Hg^2 O^2$ reste combiné avec une 2e équiv. de chlorure pour former un composé jaune orangé pour formule $Az H^2 Hg^2 Cl^2 + Hg^2 O^2$. Réaction du HO, KO.

$Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix}+\begin{matrix}H^2\\O^2\end{matrix}\right\} = 2\,Hg^2 O^2 + Az H^2 Hg^2 Cl$ 1° $Cl\,Az H^4 + HO = HCl + Az H^3 + HO$

$= Az H^2 Hg^2 Cl + Hg^2 O^2$ (gris jaune)

Des Sels Mercureux

Le nitrate mercureux s'obtient en traitant le Hg par un grand excès de HO^5 HO. Si l'eau est froid, il ne se dépose pas dans ces conditions, il se forme des lames rhomboïdales de nitrate neutre $NO^5(Hg^2 O + HO)$. Sur présence d'un excès de mercure, il se forme des sels basiques. Sous l'influence de la chaleur

le nitrate de mercure de Kons forme égal. avec la plus grande facilité
en cela basique dont la formule sera ainsi exprimée $NO^5 2Hg^2 O + 4O$
ainsi que les autres $2(NO^5 Hg^2 O)^3 + 4O$.

Pour reconnaître si l'on a fait si un sel mercureux ou autre on fait
dissoudre le produit dans le Nitr. dans le cas du sel neutre il se formera
du calomel et du Nitr NO^5 et le mélange sera blanc. $NO^5 Hg^2 O + Nitr =$
$Nitr NO^5 + Hg^2 Cl$. Au contraire le sel basique il se dissoudra sans
intermède de la réaction en nitrate neutre dans quelques mercureux $Hg^2 O$
jaune ou noirâtre qui résulte et on le précipite blanc de calomel noircissant
de la réaction de Nitr avec $Hg^2 O NO^5$ et on attribue la blanchaux.

$Hg^2 Cl$ On peut préparer le Calomel ou Chlorure mercureux

1. En broyant le Sublimé avec une quantité égale de Hg métallique
suffisante pour pouvoir transformer $HgCl$ en $Hg^2 Cl$. $HgCl + Hg = Hg^2 Cl$.
Le mélange étant ainsi intimement fait on en met le tiers dans un matras à la chaleur
et on le distille, on chasse en poussant vers le fond de cornue et
communiquera par son extrémité avec le col une vaste manchon cylindrique
égal. refroidi formé à la partie supérieure et ouvert par la partie inférieure
sur une surface bien plane de marbre. Sous l'influence d'une chaleur
rouge le $Hg^2 Cl$ passera à l'état de vapeur qui viendra se
répandre dans le manchon et $Hg^2 Cl$ condensera en prendre forme impossible
selon la loi ou il sera intime de trouver des parois du manchon
comme il produit ainsi obtenu contient des proportions plus ou
moins considérables de $HgCl$ il est indispensable de le purifier à son lavage

α) ou $\left\{\begin{array}{l} 2\,NO^5\ 3\,Hg^2O + 2\,HO \\ 3 \text{ — } 4 \text{ — } HO \end{array}\right.$

β) ou $\left\{\begin{array}{l} NO^5\ 2\,Hg^2O + HO \\ 3 \text{ — } 5 \text{ — } \text{ — } \end{array}\right.$

et autres γ) $\left.\begin{array}{l} 3\,NO^4 \\ 2\,(Hg^2)'' \\ H \end{array}\right\} O^8$

β) $\left.\begin{array}{l} H^{10} \\ H^{10} \end{array}\right\} O^{20}$ — $\begin{array}{l} H^3 \\ H^3 \end{array}\Big) O^6$

$\left.\begin{array}{l} 3\,NO^4 \\ 5\,(Hg^2)'' \\ H \end{array}\right\} O^{14}$

Réact. des sels Hgeux

$Hg^2Cl + HCl$ = ppté + Am O = ppté noir Hg^2O
il disparaît
car il se forme 1 base de l'chlorure d'ammonium

car $HgCl + AzH^3 \Big| = Cl\,Az \begin{cases} H^3 \\ Hg^2 \end{cases}$ soluble

$NO^5\,Hg^2O$ + carb. de NaO = ppté jaune
— KI = ppté vert à la fin puis Hg^2O
car alcalin.

Lam de Cu = métal. Hg
↓
HS ppté = HgS noir de suite insol. dans HS et AmS
et sol. si KO.HO
car il se fon avec AmS en excès

pas loyal si l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus trace de goût avec HCl.

2 On concentre la liq. de mercure par Hg + 3 Hal. on en fait un mélange intime avec leur mom. et il se dégage. $HgO.SO^3 + Hg + HaCl = Hg^2Cl + HaO.SO^3$

Le calomel insoluble dans l'eau, on le lave, on le distille dans l'eau sous influence de HaCl. $Hg^2Cl + HCl = HgCl^2$ (sublimé)

Hg^2Cl noircit à la lumière sous le triomphe du mercure. on Hg et on Cl.

Verse le gaz SO^2 sur le sulfate de la solution aqueuse il s'est de Hg^2Cl on précipite lui-même et il est Hg^2Cl. $SO^2 + Hg^2Cl^2 + 2HO = SO^3HO + HCl + Hg^2Cl$

8 Action d'Amo. 1° Sur Hg^2Cl. L'ammoniaque agit sur le chlorure mercureux et le transforme en un composé ou précipité que les uns considèrent comme du protoxyde de mercure, d'autres comme une combin. de Hg^2Cl et d'Hg^2H^3N d'autres comme une combin. de $HgCl$ et d'HgH^2N d'autres enfin comme un composé de nature particulière résultant de la combin. des deux sels. Il y a toujours dégagement de type AzH^3 dans lequel 2 H sont remplacés par 1 éq. de mercure. $(Hg^2)' = [Hg^2H^2(Hg^2)'^2]''$, ou enfin comme une combin. d'amidure mercureux et de calomel, comme un chloramidure mercureux $Hg^2H^2(Hg^2)' + Hg^2Cl$. C'est donc le terme correspondant au chloramidure mercurique ou au chlorure de diammoniaque mercurique déjà cité.

2 Sur $Hg^2O.NO^5$ Le nitrate mercureux traité par l'ammoniaque donne un composé noir insoluble qu'on prit comme nous le nom de mercure soluble. L'Hahnemann a pris résultat les uns est de l'oxyde de mercureux Hg^2O résultant les autres une combin. de nitrate ammoniaque et de mercure mercureux

$10^{5}40 + \left.\begin{matrix} 4,4^{3} \\ 4,4^{2}.4 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} 10^{5}.4,4^{4} \\ 4,4^{2}.4,4^{3} \end{matrix}\right\}$. Cette opération ne conforme pas de Mg libre, les feuilles devront effet ne forment pas d'amalgame par le contact avec de plus traité par $SO^{3}Ag$ l'oxyde du $10^{5}40$ qui remonte à avoir à l'état naissant se rencontrer avec Mg ne manquerait pas de l'oxyder et d'engager les impuretés métalliques qui n'en pas traité. Le principal caractère de ces minerais est la, dans la propriété qu'ils possèdent de former avec HCl et les chlorures alcalins un gâteau blanc de cristaux noirâtres par action de l'ammoniaque.

Du Cuivre.

Métallurgie.

Le Cuivre se trouve dans la nature à l'état natif, à l'état d'oxyde, de sulfure et de carbonate. Quand on part d'une oxyde ou d'une carbonate, on commence par le minerai subissant à l'influence d'une temp. élevée en présence du charbon. Le minerai le plus répandu et qui est le plus convenable à la réduction est un sulfure double de fer et de cuivre.

Méthode Continentale. a. Le minerai est d'abord soumis à un grillage qui a pour but de transformer partiellement la S en la O. SO^{2}. b. Le produit est ensuite mis à fondre en présence de FeS lait qui est formé dans le grillage et de sorte que le S du FeS forme du SO^{2} aux dépens de l'acide du S qui à un certain moment se décompose en laissant une scorie de cuivre métallique.

Prenons p.e. un minerai renfermant 65 de Cu S et 35 de FeS, par un p.à grillage nous obtiendrons p.e. 60 de CuS et 30 de FeS, plus une certaine quantité de SO^{2} et de SO^{3} (5 et 5 par exp.) dans les conditions exposées nous en obtiendrons par lavage.

65% 35%
du CuS et FeS

1°/ Grillage et fusion avec 1 minerai riche en FeS

2°/ Réduction par C

1°/ Le grillage = 60 CuO et 30 FeO + 5 SO^3 CuO + 5 FeO SO^3
soluble
cette solut est décomp. par les Cu et fer = Cu ↓

Restent les Oxydes on ajoute beaucoup FeS et ~~+~~ 40%
et on ajoute 20 CuS = CuS + FeO

60 CuO + 30 FeO
80 FeS + 20 CuS } = 60 CuS + 5 CuS + 30 FeO
60 FeO
20 FeS

65 CuS + 20 FeS

Alors SiO^3 + fl la + 90 FeO = SiO^3 FeO

2° Grillation = 70 CuS + 15 FeS
3° Grillat
etc 75 CuS + 10 FeS

65 CuO + 20 FeO
80 FeS + 5 CuS

65 CuS + 20 FeO
5 CuS

65 FeO
15 FeS

Alors $\left.\begin{matrix}CuO\\CuO\end{matrix}\right\} - CuS = \begin{matrix}SO^2\\+3Cu\end{matrix}$ cette transmutation en mattes est favorisée par ce que Cu se combine + facilement à S qu'à O

puis $\left.\begin{matrix}CuO\\CuO\end{matrix}\right\} + C = \begin{matrix}CO^2\\2Cu\end{matrix}$

Le résidu (60 de Cu S et 30 de Fe O) sera mis en présence d'une autre minerai renfermant un grand excès de Fe S (80 de Fe S + 5 de Cu S) pour avoir un mélange dans les conditions voulues. Dans ces conditions, il y aura dans le creuset double et hors contact le Cu S et le Fe S, formation de Cu S et de Fe O. 60 Cu S + 60 Fe S = 60 Cu S + 60 Fe O. Nous aurons donc comme résidu de cette seconde action 60 + 5 de Cu S, 20 de Fe S et 90 de Fe O.

Si maintenant notre minerai est riche en silice, la plus grande partie de Fe O passera à l'état de silicate de protoxyde de fer comme le silicate double d'alumine et de fer est moins fusible, nous pouvons déterminer la formation de ce dernier en ajoutant à la masse une proportion déterminée de la Fl. Nous aurons donc ainsi une série pour le renfermant le Cu S et la silice et la majeure partie de l'oxyde de fer. Nous aurons de plus une 1re matte cuivreuse renfermant 65 de Cu S et 20 de Fe S par un nouveau grillage on transformera la majeure partie de ces sulfures en oxyde et il reste 15 de Cu S et 10 de Fe O. Le résidu de ce 2e grillage est soumis à une nouvelle fusion avec une nouvelle portion de notre minerai riche en Fe S (80 de Fe S + 5 de Cu S). Par cette nouvelle fusion nous aurons donc une 2e matte cuivreuse renfermant 70 de Cu S + 15 de Fe S + 85 de Fe O qui passera en majeure partie dans la série à l'état de silicate fusible.

Nous voyons donc que en soumettant à notre minerai à une série de grillages alternant chaque fois avec une fusion dans des conditions convenables nous augmentons à chaque fois la proportion de Cu S contenue dans notre minerai, nous arrivons par après une suite d'opérations à un produit renfermant de Cu S, fort peu de Fe S, le bioxyde renfermant peu une série de silicate de fer et de chaux

fondu, du dessus de la matte cuivreuse, il peut se déposer une quantité plus ou moins grande de cuivre métallique, nommé Cuivre noir.

Enfin la matte cuivreuse après avoir grillé et lait cuire est soumise à une temp. suffisamment élevée pour qu'il puisse s'établir une réaction entre le lait lié formé par le grillage et le lait non encore oxydé, réaction qui se manifeste par un bouillonnement. Il s'en dégage SO^2 et il reste le résultat net de la réaction $LaS + LaO^3 = La^4 + SO^2$.

Le cuivre peut encore être le produit de la réaction du FeS sur LaO. $3LaO + FeS = La^3 + FeO + SO^2$

C'est par suite de ces réactions que le lai est obtenu d'après la méthode Anglaise qui exige une temp. très élevée.

Dans la méthode continentale la temp. nécessaire est beaucoup moins élevée et la réduction du lai se fait en majeure partie par le charbon qui réduit le lai en prenant lui-même si l'air est le CO ou CO^2.

Le produit ainsi obtenu n'est pas encore pur, il renferme encore un peu de silice et une partie des métaux qui s'étaient trouvés avec. Dans le métal ainsi il faut le soumettre à l'affinage. Dans ce but on entoure le cuivre fondu dans un four à réverbère d'une atmosphère réductrice qui lui fond par la chaleur et dégage en partie par cette action de lai, la portion oxydée réagit sur la surface et en même temps sur les métaux étrangers plus oxydables que lui: P. Sb. Fe. l'oxydent du tout ou en partie et passent dans les scories avec une notable proportion de lai, quant au S, il passe à l'état de SO^2.

Le nouveau produit renferme encore du lai, il faut donc le soumettre à une action réductrice, après avoir enlevé le lai métallique, enlever la scorie recouvrir avec de la poussière de charbon et on le chauffe avec une perche

Subst. org. $\left.\begin{matrix} C.H \\ C-O \\ CuO \end{matrix}\right\} = HO + CO^2$

de bois verts qui mettent en liberté du gaz et dans l'action est en même temps chimique et mécanique. Il y a en effet une action réductrice de plus et différemment dans le bain aux mouvements qui a pour effet d'amener à la surface les impuretés et en même temps le Cu qui a échappé à leur action et qui se trouvent dans ce cas en contact avec la poudre de charbon recouvrant le bain se détruire. L'affineur estime l'opération terminée quand une pièce d'essai le dégrée mais encore chaude s'applatit sous le marteau sans se détacher. L'extrême de la malléabilité pourrait indiquer outre la présence du Cu, un commencement de carburation du métal.

Le bouillé ne forme ordinairement des proportions plus ou moins fortes d'argent, pour en séparer le dernier on fait fondre avec une proportion convenable de Pb à une temp. peu très élevée. Le plomb forme alliage avec l'argent et l'argent et laisse le bouillé presque pur d'argent. Il est coupé dans un four à liquation, la matière fondue se sépare en 2 couches, l'inférieure sera le plomb litharge et l'Ag est distillation. Pour achever la purification on recommence le Cu à une temp. assez élevée dans un four dit à Rebrage en présence d'une nouvelle quantité de Pb, et sous l'influence d'une source oxydante. Le Pb passe à l'état de PbO avec partie de Cu et Ag aussi, tout ainsi formé entre en dissolution dans PbO et peut être ainsi enlevé comme poids et Ag qui ne s'oxyde pas à cette temp. se sépare en totalité avec les restes en laissant le métal Cu pur d'Ag. Quant aux métaux d'Ag et Cu ils ont passés à la coupelle et comme bouillé de retour on a Ag pur.

Cu. L'oxyde de cuivre s'obtient par calcination du nitrate de cuivre et sert dans l'analyse organique comme source oxydante.

Cu O. L'oxyde de Cu O jaune ou rouge ainsi qu'il en existe en nature, ou non, suivant si l'état naturel (zincheline). le prot. rouge qui se forme dans la réduction de la liqueur de Barreswill par Cu O hydraté.

Cu Cl. Le Chlorure cuivreux. Cu Cl se prépare en faisant passer un courant de Chlore sur du Cu légèrement chauffé. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur et production de lumière, le métal s'en est comme brûlé, volatilisé dans l'air, laissant la surface des colonnes considérablement ternie, il prend forme de Cu Cl et O de Berthollet. Cu Cl est insoluble dans l'eau qui le prive de sa solution chlorhydrique sous forme de poudre blanche, ne l'altère pas à l'air sous l'action simultanée de l'air. La solution caustique donne de même dans la solution de chlorhydrique un prot. jaune d'hydrate de protoxyde. L'ammoniaque dans le même cas donne un prot. blanc Cu Cl, Az H3 qui rapidement au contact de l'air se détruit par suite volatilisation dans l'eau.

Cu Cl2 Le Cu Cl2 peut s'obtenir en dissolvant Cu dans HCl et ajoutant la dissolution d'un oxyde le produit d'une double décomposition qui s'établit entre HCl et Cu O, SO3 sont pour avoir de dissolution, suit si l'on a chauffé dans tropp. d'acide. Il fournit des cristaux verts ne présentant rien de spécial.

Cu O. SO3 2 Cu O. SO3 se prépare par simple traitement du Cu par ébullition de la chaleur.

Nos Cu O. Le NO5 Cu O se prépare d'abord en dissolvant le Cu dans l'acide nitrique et ajoutant la solution.

Quelques mots sur les combinaisons connues sous le nom de Sels de Cuivre ammoniacaux.

On connaît un chlorure de cuivre ammoniacal Cu Cl2 (Az H3)4 O

Le Cu^2Cl + KO.HO = Cu^2O

le vert de Schweinfurt = Cu^2O

Acétate de Cu = Cu^2O + Acétone

CuS Sous-sel de Cu + S = CuS

Cu^2Cl + AmO + AmS = (CuS) CuO = ppté bru

1/ On a dissolut 10 CuO + NaCl

2/ Calcination de Cu + HgCl = Hg ↑ et Cu^2Cl

Le Cu^2Cl sert à donner O à 150° avec HCl

= CuO Cl Cu à 400° = CuO. ClCu

$CuO + 2AzH^3$ $= AzH^2 \Big] H \Big) Az \left\{ \begin{array}{l} AzH^4 \\ H^2 \\ Cu \end{array} \right.$

$SO^3CuO + 2AzH^3$ $\quad AzH^3$

$NO^5CuO + 2AzH^3$

$ClCu + 2AzH^3$

On connaît un sulfate de cuivre ammoniacal $SO^3 Cu O, 2(Az H^3) HO$

" " nitrate " " " $NO^5 Cu O, 2(Az H^3) HO$

Ces combinaisons doivent être considérées comme ammoniacales, pouvant se bien représenter (a) (pour le chlorure) comme une combin. de chlorure ammonique et bioxyde de cuivre ammoniacal $Cl Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \\ H \\ H \\ Cu \end{matrix} \right\} (a)$

ou bien (b) comme un chlorhydrate d'une base, d'un oxyde d'ammoniacal le chlorhydrate étant

$Cl H (Az [Az H^4 H^2 Cu]) O$. ou $Az \left\{ \begin{matrix} Az H^4 \\ H^2 \\ Cu \end{matrix} \right\} O$

ou bien encore (c) comme une combin de chlorure ammonique, d'ammoniac de cuivre et d'eau $(Cl Az H^4 . Az H^4 Cu + HO)$ (c).

Ainsi pour le représenter, le chlorure de cuivre ammoniacal pourra être considéré 1° comme $= Az H^4 Cl + Az H^3 Cu O$. 2° comme $= Az H^4 Cl . Az H^4 Cu + HO$.

3° comme $= Cl H Az (Az H^4 H^2 Cu) O$.

Nous pourrons de même considérer le sulfate de cuivre ammoniacal 1° comme une combin. de sulfate d'ammoniaque et oxyde de cuivre ammoniacal $SO^3 Az H^4 O + Az (H^3 Cu) O$. 2° comme une combin. de sulfate cuivre, d'ammoniac et d'eau $SO^3 Az H^4 O . NH + (Az H^3) Cu$

3° comme un sulfate d'une base ammoniacale très complexe $SO^3 Az (Az H^4 H^2 Cu) O + HO$.

Réactions des sels cuivriques.

NH gaz noie immédiat, insoluble dans le sulfure ammonique, mais dans un hyp. vieux et transforme de l'hyposulfite, Cu S est noir, Zy être complètement soluble.

Carbonates alcalins. Dépos. de CO^2, poids d'après bleuâtre, qq fois poids de carbonate basique.

Potasse caustique. Poids plus ou moins bleu tenant des formations de différentes combinaisons basiques plus ou moins connues. Les dégradations de dégradations sous l'influence de la chaleur, voire même par simple ébullition, dans l'eau, formation de lait antifébrile noir.

Cette réaction peut être mise à profit pour le dosage. On est des combin. cuivriques on peut à cet effet faire bouillir la solution cuivrique et y ajouter la solution alcaline jusqu'à ébullition.

CO^2 Amm. poids bleu bleuâtre, soluble dans un excès de réactif, avec production d'un liquide violet ou bleu intense (Bleu de Hofe)

Amm. poids bleu soluble dans un excès.

Cyanure jaune, coloration vineuse du cuivre ou poids bleu marine suivant la concentration de la solution. Cette réaction est la plus sensible.

Une lame de fer très propre mise en contact avec une solution de cuivre même très étendue se recouvre au bout d'un temps plus ou moins long d'une couche de cuivre métallique très apparente.

Si on plonge les 2 éléments d'une pile Daniell dans une solution de $CuO.SO^3$, le cuivre se dépose sur le platine et y forme un dépôt adhérent, rendu visible de la platine plaqué.

Au chalumeau, sur du charbon avec du CO^3Na^2 et dans la flamme réductrice, il donne des grains ductiles de cuivre métallique qui se ternissent à l'air et dégagent la matière du charbon de la bergamotte avec un peu d'eau. Avec

Cuivreux

Cy. j'on ppt rouge violett.
HO.CO2 = ppté jaune

ClCu sert à reconnaître l'acétylène
n-A-O ou du acide } et à absorber CO2

SO3 Cu2O = noir (Mat. org ? ou C ?)

Le Cu Cl forme avec KCl.HO bouilli = Cl + CuO + ∞HO
et jusqu'à Cl + 5CuO + 5HO

Le cyan. de K + CuO = Cy.K (CuO) = Cyanate

1) Bismuth natif.
2) " sulfuré ou Nadelerz.

Bi, Cu, Ag, As, Sb } S + SO² = il reste As, Cu, Ag, Pb, Bi

As S
Sb S

1) As S, Bi S, ~~Ag S~~, ~~Pb S~~ } + S + NaOCO² = Bi / AsS³ NaS (Bazilin) / CO² NaO

2) As, Bi } + NO⁵.KO (1/10 (Codex)) = AsO⁵ KO / ~~Bi~~ / Bi²O⁵ jaune

3) As, Bi } + NO⁵ HO = Bi²O³.NO⁵ / AsO⁵ ou soluble ou As²O⁵.Bi²O⁵ } + KO = Bi²O⁵ + C (Bi) / AsO⁵.KO soluble

Si on a pas assez de NO⁵ = NO⁵ BiO + AsO⁵ Fe²

le borax ou le sel de phosphore, ils donnent dans la flamme extérieure, des perles vertes, avec du borax dans la flamme intérieure une perle couleur opaque.

Du Bismuth.

Le métal se présente fréquemment à l'état natif avec une structure feuilletée, aussi un traitement métallurgique fort simple suffit. Il est bon aussi à la séparation de sa gangue par fusion. Il faut le produit ainsi obtenu est cependant du Bi pur, il renferme presque toujours du Soufre, du Fer et l'Arsenic dont il importe avant tout de le débarrasser, surtout quand il doit servir à préparer des composés destinés à la thérapeutique (pour extraire le bismuth) on grille le 1° Sulfure dans un plat de terre qui fait passer le Bi à l'état de Bi²O³ dont on se débarrasse par lavages.

2° On le chauffe avec une faible proportion de zinc qui en se volatilisant entraîne le reste du Bi (Bergman)

3° le plus souvent on fait fondre en présence d'une quantité suffisante de CO²Na² et de S, elle produit une faible proportion de Bi²S³ quant à l'As, il devient Na³ AsS³ soluble qui, se combinant avec le Sulfure de Sulfure, donne un sulfosel soluble de Sulfure soluble qui est bien complètement séparé du Bi²S³ qui est fixe. Bi²S³ une série ultérieure opérée du sulfure métallique de Bismuth, après séparation des scories on coule un culot de Bi pur et As (pouvant encore renfermer du Fer et Cu).

Le Bi cristallise en hexaèdres grands et étroits et rudes, cristaux volumineux et magnifiques (ce qui est dû à une lenteur extrême de la surfusion). On obtient de belles cristallisations en fondant, dans effet à dissoudre le son laissant refroidir

Les bismuths plusieurs kilos de métal fondu, et dégagent leur gaz avec légère détonate à la surface du bain, on le prend à l'aide d'une cuillère rouge, on fait de toute la position remuer le liquide des métaux et enfin on coule la matière avec précaution. La bonne d'ouvrier est une condition de réussite. Le nitrate de bismuth $3NO^5Bi^2O^3$ s'obtient facilement en dissolvant Bi^2O^3 dans NO^5HO concentré, il est cristallisé avec la plus grande facilité. Mis en présence d'un peu d'eau pure, il se décompose en nitrate acide qui reste en dissolution et $6NO^5Bi^2O^3$ en sous nitrate qui se précipite. Les produits qui se forment dans cette action de l'eau ne sont pas toujours la même composition, elle varie suivant que l'eau est employée en plus ou moins grande quantité. Quant au nitrate lui-même on l'obtient pur en lavant à l'eau bouillante le décomposition partielle, petit à petit il ne reste plus que de l'oxyde de bismuth Bi^2O^3.

Réactions du $3NO^5Bi^2O^3$.

Bon chocolat — H^2S précipité noir de Bi^2S^3 insoluble dans Am S soluble dans les acides. HCl et NO^5H. Am S de même précipité noir.

Carbonates alcalins. Précipité de $3CO^2Bi^2O^3$.

Alcalis caustiques. Précipité d'hydrate $Bi^2O^3 3HO$, insoluble dans un excès de réactif.

Le Carbonate $= Bi^2O^3 3CO^2$ $Bi^2O^3 3HO$

Iodure potassique. Précipité brun noir soluble dans un excès de réactif. Excès d'eau. Précipité de sous sel insoluble dans l'eau (réaction spécifique sert à la différencier des sels d'antimoine produit dans les mêmes circonstances).

Au chalumeau sur du charbon avec du CO^3Na, les sels de bismuth

4°/ Bismuth.

Bi, As } + Zn = les 2 se volatilisent

Quand on a du S.N. de Bismuth (Roussin) on y rencontre encore

$PO^5 CaO$
$SO^3 CaO$
$CO^2 CaO$
$CO^2 PbO$
$+ NO^5 3 Bi^2O^3$

$+ NO^5$; NO^5 ; $PO + H^2O$; CaO — Bi

T. de Bismuth soluble

S.N. de Bi^2O^3
$SO^3 CaO$ } $+ NO^5 + \bar{T}$ (caco) $+ CO^2 KO$ = $CaO\ CO^2$ ↓

Il y a Bi^2O^2, Bi^2O^3, Bi^2O^5.

Chlorure = Bi^2Cl^3 $Cl + Bi$

$NO^5 Bi^2O^3 + NaCl$ } Bi^2O^3
$Bi^2Cl^3 + H^3O^3$ } = Bi^2O^3 } + $6HCl$
$Bi^2Cl^3 + H^3O^3$ } $Cl^3 Bi^2$
Bi^2Cl^3

HO = $3NO^5 \boxed{Bi^2O^3}$; $3NO^5 \boxed{Bi^2O^3}$; $\boxed{3NO^5 Bi^2O^3}$ et mentre = H^3O^3, H^3O^3, H^3O^3 } HO a livré NO^5 ...

Si $NO^5 Bi^2O^3$. Donc SH^2 avec Bi

Ou bien on $3NO^5\ 3Bi^2O^3$
— 4 —
— 5 —

Kly = pptés bl. insol.

$PO^5 NaO$ et $\overline{O}$. d'Am O = pptés insolubles

On a cru As car $\left.\begin{matrix}Cd\\Zn\end{matrix}\right| + NO^5 = \begin{matrix}CdO\,NO^5\\ZnO\,NO^5\end{matrix} + HS$ $\begin{matrix}CdS\\ \downarrow\end{matrix}$

On le trouve dans la Calamine

$$\left.\begin{matrix}Cd\\Zn\\As\\Cu\end{matrix}\right| + NO^5 \left.\begin{matrix}NO^5 CdO\\ - ZnO\\ + AsO^5\\ NO^5 CuO\end{matrix}\right| + SH \left.\begin{matrix}CdS\\CuS\\AsS^3\end{matrix}\right\} + ClH = \begin{matrix}CdCl\\CuCl\end{matrix}$$

Si on ajoute CO^2 Am O = $\dfrac{CdCl}{CuCl \text{ soluble}}$

Dans les pains métalliques ordinaires sous le martinet et le charbon se recouvre d'une croûte jaune, dans les mêmes conditions les sels de plomb donnent des globules ronds, malléables et blanches sur le charbon. Ils recouvrent un langage de suite (prod. du minerai).

Du Cadmium

S

Le Cadmium accompagne le zinc et l'on peut rarement rencontrer un minerai de zinc qui ne en ait pas. Cependant très volatil, il dégage dès les premiers moments de la distillation du minerai de zinc et se trouve à l'état de vapeur formant en une poudre brunâtre CdO plus ou moins mélangée de ZnO et qui sert à des traitements ultérieurs à la préparation du Cadmium pur.

Caractères des dissolutions de sel de Cadmium

Elles sont incolores. Le Zn en prive le Cadmium métallique.

HS donne un précipité jaune ni/ très intense le CdS insoluble dans AmS (ce qui distingue CdS de AsS^3). ~~Insol. dans AmS~~

Pour les sels ~~sol. dans AmS~~ excepté CdS.

CO^2KO précipité blanc insoluble dans un excès.

De même pour le CO^2AmO et les Bicarbonates.

KO,HO précipité blanc de CdO,HO insoluble dans un excès.

AmO précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

KI pas de précipité, l'iodure de Cadmium est très soluble dans l'eau et l'alcool.

KCy précipité blanc insoluble dans un excès de KCy. Si la dissolution de $CdCy$

dans un excès de Hg on ajoute KI, on obtient un ppté jaune et immédiat de OI, insoluble dans Hg, quelque excès que l'on ajoute. Les sels de Cuivre se comportent comme les sels de O. Un ppté de Cu, soluble dans un excès de Hg, mais non ppitable de cette dissolution par KI. Cyanure jaune, ppté blanc.

Au chalumeau dans la flamme intérieure sur le charbon et avec Na CO³ les sels de Pd donnent un enduit jaune rouge très distinct de l'argent; jaune avec les sels de Pt. Cet enduit prend et reste cristallisé au moment même de sa réduction si l'ont est métallique, et rougit au contact de la flamme oxidante. Chromate de potasse. Pas de ppté.

Du Palladium.

Ce métal accompagne presque toujours le platine dans ses minerais, aussi part-on des minerais de Pt pour l'extraction de Pd. On dissout le minerai dans l'eau régale. Pd y devient à l'état de PdCl², Pt à l'état de PtCl². La solution est traitée par un excès de KCl. La liqueur filtrée renferme du PdCl KCl qui a l'abord est ppté en même temps que PtCl² KCl, mais qui a été redissous par l'excès de KCl; elle contient en outre du KCl, le PdCl² KCl reste insoluble. On traite la liqueur filtrée par du Hg Cl₂. Le Pd en ppté à l'état d'amalgame PdHg₂ qu'il faut combiner! On recueille sur filtre et on calcine de manière à obtenir le Hg, il reste une masse spongieuse de Pd métallique qui servira à préparer les différentes sels de Palladium.

Caractères des sels de Palladium

$$\left.\begin{matrix}Au\\Pt\\Pd\end{matrix}\right\} + NO^5\,HCl = \left.\begin{matrix}Au^2Cl^3\\PtCl^2\\PdCl\end{matrix}\right\} + SO^3FeO \quad \frac{Au^2}{\begin{matrix}PtCl^2\\PdCl\\3\,SO^3Fe^2O^3\\SO^3FeO\end{matrix}} \left.\right\} + KCl \quad \frac{Cl^2Pt.KCl}{\begin{matrix}ClPd\\\cancel{SPd}\end{matrix}}$$

$$2\left(\begin{matrix}SO^3FeO\\3\,HO\end{matrix}\right) + Au^2Cl^3 = \frac{Au^2}{3\,HCl}$$

fin

$Au\,S = PdS$

Q+ oxydant = PdO

calcaire Pd

Avec $HgCy$ = $Pd.HgCy$ employé en métallurgie

$$= \frac{Pd}{\begin{matrix} Hg \searrow \\ Cy \searrow \end{matrix}}$$

Hl après insoluble dans Am.L

Hl.Hl après de Pl.Hg, insoluble dans eau acidulée de Hl.Hg; la liqueur se forme un peu en couleur.

Hl. Après noir abondant de Pl, dont à Atras de Pl qui ne donne le plus souvent Pl, par avoir à l'aide d'une dissolution de sulf. Pl après après la séparation de Pl I dans ses composants le Cl et le Br.

De L'Etain.

L'étain se rencontre dans les terrains anciens au milieu des roches primitives souvent avec l'and Tantalite Wolfram, Pétrole, Cuivre, Fer. Le minerai que on exploite est donc du Sn O² intégré à la silice, il présente, marqué les part de sulfure de fer, mais ne donne rien avec acide chlorhydrique même à l'ébullition, le minerai d'étain au contraire est d'une grande dureté.

En Saxe on commence par soumettre au bocardage les roches ou les veines stannifères, cette opération se pour but de réduire en la majeure partie des pierres au bocardage réduit de la lavage. Sn O² en raison de sa plus grande densité reste comme résidu des lavages. Les résidus sont broyés de Sn O² et de différentes sulfures, Fe S, Cu S, sont envoyés au grillage. Cu S et Fe S passent à l'état de sulfates, nouvelle lixiviation du résidu du grillage, qui on peut se faire avec de l'eau. Après le second lavage on réduit le minerai par le charbon, les scories étant pateuses et moins denses que le métal, occupent la partie supérieure du Bassin et s'écoulent facil.ᵗ. Le bain métallique étant débarrassé des scories et des

[illegible] on l'emploie en une liqueur avec de grandes quantités de fer, et on la coagule dans des moules. Le produit de la réduction est ensuite soumis à la purification par liquations qui s'opèrent et se répètent autant de fois qu'il est nécessaire. Or le fond et on le trouve en a un bois rond qui se trouve sous une tige. Il est depuis beaucoup de gens et détermine un bouillonnement qui entraîne il dépose les matières étrangères dans la masse liquide tout en diminuant la portion de Sn O² qui s'y trouvait de diminuer ou augmenter. Les liquations ont pour but la séparation des métaux, mais ne faire le que Sn et qui l'accompagnent ainsi une partie de fer et réduction par le charbon. Sn se dissout facilement dans HCl chaud. il faut HCl en la liqueur que dissol.t dans les 3 cas avec dégag.t d'H.

NO⁵ HO agit sur l'étain de toute manière, à son maximum de concentration au contraire il n'a aucune action sur cet M.

SO³ HO concentré et chaud se décompose en présence de Sn, il se dégage du SO² et de l'H; le métal est donc oxydé à la fois par l'O de l'eau et par celui de l'acide. Il est évident que l'H qui forme avec le SO³ ne se dégage pas en tant que H; il réagit avec SO³ pour former SO² et HO, on trouve en HCl. Cet HCl ne se dégage pas en entier non plus, une partie réagit encore une autre portion de SO³ pour former de l'eau et un dégagt de chlore.

Sn O. Le protoxyde d'étain peut présenter à l'état anhydre, deux états isomériques distincts tout [illegible]

a) L'on prépare un sel de NH⁴ O avec une dissolution de Sn Cl. Il se forme un précipité blanc de Sn O, HO qui bientôt devient anhydre et noir par suite d'une

SO^2 = $Cl^2Sn + KO^{99} = 2ClK + SnO^2$

liq. de Libavius $Cl^2Sn\ H^2O^2 = H^2Cl^2 + SnO^2$ dépôt bl.

sol. du HCl

$Sn + NO^5 = SnO^2$ (acide Stannique)

Différence car il se dissout dans KO

Donc	1) sqlt SnO^2	2) $NO^5 + Sn$ Sn^4O^{12} sol. de ...	
ClH	sol	insol	1) $SnO^2 KO$
NO^5	sol	insol	2) $5(SnO^2)KO$
SO^3	sol	insol	ou Sn^5O^{10}
KOHO	sol	insol	ou acide métastannique

Nécessaire de trouver entre SnO^2 et Sn^3O^{10}

SnO^2 Sn^2O^4 Sn^3O^6 Sn^4O^8 Sn^5O^{10} - Sn^7O^{14}

Le bioxyde d'étain s'obtient encore (Daubrée)

Vap. d'HO + $SnCl^2$ = cristaux SnO^2

liq. de Libav. qui est d'accord avec celle de la nature

vante ébullition. b. En chauffant à 250° le SnO_2 noir s'augmente de volume, devient poreux et parfaitement blanc. c. Si l'on opère $SnCl_2$ pur dans un creuset et que l'on fasse bouillir quelques minutes le produit obtenu, on agrandit avec maintenir un courant d'HCl et qu'on fasse dégager une petite quantité de liquide tenant le produit en suspension, on voit celui-ci prendre une belle couleur rouge vermillon.

La vapeur d'eau étant semble la plus stable, c'est on voit ci que tendent toujours à se transformer les hydrates.

a Stannate

Le Protochlorure $SnCl_2$ s'obtient en attaquant le Sn par HCl bouillant, b. en approchant le lait de la grenaille d'étain humecté d'HCl et en lavant de temps en temps au moyen d'un peu d'eau le $SnCl_2$ formé.

Les liquides aqueux ou mixtes à l'organisation donnent des corps dans de $SnCl_2$ hydraté, à odeur désagréable, à saveur astringente, se dissolvant comme sel dans une petite quantité d'eau, se décomposant sous l'influence d'une eau en excès en acide chlorhydrique libre, $SnCl_2$ et en hydrate basique de chlorure stannique, $4SnCl_2 + 5H_2O = SnCl_4 + 2(SnCl_2, H_2O) + 2HCl$. $SnCl_2$ est transformé rapidement par l'oxygène en $SnO_2 + SnCl_4$, aussi doit-il être considéré comme un réducteur par excellence, ainsi il réduit le bichromate potassique et le fait passer à l'état de sel de Cr_2O_3 vert, il réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux $SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$.

Si on fait une pareille dissolution elle donnera plus trace de coloration rouge avec $AgNO_3$ et donnera un précipité blanc avec le cyanure rouge, réduit les sels mercuriques : ainsi il réduit $HgCl_2$ avec formation de précipité blanc de calomel Hg_2Cl_2 pour un séjour à l'ébullition, la réduction peut

même à l'état métallique, en présence d'une proportion suffisante de Sol.

Quand on traite 6100 Ag par du Sol, il se passe une action double, le gaz qui se forme est un mélange d'Ag. (provenant d'une double échange entre une portion de 100 Ag et une quantité correspt. de Sol (1) et d'Ag métallique (provenant de la réduction du reste du sel d'argent). L'excès de Protox. de fer dans le Sol qui dévoure Ag. fait apparaître le gaz d'Ag. métallique.

Pour faire apparaître tout le gaz d'Ag métallique et prouver qu'il y a bien réduction, il suffit de faire réagir Sol sur Ag. 100 en présence d'un excès d'Ord et de 100 Hl. La présence de 100 Ag détermine une oxydation rapide de Sol (la raison mère de son affinité pour Sol), l'on détermine cette oxydation, il devient du Sulf. de sesquioxyde; l'Ord de son côté dissout le faible protoxyde d'Ag qui peut rester formé, et le gaz qui se forme dans ces conditions est un mélange d'Ag métallique Sol. Il engage de même 50 en formant des produits variables selon les proportions des corps qui se trouvent en présence. a. Si Sol est en grand excès la réduction est complète et on obtient un dégagement de surfaces étamées. b. Si la quantité de 50 est un peu plus forte, on obtient un dégagement de vapeurs Sol. La liqueur commence à être un peu jaune. c. Si le 50 est en excès, le dégagement est complet. L'Ag est entièrement réduit par du Sol. Pour obtenir le bichlorure d'étain, on part de cette même du Sol + Ag. que l'on traite à l'ébullition dans un ballon H. Cl. On peut aussi partir en faisant bouillir un peu de cette eau, par concentration des liqueurs on obtient

SnS ppté par AsS et dissous dans AsS sulfuré
qui donne SnS^2 qui reste dissous et $+HCl$ ajouté

$$\left.\begin{array}{l} SnS \\ AsS \\ SnS \\ AsS \end{array}\right\} + HCl = \begin{array}{l} SnS^2 \\ \downarrow \text{ rouge et pas orange} \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} HgCl \\ HgCl \end{array}\right\} + SnCl = SnCl^2 + Hg^2Cl \text{ qui avec } SnCl = \begin{array}{l} SnCl^2 \\ + Hg^2 \end{array}$$

de nitrate de Sn. Pour avoir Sn. O² en liqueur ou liqueur fumante de Libavius, il faut faire agir à chaud et sur le sortir ou distiller un mélange de 1 p. de Sn en limaille et 5 de Hg.

Pour préparer Sn S² ou Br. Mosaïque on prend 7 part. de fl. de soufre 6 p. d'Am Cl et un amalgame formé de 12 p. de Sn et 1 de mercure. La chaleur graduée de ce mélange donne un bel à de table qui se sublime. Effet d'un ou deux à long col, il faut de la dendrite d'autre est un produit fort complexe d'Am Cl, S. Sul. Hg S. Sn S reste dans le fond sous forme de masse cristalline à lames minces jaunes au milieu, d'une couleur jaune à bleu sur le dorsé.

Réactions des Sels Stanneux.

Hg pr. blanc, poudre de Sn S soluble dans HCl, dans KOH bouillante, HCl bouillant le convertit en Sn Cl insoluble. Sn S est insoluble dans Am S incolore, mais il devient jaune en solution dans un Am S coloré en jaune, ne se formant pas ensuite un sulfo S. Par effet sous l'influence de cet excès de S. Sn S devient Sn S² très soluble dans Am S. Si à cette dissolution dans Am S impure, on ajoute HCl, on obtient un petit mélange de Sn S et de soufre en excès par suite de la décomposition de ce même excès d'Am S qui les avait maintenus dans deux en solution.

KO. CO pur, poudre blanche de Sn O. KO insoluble dans un excès. Am O. CO² idem. KO. KO pr. blanc de Sn O. KO insoluble dans un excès de potasse. Si on fait bouillir cette dissolution, on obtient une poudre noire ou noir brunâtre de Sn métallique, qui est altérée sans perte de Sn par passage à l'état de Sn O jaune

reste dans la solution à l'état de SnO^2HO. ($SnO^2 = Sn + SnO^2$)

Réducteurs

Bmel KI, précipité blanc caractéristique jaune si la liqueur est neutre, rouge si elle est alcaline.

Le Sublimé = Hg^2Cl réduit

Au^2Cl^3 = $Au^2O.SnO^2$ pourpre jaune. Précipité blanc

Sel ferrique = Chl. ferreux " rouge Précipité jaunâtre.

Phénomène = Carbone réduit différent

Bleu et sel de Pb = pure bleuette

Réaction de la formation de pourpre de Cassius, bien complète si la solution est très concentrée, simple coloration rouge bleu si la liqueur est très étendue. On en tire avec peu d'adresse sur la composition de la pourpre de Cassius, qui d'ailleurs varie un peu suivant le mode de préparation, quelque soit l'on ait, il paraît être un stannate double de protoxyde et d'étain ($SnO^2.2Sn^2O + SnO^2.SnO$).

Pb, Ag, Hg^2, Hg, Bi, Cd, Cu

Séparation des métaux du 5e Groupe.

(Bien que l'étain appartient tout autant au 6e groupe qu'au 5 nous le réservons pour la séparation des métaux du 6e groupe. D'ailleurs cette raison empêchera le Palladium qu'on ne rencontre que très rarement dans ces dissolutions, mal connu.)

1° Pb, Ag } Supposons ici 2 métaux à l'état de nitrates, réduit en chlorures par HCl après lavage. Additionné d'une quantité suffisante d'alcool, tout le Pb sera dans ce cas à l'état de PbO, SO^3 insoluble dans l'eau alcoolisée de la liqueur filtrée renfermant l'excès de SO^4H et la totalité de PbO^2 qui sera à l'état de $AgCl$.

2° Pb, Ag } traiter la dissolution par HCl ou NaCl jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, ajouter à l'état de chlorures.

(+) 4/ $\left.\begin{matrix} AgO \\ HgO \end{matrix}\right\} + SH + NO^5 = \dfrac{Sol}{SHg \text{ insol}}$

X $\left.\begin{matrix} ClHg \\ ClCu \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} ClK \\ HS \end{matrix} = \dfrac{SHg}{ClCuClK} + SAO \cdot \{NO^5\} + NO^5 \cdot HO$

3/ $\left.\begin{matrix} ClHg \\ ClCu \end{matrix}\right\} + ClPO^5 = \dfrac{ClHg^2}{ClCu}$ car $\begin{matrix} PO^5 + ClHg \\ PO^5 \end{matrix}$ $\begin{matrix} HO \\ ClHg \\ HO \end{matrix}$ $\left| \begin{matrix} ClHg^2 \\ = 2ClH \\ ClHg^2 \end{matrix} \right.$

X $\left.\begin{matrix} ClHg \\ ClCu \end{matrix}\right\} + \bar{I}NaO = \dfrac{Hg^2Cl}{Cu}$

$\left.\begin{matrix} Pb \\ Ag \end{matrix}\right\} + SO^3HO + \text{alcool} = \dfrac{Pb}{Ag \text{ sol.}}$ car excès de Sulfate
ou SO^3NaO

$\left.\begin{matrix} Pb \\ Ag \end{matrix}\right\} + HCl = \left.\begin{matrix} PbCl \\ AgCl \end{matrix}\right\} + AmO = \dfrac{AgCl \text{ sol.}}{PbO \text{ insol}}$

car $\boxed{\begin{matrix} ClPb \\ 3PbO \end{matrix}}$

1/ $\left.\begin{matrix} Ag \\ Hg \end{matrix}\right\} + ClH = \begin{matrix} HgCl \\ AgCl \end{matrix} + AmO = \dfrac{AgCl \text{ sol}}{\left.\begin{matrix} Hg^2Cl \\ Hg^2O \end{matrix}\right\} \searrow}$

2/ $\left.\begin{matrix} AgO.NO^5 \\ Hg^2O.NO^5 \end{matrix}\right\} + ClO^5 = \left.\begin{matrix} HgO.NO^5 \\ AgO.NO^5 \end{matrix}\right\} + \underset{\text{et } AmO}{HCl} = \dfrac{HgCl \searrow}{AgCl}$

3/ $\left.\begin{matrix} AgO.NO^5 \\ Hg^2O.NO^5 \end{matrix}\right\} + KCy + HS = \dfrac{AgCy \text{ sol}}{AgS \text{ insol}}$ (X)

$$\left.\begin{matrix} PbO.HO \\ Hg^2O \end{matrix}\right\} + KO.HO = \frac{\begin{matrix} PbO.HO \text{ blanc} \\ Hg^2O.HO \text{ noir} \end{matrix}}{} \Big\} + \underset{\text{excès}}{KO.HO} \quad \frac{Hg^2O.HO}{PbO.KO \text{ sol.}}$$

plombite de KO

$$1)\ \left.\begin{matrix} PbO \\ HgO \end{matrix}\right\} + KO.HO = \frac{HgO.HO \text{ jaune orang.}}{PbO.HO \text{ ppté}} \Big\} + \underset{\text{excès}}{KO.HO} = \frac{HgO.HO}{PbO.KO \text{ sol.}}$$

$$2)\ \left.\begin{matrix} PbO \\ HgO \end{matrix}\right\} + Kcy = \frac{Pbcy}{Hgcy + HS = HgS}$$

$$1)\ \left.\begin{matrix} PbO \\ CuO \end{matrix}\right\} + \underset{\text{cip. par hyp. acide}}{HCl} = \frac{PbCl}{CuCl} \Big\}\ 2)\ \left.\begin{matrix} PbO \\ CuO \end{matrix}\right\} + \underset{\text{excès}}{Kcy} = \frac{Pbcy}{Cucy}$$

$$\left.\begin{matrix} PbO \\ Bi^2O^3 \end{matrix}\right\} + HCl = \frac{PbCl}{Bi^2Cl^3}$$

$$\left.\begin{matrix} PbO \\ CdO \end{matrix}\right\} + Kcy = \frac{Pbcy \text{ dissol. dans l'eau}}{Cdcy \text{ sol. dans l'eau}}$$

$Ag + HgO$ = ppté par HCl

$$1)\ \left.\begin{matrix} HgCl \\ CuCl \end{matrix}\right\} + Kcy = \frac{\begin{matrix} Hgcy \text{ sol. dans } HO \text{ et dans } Kcy \\ Cucy \text{ sol. dans } Kcy \end{matrix}}{} \Big\} + HS = \frac{HgS}{Cucy.Kcy \text{ sol.}}$$

$$2)\ \left.\begin{matrix} HgCl \\ CuCl \end{matrix}\right\} + \underset{\substack{\text{ac. } \bar{P}o \text{ reduct.} \\ Hgcl = Hg^2Cl}}{C^4HNaO^4 + HCl} = \frac{Hg^2Cl}{CuCl}\ 3)\ \text{Y. pr. prind.}$$

$$\left.\begin{matrix} Ag \\ Cu \end{matrix}\right| + ClH = \frac{ClAg \rightarrow}{CuCl}$$

$$1)\ \left.\begin{matrix} NO^5Ag \\ NO^5Bi \end{matrix}\right\} + Kcy \quad \frac{Agcy}{Bicy} \Big\}\ 2)\ \left.\begin{matrix} Ag \\ Bi \end{matrix}\right\} + HCl = \frac{AgCl \rightarrow}{BiCl}$$

$$\downarrow$$

$$\left.\begin{matrix} Ag \\ Cd \end{matrix}\right| + Cyk + HS = \frac{CdS}{Agcy \text{ sol}}\quad 3)\ \left.\begin{matrix} Ag \\ Bi \end{matrix}\right\} + Kcy + HS = \frac{Agcy}{BiS_3 \rightarrow}$$

$AgCl$ est soluble dans Amf; $PbCl$ sous l'influence d'Amf se transforme en sulfate insoluble dans Amf.

1° $\left.\begin{matrix} PbO \\ Hg^2O \end{matrix}\right\} + KO.HO$ $\left\{\begin{matrix} \text{Ppté blanc de } PbO.HO \\ \text{Ppté noir de } Hg^2O.HO \end{matrix}\right\}$ Un excès de $KO.HO$ dissout la totalité du $PbO.HO$ à l'état de plombite alcalin; Hg^2O est insoluble.

2° $\left.\begin{matrix} PbO. \\ HgO \end{matrix}\right\} a + KO.HO$ $\left\{\begin{matrix} \text{ppté blanc de } PbO.HO \text{ soluble dans } KO.HO \text{ en excès} \\ \text{ppté jaune rougeâtre de } HgO.HO \text{ insoluble dans un excès} \end{matrix}\right.$

$\left.\begin{matrix} PbO \\ HgO \end{matrix}\right\} b + KCy$ $\left\{\begin{matrix} \text{ppté blanc de } PbCy \text{ insoluble} \\ \text{la solution filtrée, confirme la totalité du } Hg \text{ en partie à} \end{matrix}\right.$ l'état d'$HgCy$. Hg que HS en précipite ensuite à l'état d'HgS noir.

$\left.\begin{matrix} PbO \\ CuO \end{matrix}\right\} a$ Si la liqueur n'est pas très acide, HS en précipite la totalité du Pb à l'état de PbS, le Cu restant en dissolution.

b. $\left\{\begin{matrix} \text{de } KCy \text{ y donne un ppté de } PbCy \text{ insoluble dans un excès de } KCy, \text{ tandis} \\ \text{que le } CuCy \text{ est soluble en totalité dans un excès de cyanure alcalin.} \end{matrix}\right.$

$\left.\begin{matrix} PbO \\ Bi^2O^3 \end{matrix}\right\} c + HCl$ $\left\{\begin{matrix} \text{Dépôt de } PbCl \\ \text{le } Bi \text{ restant en dissolution.} \end{matrix}\right.$

$\left.\begin{matrix} PbO \\ CuO \end{matrix}\right\} b + KCy$ en excès $\left\{\begin{matrix} \text{les 2 métaux sont portés à l'état de cyanure;} \\ PbCy \text{ insoluble dans un excès; } CuCy \text{ au contraire soluble.} \end{matrix}\right.$

Les sels d'Argent et d'Hg peuvent être séparés en thèse générale de tous les autres métaux de ce groupe, autres que Pb, au moyen de HCl qui précipite Ag et Hg^2 à l'état de chlorures insolubles.

$\left.\begin{matrix} HgCl \\ CuCl \end{matrix}\right\} a + KCy$ $\left\{\begin{matrix} \text{formation de cyanures, } HgCy \text{ soluble dans plus de 4 fois} \\ KCy, \text{ et } CuCy \text{ soluble également dans } KCy. \text{ La solution traitée par } HS \end{matrix}\right.$

laisse déposer un peu noir d'HgS. On dirige le cyanure double de cuivre et de potassium vers un pot, et on ajoute la liqueur évaporée à sec, puis calcinée, on dissout dans le résidu CuC dans NO³H et il reste le NO⁵Cu qui nous fournira les réactions des sels cuivriques.

6) Si cette dissolution de HgCl + CuCl nous a produit du formiate de cuivre et du HCl et que nous maintenons le mélange à 60°, pour avoir l'action du HCl sur C²H²Na², il y aura mise en liberté d'acide C²H²O⁴ qui, agissant comme agent réducteur sur HgCl le transformera en HgCl² insoluble et la restituera dans la solution, il nous suffira de filtrer, puis de traiter la liqueur par HS pour en séparer du CuS.

HgCl } HCy donnera donc une nouvelle solution un peu de Bi²Cy³
Bi²Cl³} insoluble dans un excès de HCy ; HCy au contraire est tout aussi soluble que HgCl et restera donc en dissolution.

HgCl } Ammoniaque donnera d'une part un précipité CuOH soluble
CuCl } en totalité dans un excès d'Amd, l'un autre celle précipité la totalité de mercure à l'état de chlorure de mercure

CuO } Le HCy précipite toute la Bi à l'état de Bi²Cy³ insoluble dans un
Bi²O³} excès de HCy. Le CuCy au contraire est soluble dans HCy

CuCl } L'excès de HCy redissoudra parfait. les précipités de CuCy et de HgCy,
CuCl } qui se seront d'abord formés, mais si nous traitons cette nouvelle dissolution par HS nous en précipiterons le CuS et l'état de HgS ; le Cu restera en dissolution à la faveur de l'excès de HCy.

On peut aussi se servir du CO² dans qui ne dissout pas le précipité de CuCO³

1/ Hg Cl, Bi² Cl³ } + F̄ NaO 60° + HCl = Hg²Cl / Bi²Cl³ + HS

2/ Hg Cl, Bi² Cl³ } + KCy = Bi²Cy³ / HgCy

Hg Cl, Cd Cl } + AmO = HgCl.AgHS / CdO.HO

2/ 1- Hg Cl, Cd Cl | + PO³ = Hg²Cl / CdCl + HS

3/ Hg Cl, Cd Cl | + F̄ NaO 60° =

Cu Cl, Bi² Cl³ } + KCy ~~+ HS~~ = Bi²Cy³ / CyCu + HS

Cu Cl, Bi² Cl³ | + AmO = Bi²Cl³ } HO / CuO

1/ Cu Cl, Cd Cl } + KCy = CuCy, CdCy } sol dans l'excès + HS = CdS / CuCl.KCy

2/ Cu Cl, Cd Cl } + CO² AmO = CdO.CO² / CuO.AmO

1/ Cu, Bi, Cd | + CyK = Bi²Cy³ / Cu, Cd

2/ Cu, Bi, Cd | CO².AmO = Bi²O³, CdOCO² / CuCl

Hg, Cu, Bi, Cd | + CyK = Bi²Cy³ / Cu, Hg, Cd

Bi^2Cl^3, $CdCl$ + KCy = $BiCy^3$ / $CdCy$

$NO^3Bi^2O^3$, NO^3Cd + AmO = Bi^2O^3 / $CdONO^5$

$PbNO^3$, Hg—, Cu— + KCy = $PbCy$ / $HgCy$ sol dans HO aqu, $CuCy$ sol dans KCy aqu

PbO, Bi^2O^3, CdO + KCy — PbO, $BiCy^3$ / $CdCy$

1/ $HgCl$, $CuCl$, $BiCl$ + KCy = Bi^2Cy^3 / Cu, Hg

2/ Hg, Cu, Bi + CyK + HS = SHg

3/ Hg, Cu, Bi + PO^3 — $ClHg^2$ / $ClCu$, $ClBi^2$, PO^5 + CyH

$Ag O$, HgO, CdO + HCl — $AgCl$ / $HgCl$, $CdCl$

Pb, Hg, Cu, Bi + SO^3 + HCl + Alcool — $PbO.SO^3$ / Hg, Cu, Bi

Hg, Cu, O + CyH + sol S + HS — $Cy Cu . CyK$

HgS, CdS + AmS, KO — HgS / HgS sol

1/ Pb, Hg, Cu, Bi + SO^3 + HCl + Alcool — $PbO.SO^3$ / Hg, Cu, Bi

2/ Pb, Hg, Cu, Bi + KCy = $PbCy$, $BiCy^3$ / $HgCy$, $CuCy$

Hg^2, Pb, Hg, Ag, Bi + HCl — $AgCl$, $PbCl$, Hg^2Cl, Hg^2Cl / Bi^2Cl^3 + AmO = PbO, Hg^2Cl, $HgCl$, $AgCl$ + NO^5 + KCy = Hg, $PbCy$ / $HgCy$, $HgCy$

Nitrid forme, avec production d'une liqueur bleue, CdO. Cd au contraire est insoluble dans Cl^2Am^4.

Bi^2Cl^3 } Le Hg pure Bi^2Cg^3 dans le radicinitrate, Cd Cg au contraire
CdCl } est soluble dans un excès de Hg

Pb } Un excès de Cg Cl ne gardera que le Pb sous forme de PbCg
Hg } insoluble dans un excès de Cg Cl, Hg Cg est soluble dans l'eau
Cu } et Cu Cg l'est dans un excès de Hg

PbO } Un excès de Hg ne dissoudra que le Cg Cl, il restera en solution avec
Bi^2O^3 } après filtration, après il reste de Cd Cl pour H Cl, PbCg et Bi^2Cg^3 sont
CdO } et l'autre insoluble dans Hg restent sur filtre.

Ag^2O
Hg^2O } L'acide chlorhydrique ne gardera que Ag à l'état d'AgCl.
CdO } le mercure et le cadmium resteront en dissolution.

Pb } On peut profiter de l'insolubilité de SO^3PbO ou de PbCl. Traiter
Hg } par conséquent la solution par de l'acide sulfurique pur SO^4H
Cu } ou HCl, la liqueur filtrée renfermera Hg + Cu + Bi.
Bi } On peut aussi traiter la solution par un excès de Hg et filtrer,
avec filtre il restera PbCg et Bi^2Cg^3 insoluble dans un excès de Hg.
En solution nous avons Hg Cg et Cu Cg

Pb } Nous commencerons par traiter cette solution par HCl qui donnera
Hg^2 } un gâteau de PbCl + Hg^2Cl + AgCl. Ce gâteau recueilli sur filtre et lavé
Ag } à l'eau distillée, puis bouilli dans de l'eau avec addition d'ammoniaque
Bi } AgCl entre en dissolution, PbCl est transformé en PbO insol.
dans Am. Hg^2Cl restera gâteau insoluble. Ce nouveau gâteau est de Hg renfermera

en nitrates, puis qu'un excès de HCl y prend de la solution de PbCl₂ mort. dans HCl. De plus HCl transforme le sel mercureux en chlorure mercurique avec précipitation de Hg métallique. $Hg^2NO^5 + HCl = HgCl + NO^5H + Hg$ Comme preuve de la présence d'un sel mercureux dans notre solution primitive nous aurons donc 1° le précipité de Hg métallique par action de HCl sur les nitrates. 2° la présence de HgCl dans notre solution filtrée et de plus avec l'aide de la teinture de plombi iodid. de HCl, présence que nous reconnaîtrons au précipité de HgS produit par addition de HS. Reste à reconnaître la présence du Pb dans le précipité que HCl a déterminé dans notre solution de nitrates, ce précipité, nous le calcinerons de manière à volatiliser Hg métallique. Pour cette calcination PbCl₂ de son côté sera décomposé et nous fournira en fin de compte un mélange de PbO et de Pb métallique, dont la dissolution nous fournira les caractères du sel de plomb.

Des Sels Stanniques.

SnO = cassitérite du Cornwall. et ZnS est clivable

Le $SnCl^2$ de stannique au contact d'un pied carré chaud en formant de SnO^2 et du HCl. $SnCl^2 + 2HO = SnO^2 + 2HCl$. une partie plus ou moins considérable de SnO^2 reste en dissolution à la faveur de l'HCl ainsi formé.

Leurs Caractères

HS. Pas jaune clair, dans la teinte rappelle si peu de chose près la teinte de CdS soluble avec la plus grande facilité dans Am S. en ajoutant à nouveau de cette solution il redissout SnS par les acides (HCl p. ex.) CO^2Kg. CO^2Amo, $2CO^2Na.HO$ pas blanc de bizgde d'étain, facil.

Pb	SO^3	ClH
Ag	Pb	Ag
Hg^2		Hg^2
Hg		
Bi		
Cu		
Cd		

Il faut laver avec HO
le ppté de Ag par HCl
car si Am O = ppté.

2 Pb + HCl dissous, + HS étendu — ppté noir cuit rouge (Sb)

$SnO^2 + ClH = SnS + HS$
$ClSn$
ClH

$SnCl^3$ réduit l'or ppté brun ou violet de Cassius

Type $Cl^3Au^2 + SnO$ SnO SnO S^2O^3
O^2O

$AuO^2 \cdot SnO^3$ | $Cl^3Au^2 + SnO$ SnO SnO = $SnO^2 + Au^2O$
$3(SnO^2) + Au^2$

Pr. la prod. on a donné des formules (Pouvoir de Cassius)

5. Sn —	$ClSn$	20 p. PbO
2. Sn	Cl^3Sn	1 SiO^3
0.5 Au		1 Rien
50 Am O		

528

soluble dans 110. H0

H0. H0 pour blanc soluble dans un excès de H0 H0. Mais comme le stannate de potasse qui se forme dans ce cas est insoluble dans un excès de H0. H0, on ne voit pas à avoir paraître du trouble, de à la potasse de ce Sn0 H0, mais le trouble disparaît immédiat. pour peu qu'on étende d'eau la liqueur.

Ord. Pot blanc de Sn0 H0 en partie soluble dans un excès

P0 5 Na0 H0 Pot pour ajouter, ne se formant que lentement dans une liqueur étendue, soluble dans H0 et H0 H0.

Cyanure jaune. Liqueur prend. Précipité par suite du grand excès de potasse, laissant après au bout d'un certain temps, un dépôt gélatineux.

Cr. à Stanno = blanc

Pour avoir le Cyanure jaune. — Cy j. Pot. blanc du chalumeau, sur le charbon, dans la flamme intérieure, avec de C0 Na0 et un peu de borax ou avec un mélange de C0 Na0 et de Mg la réd. d'étain donne des globules sur la lamelle d'étain, sans que le charbon se recouvre d'aucun enduit.

Cette réaction qui est indiquée comme caractéristique des sels d'étain, est pour les sels stanniques une des plus difficiles à mener à bonne fin et qui demande toute la partie la plus délicate et la plus intime.

L'étain forme, comme nous l'avons dit, la transition entre le 5e et le 6e groupe.

Sixième Groupe.

Le groupe caractérisé par la solubilité de ses sulfures dans un excès d'hyd. sulf. renferme les métaux suivants l'antimoine, l'or, ~~l'étain~~, le platine.

De l'Antimoine.

L'antimoine existe dans la nature à l'état de sulfure cristallisé sous forme d'aiguilles gris métalliques plus ou moins volumineuses, doutes d'un grand éclat métallique. Le sulfure natif n'est jamais pur, il est toujours associé à des sulfures de fer, de cuivre, de plomb et de zinc accompagnés de sulfure d'arsenic en proportions variables. Comme gangue nous trouvons tantôt du quartz, tantôt du Bol. So^4, tantôt du Ca^2 Cl.

Métallurgie. On commence par séparer le minerai de sa gangue à cet effet

1°. On chauffe le minerai dans de grands creusets à fond percé, le sulfure entre en fusion, sort par les ouvertures du fond et tombe dans un réservoir inférieur, la gangue infusible reste dans le creuset. Le produit ainsi obtenu peut être du sulfure pur, du fer, du cuivre et le mêle avec de l'éponge de fer, obtenue par réduction de l'O des minerais, et on chauffe le mélange dans un four à flamme sous une couche de poussière de charbon, cette réduction se fait en vertu d'une affinité chimique, mais comme le sulfure de fer a lui-même une grande affinité, la séparation de l'S et du Fe est loin de se faire nettement, pour 100 S 5^{S} on prend 2^{d} 4,2 Fe.

2 Le plus souvent le minerai est lavé avec de la gangue et grillé au feu

Stibine = $Sb S^3 + As$.

Tennantine $Sb^2S^3 + 8 CuS + 4 PbS + As$.

1) Enlever S et dont le Soufre a deux manières
= fe S ; il faut mêler $CO^2 NaO$
$\left\{ C + \text{ou } NaO SO^3 = \begin{matrix} NaS \\ + feS \end{matrix} \right\}$
Sb

Il y a encore Pb, Cu et $As S^3$

$$\left.\begin{matrix} Pb \\ Cu \\ Sb \\ As \end{matrix}\right\} + \underset{\text{calcin}}{NaO.CO^2} = \begin{matrix} NaO.AsO^5 \\ PbO \\ CuO \\ \hline Sb \\ \text{1/par} \left\{ \begin{matrix} Cu \\ Pb \end{matrix} \right. \end{matrix} \Bigg\} \text{ Dans } f \text{ par}$$

2) Poudre d'Algaroth $SbO^3 + C + NaOCO^2 = Sb$ (Wittstein)

3) Regulus $\left.\begin{matrix} 4\, Sb^2S^3 \\ 4\, \overline{T}KO \\ 1\, NO^5KO \end{matrix}\right\}$ 4/ AsO^5NaO $\left.\begin{matrix} 8\, Sb^2S^3 \\ 8\, NaOCO^2 \\ 1\, C \end{matrix}\right\}$ 5/ Sb^2S^3 Cy/ Cy/K
AsO^5NaO

6/ Wacker $\left.\begin{matrix} Sb^2S^3 \\ CO^2NaO \\ NO^5KO \end{matrix}\right\}$

Un chlorure = fleurs argentées d'antimoine

Oxyds 1) Sb^2Cl^3 H^2O^3 / Sb^2Cl^3 H^2O^3 / Sb^2Cl^3 = Sb^2O^3 / Sb^2O^3 / Cl^3Sb^2

$Zi + NaO.CO^2 =$ Sb^2O^3 / Sb^2O3 / Sb^2O3 / $ClNa$

2) $Sb^2Cl^3 + NO^5$ étendu = oxyde d'anti—

3) Sb + Nitre + 2 Sulfate de KO = Sb^2O3
calcné

$$Sb + NO^5KO + 2SO^3KO = Sb^2O^3$$

Acide antimonique Sb^2O^5 ($Sb + NO^5$ fort)

Ac. antimonieux Sb^2O^4 ($Sb^2O^3 + Sb^2O^5$)

Ac. antimonique par la chaleur

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O$$

L'oxyde d'antim. forme des sels

3 NO^5 Sb^2O^3 / 3 SO^3 Sb^2O^3 — mais — 1 NO^5, Sb^2O^3 / 1 SO^3 Sb^2O^3

Obligé le rapprocher des sels d'urane

$$(Sb^2O^2)O.NO^5 = (Sb^2O^2)O + NO^5$$

à réduire ou il s'agit de mettre ou passe à l'état d'argenture.
Le grillage se fait ou autre ou mélange ou lui de volatilisation la plus grande partie
de SO^3 à l'état d'SO^2.

Le produit du grillage est pulvérisé, puis mélangé avec 1/5 de charbon et traité
ensuite d'une dissolution concentrée de CO^3Na^2, dans laquelle dans des creusets
SO^3 passe à l'état de SO^3Na^2 ou de SO^4Na^2, une partie de l'argent reste
passe ainsi à l'état de SO^3Ag^2, ou différentes sels fondus à un peu de $NaCl$
et à l'argenture d'argent mêmes dissoutes ou tirent les 4 autres
(cuivre métallique) qui recouvrent le culot métallique (Régule d'Argent).
Le culot est refondu dans un creuset de terre après l'avoir mis sur le
nitre à 1/10e de son poids de nitre. Il se réunit alors avec la forme
d'un culot à très petites lames ou bulles, structure qui donne ce
corps est une espèce de pumex.

3° Le produit dit gris est chauffé à moufle avec du $NaCl$ ou mis ensuite
avec un mélange de $NaCl$ SO^3 et de C. Dans ce cas le passe à l'état de
sulfure avec indique qui est resté dans la pyrite. SO^2 SO^3 se trouve
réduit à l'état métallique et à la surface du culot métallique se trouve
surnage une écume contenant pour les SO^3Na^2, pas une trace de $NaCl$
et pas de SO^2 contenu dans le SO^2 SO^3.

Pour obtenir le culot métallique des restes d'Ag qu'il peut
encore contenir on le fait fondre dans un creuset avec du CO^3Na^2 et une
certaine quantité de minerai SO^2 SO^3 et traité à une temp. élevée, il
se forme par suite d'une réaction entre $NaCO^3$ et SO^2 SO^3 le SO

métallique et de KaS, en outre il se transformera successivement en KaS qui restera en combinaison avec une partie de KaS et on obtient ainsi (à l'état de sulfosel) de la soude de KaS et la soude de CO^2KaO la soude de nouveau engendrée ainsi obtenue est traitée à un certain nombre de fusions successives avec de nouvelles quantités de CO^2KaO et on finira ainsi par obtenir un antimoniate pur d'K, présentant une structure granulaire cristalline (quand la température des opérations n'est pas appréciable d'K il présente une surface vitreuse).

4 On peut obtenir directement un Sb. KaS pur d'Sb en réduisant au moyen du charbon SbO^3 obtenu en traitant avec une eau acidulée de l'oxychlorure d'antimoine ou poudre d'Algaroth.

5 On y arrive encore par calcination du tartre stibié.

Sb^2O^3 Dans la préparation du KS au moyen du Sb^2S^3 on obtient de l'oxyde d'antimoine plus ou moins pur. Il est en effet insoluble dans l'eau à la faveur d'un excès d'KS et avec lui sont dissous les PKS, CaS, FeS, quand on KS pur se trouvait dans Sb^2S^3 il n'a point été dissous par KS dans ces conditions. On commencera par exposer la dissolution aqueuse pour chasser l'eau et l'excès d'acide, on détermine ainsi la précipitation du PKS après quoi celle-ci se dépose au fond et à mesure de la concentration de la liqueur, CaS et FeS restent en dissolution. La première précipitation jusqu'à apparition de flocons blanchâtres provenant des vapeurs de $SbCl^3$ est indiquée par ce corps a atteint un degré de concentration convenable, à ce moment on

Tartre stibié !

$2\,\bar{T}.\,2\,KO + Sb^2O^3$ a lieu - acidité

$T\bar{T}\,|KO \quad Sb^2O^3|$ insol.

$T\bar{T}\,KO \quad Sb^2O^3$ soluble

$T\bar{T}\,KO \quad Sb^2O^3$ liquéfiée par l'alcool qui enlève de T = tartre

$$\begin{array}{l} C \\ H \\ K \end{array}\Big|\,O^4 \qquad \begin{array}{l} C \\ H \\ K \end{array}\Big|\,O^4 \qquad \begin{array}{l} C \\ H \\ K \end{array}\Big|\,O^4$$

$$Sb^2O^2 \qquad Sb^2O^2 \qquad Sb^2O^2$$

$$H\,|O^2 \qquad H\,|O^2 \qquad H\,|O^2$$

$$K\,|O^2$$

Réact. Si mentir + HS = O
Sirop = précipité rouge

Réduction = avec $2\,CrO^3.KO$ =

$$\left.\begin{array}{l} TT.Sb^2O^3.KO \\ CrO^3\,KO \\ CrO^3 \end{array}\right\} = \text{Solution verte} + \text{Ac. antimonique} + \text{acide formique}$$

Sb^2O^6

(Hugo Schiff) $TT\,Sb^2O^3\,KO + 2\,CrO^3KO = \bar{T}\bar{T}\,Cr^2O^3\,KO$
tartrate double de Cr et KO

$$\begin{array}{l} T \\ Sb^2O^2 \\ K \end{array}\Big|\,O^4 \qquad \begin{array}{l} \bar{T} \\ Sb^2O^2 \\ K \end{array}\Big|\,O^4 \qquad \begin{array}{l} T \\ Cr^2O^2 \\ K \end{array}\Big|\,O^4 \qquad \begin{array}{l} T \\ Cr^2O^2 \\ K \end{array}\Big|\,O^4$$

$$\begin{array}{l} Cr^2O^2O^2 \\ Cr^2O^2O^2 \\ K^2 \end{array}\Big|\,\begin{array}{l} O^2 \\ O^2 \\ O^2 \end{array} \qquad = + \qquad \begin{array}{l} Sb^2O^2 \\ O^2 \\ O^2 \\ K^2 \end{array}\Big|\,\begin{array}{l} O^2 \\ O^2 \\ O^2 \end{array}$$

535 Fruits encore 2 Eq.

$\overline{T}$ Sb^2O^2 | O^4 ~~Sb^2K~~

$\overline{T}$ Sb^2O^2 | O^4 K

$Cr^2O^2O^2$ | O^2 $Cr^2O^2O^2$ | O^2 K^2 | O^2

$\overline{T}$ Sb^2O^2 | O^4 K

$\overline{T}$ Sb^2O^2 | O^4 K

$+ Sb^2O^2O^2$ | O^2 $Sb^2O^2O^2$ | O^2 K^2 | O^2

Réduit Au^2Cl^3 = Au^2

Devant la lqueur dans une cornue munie de son récipient et on distille.
Sb^2H^3 passera que est tall + Tell bas bient comme résidus Sb^2O^3 ou
Beurre d'Antimoine. Il possède une consistance huileuse. Il est blanc grisâtre.
cristallise en aiguilles, fond à une chaleur modérée et se volatilise vers 360°.
Il est décomposé sous l'influence d'un grand excès d'eau et se décompose
et laisse un sel basique insoluble (Sb^2O^3Cl).
Le Sel basique d'Antimoine s'obtient en faisant passer un
courant de H^2S dans une solution de Sb^2H^6.
Quand à la temp. ord. on fait réagir à froid Sb^2S^3 avec un excès prolongé avec
une dissolution de $KO.HO$ on obtient au bout d'un certain temps une
dissolution qui traitée par un acide donne un précipité de sulfure d'antimoine
orangé de forme dans ce cas un sulfosel métallique de potasse comme
l'indique l'équation $4(Sb^2S^3)+4(KO.HO) = Sb^2O^3.KO + 4HO + Sb^2S^3K^3S^3$.
Le composé Sb^2O^3KO est peu soluble quand au $Sb^2S^3K^3S^3$ il se décompose
comme il vient sous l'influence du acide: $Sb^2S^3.3KS + 3HCl = Sb^2S^3 + 3KCl + 3HS$.
Il est facile de voir que le produit Sb^2S^3 ne se maintient qu'autant
qu'on n'y ajoute pas une trop grande quantité d'acide sans quoi il se dissout
et se décomposerait à son tour.
Si le contact de Sb^2S^3 et de la potasse a lieu à une temp. de 50° ou 60° une
plus grande quantité de sulfure entre en dissolution.
A cette même temp. Sb^2S^3 se comporte de même en présence de
$KO.HO$ et de chaux éteinte et la réaction sera du même genre
sous l'influence de Sb^2S^3 ~~et la chaux~~ se décomposera peu à peu

60 H0 pour former du 60 ℔ 60 mol. et du H0 H0 qui réagira ensuite sur le sulfure d'antimoniate pour former de l'antimoniate de potasse neut. et du 56 S3 (K S) soluble. De plus si notre sulfure d'antimoine renferme du As S3 ce dernier sulfure produira donc mitra-alcali une décomposition du même genre avec formation d'arsenite et de sulfarsenite de potasse (As 6 H0 + As S3 K S3) seulement en présence de la chaux, As 3 H0 va passer à l'état de As 1 ℔ 60 mol. Quand on fait bouillir pendant 2 heures dans une chaudière en fonte 1 p. de 56 S3, 3 parties pulvérisées dans 250 p. d'eau, laissant en distillation 24 p. de 60 Kal cuis la chaux, puisque on laisse déposer au moins après, filtre le liquide encore bouillant et on le place dans un bain-marie qu'on laisse lentement refroidir de manière à ce que la liqueur se refroidisse lentement. Il faut avoir en outre de recouvrir du papier pour le rapprocher contre la lumière. Elle laisse déposer du soufre en hydrosulfure en beau prismes flexueux d'un beau violet, dont le Hermès.

On peut aussi préparer le Hermès par voie sèche en suivant le procédé Berzélius qui consiste à faire fondre dans un creuset couvert 3 p. de 56 S3 et 8 p. de 60 H0. On pulvérise la masse refroidie et on l'épuise par eau bouillante, on filtre la liqueur bouillante et on la laisse refroidir lentement à l'abri de la lumière. Elle laisse déposer le Hermès sous forme d'un poudre rouge.

Théorie de Berzélius.

Le soufre du 56 S3 se porte sur le sodium du 60 H pour former du sulfure

Il se forme donc As^3O^3CaO ou

$Ca^3S^3O^3Ca$
Sb^2O^3KO

As^2S^3
Sb^2S^3
$3\ CO^2KO$
$CaO.HO$
HO

$=$

Sb^2S^3
$3SK$ } sol.

à chaude

Sb^2S^3
$3(CO^2.NaO)$

Sb^2O^3 Sua. Sol. à chaude et à froid. Sb^2O^3
$Sb^2S^3\ 3NaS$ sol à chaud et à froid Sb^2S^3

Il y a du Sb^2S^3 + Sb^2O^3KO } qui reste = kermès

Donc au filtre on a. NaS qui s'oxyde

NaS^5 O
NaS^3 O
NaS

qui s'oxyde et redissout Sb^2S^3
NaS }

$Sb^2S^3S^2 = Sb^2S^5$ ~~fondu~~ NaS on ajoute $CO^2.NaO$
S
CaO
HO
Sb^2S^3 } =

Dont il faut enlever As donc

$Sb^2S^3\ NaS$ } sel à Sel hypo crat.
$Sb^2S^3\ NaS$ } + HCl. = Sb^2S^5
As^2O^3CaO

Voie sèche

SO^2NaO
Sb^2S^3
C } calcin, qui laisse + S

alcalin, celui-ci se combine encore du nouveau Sb^2S^3 pour former un sel double soluble. L'O. de la soude (ou de la potasse) se porte sur Sb pris à abondance en oxyde pour former du Sb^2O^3. Celui-ci se combine en partie avec le Sb^2S^3 pour former une oxysulfure insoluble. L'eau, en partie avec de la soude (ou de la potasse) pour former un hypoantimoniate. Une portion de ce dernier se dissout avec le Sb^2S^3 $3(KS)$, dans la liqueur bouillante et alcaline, mais pas refroid.t en effet ces sels se décomposent d'une manière analogue. En effet Na S dissout plus de Sb^2S^3 à chaud qu'à froid, il se dépose donc par refroid.t du Sb^2S^3 amorphe retenant une par de NaS. De même la solution alcaline n'a dissout plus de Sb^2O^3 à chaud qu'à froid, une portion de Sb^2O^3 retenant de la soude se dépose donc par refroid.t. Enfin de compte il est constaté que le lavage est donc avec substance très complexe, de composition variable, renfermant des proportions variables de Sb^2S^3, de NaS, de Sb^2O^3 à l'état libre ou cristallisé ou partie, en partie à l'état d'hypoantimoniate de soude.

Théorie de la préparation de l'kermes

Equation de la réaction: a) $\left.\begin{matrix}Sb^2S^3 + 3KO\\ Sb^2S^3 + 3KO\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(Sb^2O^3.\ 3KO)\\ (Sb^2S^3.\ 3KS)\end{matrix}\right.$ sulfantimoniate pr. dis.

b) $\left.\begin{matrix}Sb^2S^3 + K^3O^3\\ Sb^2S^3 + K^3O^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(Sb^2O^3.\ K^3O^3)\\ Sb^2S^3.\ K^3S^3)\end{matrix}\right.$ se ne mq que la première fois

c) $\left.\begin{matrix}Sb^2S^3 + K^3O^3\\ Sb^2S^3 + K^3O^3\end{matrix}\right\} = 2Sb^2O^3 + 6KS$; d) $2Sb^2O^3 + Sb^2S^3 + 3KO = (Sb^2O^3.\ 3KO) + Sb^2O^3.\ Sb^2S^3)$

Nous pouvons donc poser en équation finale

$$7Sb^2S^3 + 7(3KO) = 2(Sb^2S^3.\ 3KS) + 3(Sb^2O^3.\ 3KO) + 6KS + Sb^2O^3.\ Sb^2S^3.$$

Il se formera donc toujours quelle que soient les conditions: 1° de l'oxysulfure d'antimoine immédiat.t soluble qui restera mélangé à l'excès de sulfure d'antimoine et qui constitue

le Cocus metallorum des anciens. L'une proportion considérable de sulfure soluble
3 de bicarbonate de potasse 56 P. 3 H O et 1 P. de sulfure insoluble de potasse 56 S. 3 K S
ce dernier soluble dans l'eau bouillante. Par refroid. la majeure partie de
bicarbonate et de sulfure insoluble vont se décomposer et se redoubler en produits
solubles d'une part 3 K O et 3 K S, en produits insolubles de l'autre 56 S + 56 O. Si donc
nous filtrons la liqueur bouillante, il nous restera sur filtre de 56 S en excès plus
la majeure partie dans la réaction primitive, il pourra une solution de 56 P. 3 K O,
de 56 S. 3 K S et de K S en refroid. De cette dernière nous aurons un dépôt tout selon
cons. Mais si le thermom. est qui ne sera autre chose qu'un mélange de même cons. combin.
de 56 + 56 S cons. majeure pour conserv. mais ce qui paraît invisible en faveur de l'idée d'un
mélange, c'est que le mélange permet de reconnaître comme partie blanche de 56
Ainsi résultent de plus que nous les conditions de la réaction primitive, les facteurs
nécessaires 56 P. 3 K O et 56 S. 3 K S se trouvent en proportions variables. Il en résulte que le
thermom. lui-même sera un mélange de composés variables et pourra se former des portions
variables de sulfure et bicarb. insoluble, qui seront aux eaux mères du thermom. à la
solution qui a laissé déposer le produit brun, elle sera très-étendue, dans le cas où la
K O. est prédominante de la décomposition du 56 P. 3 K O. de plus le K S prédominant de
la décomposition du 56 S. 3 K S. Mais elle contiendra de plus des portions variables
de bicarbonate et de sulfure insoluble, ainsi l'on ne doit pas compter trouver en solution
sur le refroid. Supposons une première solution du contact de chaux
K O. de chaux. Il se produit une action sur le K S en dégageant une portion plus ou
moins considérable de matière en liberté de bisulf. de potasse qui se fait passer
à une matière de 56 S. 3 K S par le bisulfure insoluble 56 S. 3 K

Sel de Schlippe

Sb^2S^3.	11.	ou 6 tout multiplié =	330
S.	1.	par 30.	30
$10^2NaO.10HO$.	13		390
CaO	5		150
HO	200.		6000

$390.\ 10^2NaOHO = 102\ NaOHO$.

On peut donc remplacer 390 $10^2NaO10HO$ par 102 $NaOHO$ et comme $NaOHO$ en présence du commence en forme réd.t de 40 à 50% HO et faut employer 204 g $NaOHO$ la remorque et supprime le chaux

Du Soufre doré.

Les eaux-mères qui ont laissé déposer le Kermès et qui ont été exposées au contact de l'air sont d'abord colorées en jaune pâle. Le Na S contenu se transforme partiellement en bi-sulfure et Na S en hydrate, une certaine quantité de Sb^2S^3 est dissoute en vertu du HS dans la liqueur, Sb^2S^3 se précipite, on obtient ainsi un précipité d'un rouge doré, c'est un mélange de Sb^2S^3 et de pentasulfure Sb^2S^5. Il se forme par suite de ces décompositions un précipité sous l'influence de HS le polysulfure de sodium que renferment les eaux-mères du Kermès. $Na S^5 + Sb^2S^3 + HS = Na S + HS + Sb^2S^5$. Les eaux-mères renfermant encore du Na, on peut remarquer indépendamment que HS décomposera d'une façon tout à fait analogue. En effet a) $Sb^2S^3 . 3 Na S + 3 HS = 3 HS + 3 Na S + Sb^2S^3$

b) $Sb^2O^3 . Na S + HS = HO + Na S + Sb^2O^3$.

Il se dégage donc dans la réaction de HS sur $Sb^2O^3 . Na S$ du Sb^2O^3 mais quoique toujours il y a moins en présence du HS résultant de la réaction de ce même HS sur le sulfantimoniate, devient notable. Sb^2S^3. Le soufre doré ainsi obtenu est donc constitué par un mélange à proportions variables de Sb^2S^3 et de Sb^2S^5 et représente un composé tout aussi défini que le Kermès. On peut obtenir du soufre doré de composition constante et constituant unique le Sb^2S^5 en partant du sel de Schlippe ou sulfantimoniate sodique $Sb^2S^5, 3 Na S$.

1° Pour préparer le sel de Schlippe on fait bouillir pendant 2 heures environ 4 p. de Sb^2S^3 réduite en poudre fine, 1 p. de fleurs de soufre, 13 p. de $CO^3 Na$ cristallisé, 5 p. de chaux vive préalablement éteinte et 40 p. d'eau. La chaux commence par agir sur le $CO^3 Na$ en formant du $Ca CO^3$ et du Na O, lequel

représentant le sulfure d'antimoine en présence du soufre et du sulfure de sodium, il se dégage un sulfure antimoniété soluble

$$S^2 + Sb^2S^3 + 4(NaO,HO) = Sb^2O^3,NaO\ (\text{insol.}) + Sb^2S^5,3NaS.$$

Dans les mêmes conditions le S^3 que renferme Sb^2S^3 donne de la sulfure antimoniété soluble et cristallisable et le kermès indigène qui en provient de CaO donne de Sb^2O^3 CaO insoluble.

Si l'on agit respectivement on fait la liqueur, on aura comme solution renfermant le Sb^2NaO en excès, du $Sb^2S^5,3NaS$ soluble et cristallisable, du $Sb^2S^5,3NaS$ soluble et cristallisable, par cristallisation on obtient un sel jaune pale hexagonal à saveur amère, à la fois alcaline et métallique ayant pour formule $Sb^2S^5,3NaS + 18H_2O$. Tout le sulfure antimoniété reste dans les eaux mères on acide donc ainsi à un produit qui, outre une composition constante est de plus tout à fait pour l'ordonnance.

2. On avait remarqué que lorsque on réduisait le Sb^2NaO par du charbon pour faire donc un métal et en faisant bouillir le NaS ainsi obtenu avec de l'eau en présence de sulfure d'antimoine et avec un excès de S.

a) $3(Sb^2NaO) + C^6 = 6CO^2 + 3NaS$ b) $3(NaS) + Sb^2S^3 + S^2 = 3(NaS)Sb^2S^5$.

Le sel dissous dans de l'eau et traité par HCl, en ayant soin de ne pas ajouter en excès donne un petit coupe Sb^2S^5 avec dégagement de H_2S.

$$Sb^2S^5.3(NaS) + 3HCl = Sb^2S^5 + 3(NaCl) + 3H_2S.$$

Réactions des sels d'Antimoine.

H_2S. Le Sb^2S^3 en solution acide donne un précipité jaune orange soluble dans les sulfures alcalins en se transformant Sb^2S^5 en une masse brune (voir à

548

$NO^5.AgO + \underbrace{SbO^3 + \bar{T}}_{\text{Partie stib.}} + AuO$ = ppté noir à chaud Ag^2O ↓

$\left.\begin{matrix} AgO.AuO \\ AgO.AuO \end{matrix}\right\} = \bar{T}.Sb^2O^3$

Au^2Cl^3 est réduit par Sb^2Cl^3 = ppté Au^2 jaune rouge ↓

Lorsqu'on verse un dissolution, AH jusqu'à de nouveau de cette dissolution du sulfure d'antimoine

Un excès d'eau le transforme en oxychlorure insol. formule $2SbOCl + HO$ la composition de ce gaz s'altère avec variable, peut être représentée par du $SbCl^3$ plus une certaine quantité d'oxyd. de Sb^2O^3, il est évident que la formation de ce gaz a lieu avec dégagement d'eau et avec production de HCl.

$$Sb^2Cl^3 + Sb^2O^3 + 3HO = Sb^2Cl^3 + Sb^2O^3 + 3HCl$$

$NO^5 Ag O = AgCl$ + $\overline{T}$ = Carbonates alcalins dégag. l'CO^2 jusqu'à ce Sb^2O^3 insol. dans un excès. Les mêmes carbonates transforment aussi l'oxychlorure en Sb^2O^3 toujours avec dégag. de CO^2.

$KO.HO$ n'est pas soluble dans un excès de réactif.

Les sels d'or et d'argent sont facil. réduits par Sb^2O^3 à l'état métallique. Sb^2Cl^3 par $KO.HO$ en dégageant un excès en addition d'ammoniaque et en versant le réactif dans la solution d'Sb^2Cl^3.

Cyanure jaune. Prussiate blanc

" rouge. " jaunâtre

Les sels chromiques sont réduits.

De l'Or.

L'or se trouve à l'état natif dans quelques roches quartzeuses des régions qui forment des filons étroits ou dans des filons quartzeux qui traversent les terrains primitifs, il se présente tantôt sous forme de cristaux appartenant au système cubique, tantôt en dendrites ou paillettes

au grain inégaux (repoli)

La richesse des sables aurifères est très variable.

L'or se trouve toujours associé à l'argent et en outre tantôt au Pb seul, tantôt à l'étain et au Cu et au Fe.

1. Minerai renfermant outre Au et Ag du Pb. Le minerai porté à l'usine est soumis à l'amalgamation, est soumis au grillage qui a pour but de transformer PbS en PbO et par suite, pendant la marche, en PbO silicique (Réaction de PbS sur PbO). Le produit de grillage est ensuite chauffé une seconde fois dans un four à coupellation à aspiration du Pb qui passe dans la coupelle, restant allié à l'or et l'argent.

2. Minerai renfermant du Cu et du Fe. Soumis au grillage pour transformer les sulfures en sulfates. Le produit de grillage additionné d'une certaine quantité de NaCl et de CaCl2 est soumis une 2e fois à l'action de la chaleur, décomposition des sulfates par le CaCl2, formation de SO2 Cal et mise en liberté d'acide chlorhydrique. 4 CaO + 2 NaCl = 2 CaCl2 + 2 NaO. On ajoute que comme soudant de sorte à faire entrer la matière en fusion et à faciliter la réaction. Le nouveau produit est lavé et traité par Hg qui dissout Au et Ag et forme un fait bien d'après une certaine quantité de sa matière et dans le but de réduire à l'état de Fe2Cl6 qui a pu se former par action du NaCl sur Fe2O3. Dans cette addition, il se forme une partie plus ou moins considérable de Hg qui vient compléter en cette partie pour opérer cette réaction en passant dans l'intérieur de l'état de Hg2Cl2. L'amalgame ainsi obtenu est enfin comme

552

résidu de la distillation un alliage d'Hg. d'Au et de Cu.

a. Supposons que le résultat auquel ait conduit cette série d'opérations soit un alliage riche en acide renfermant 75 p. cent de Cu 10 Hg et 10 d'Au, On le soumettra à une 1re Inquartation en présence d'une certaine quantité de Pb, le plus à employer, déterminera l'agrégation de l'acide qui entraînera en grande partie à l'état de Cal.

Une 2e opération effectuée dans un feu à une temp. plus élevée et avec de nouveau plomb en nous comme résidu un alliage d'Au et d'argent pur de Cu, tout le cuivre ayant été entraîné par le Pb.

b. a) Si la quantité de cuivre renfermée dans le résidu de la distillation de l'amalgame est plus faible, 25 p. cent. Cu 75 Hg et que pour 1/10 par haute température 1/5 Au qui dissout le Cu et l'Hg dans cet alliage Hg, mais l'Hg n'entre pas tout entier en dissolution, alors quand on a à faire à un alliage riche en Hg on commence par le faire fondre avec une proportion d'Ag telle que par suite de cette addition l'Hg y soit pour les 3/4 (opération connue sous le nom d'Inquartation) On a reconnu dans ces derniers temps qu'il suffit que l'Hg soit pour les 2/3 dans l'alliage, pour que la dissolution en soit complète dans l'AzH

β. On fait fondre le résidu de la distillation de l'amalgame avec un excès de zinc et un haut alliage. Le nouvel alliage avec AzH qui à une certaine temp. dissout l'Au et le Cu et les fait passer à l'état de sulfates, on laisse une résidu renfermant l'alliage l'Au et l'Hg, attaqué le plus par l'AzH dans l'inquartation.

γ. Quelquefois on fait fondre l'alliage avec du soufre et une certaine quantité de Pb

le Cu et l'Ag ainsi que le Pb et le Pt passaient à l'état de sulfures pour constituer les scories et le formait un culot de métal fondu non transformé en sulfures, mais retenant encore plus ou moins d'Ag, on répétait cette opération un certain nombre de fois jusqu'à transformation complète de l'Ag en Ag S. quant aux scories obtenues par ces différentes opérations elles contiennent l'extraction de l'argent par dissolution dans l'HO SO³.

8 Aujourd'hui dans les mines de Harz on ne se chauffe directt. le Cu Ag sulfuré dans de grandes cuves avec du SO³ HO à 62° ou 64°, qui dissout l'Ag et le Cu et laisse le Pb comme résidu insoluble. On obtient donc ainsi une solution renfermant les sulfates de cuivre et d'argent et qui traitée par une lame de cuivre fournira un précipité d'Ag métallique pour donner ensuite par réoxydation et cristallisation de Cu O SO³ pur.

L'O et le Cl forment avec l'Cu 2 sortes de composés : le Protoxyde Cu² O et le Sesquioxyde Cu² O³, le protochlorure Cu² Cl et le sesquichlorure Cu² Cl³.

Caractères du Protoxyde d'Cu

La dissolution de ce sel présente une réaction acide, une couleur rouge jaunâtre plus ou moins intense, d'un jaune pur quand elle contient de HCl libre.

HS y produit, dans l'ordinaire il se forme au fond d'un certain temps un précipité noir, ajouté préalablement à la solution par la potasse pas KS, il vaut mieux qu'on en ait ajouté un grand excès et porter en ébullition pendant quelques minutes.

556 Chlorure d'Or et de Sodium sur un photog.

Cas $\begin{matrix} Ag\,\boxed{Cl} \\ Ag\,Cl \end{matrix}$ + $\left.\begin{matrix} Cl^3Au^2 \\ Cl^3Au^2 \end{matrix}\right\}$ dissous dans S^2O^2NaO $\}$ = Au se forme sur Ag.

CO^2KO et $KO.KO$ donnent dans la solution neutre et du Cl^3Sn surtout à chaud un ppté jaune rougeâtre d'où O^3 peut seul le donner avec le réactif, mais la liqueur retient une grande partie de l'or avec la forme d'acide stannique. Il ne se fait pas de ppté si la liqueur contient du NH^4Cl libre.
Aussi ce CO^2 dont l'ammoniac dans les solutions concentrées un ppté jaune rougeâtre du sulfoarsenic (ammoniaque du)

K1 = poudre noire

Le cyanure jaune donne une belle couleur vert émeraude.
Le NO^5Ag donne un ppté d'$AgCl$ et de As^2O^3, ce dernier étant insoluble dans l'acide nitrique dilué.
Le $SnCl$ réduit dans la solution concentrée d'As^2O^3 un ppté brun rougeâtre ou Pourpre de Cassius. On n'est pas encore d'accord sur la composition du pourpre de Cassius auquel la première cure veut voir doit ses belles couleurs carminées, cette incertitude provient des différents procédés de formation qui ne donnent pas précisément le même produit, tout fois il paraît constant que As et Sn y existent l'une et l'autre à l'état oxydé.
La composition la plus probable paraît être celle d'un stannate double de protoxyde et d'oxyde $As^2O^3 SnO_2 + SnO$. SnO_2 Plusieurs le considèrent comme un stannate non formant de la purpurine.
Quoiqu'il en soit ce composé est assez difficile à obtenir avec les couleurs et les caractères qu'on lui attribue ordinairement. Un mélange de $SnCl$ et de $SnCl^2$ donne une matière plus belle et plus marquée que le $SnCl$ seul, surtout quand on prend la précaution d'ajouter une certaine quantité d'ammoniaque.

On conseille aussi pour obtenir un produit d'une composition de plusieurs quelques larmes d'iodure dans une dissolution de Acide nitrique autant que possible ce qui doit être étendu de telle sorte que pour 1 g. d'or il y en ait 4 litres ainsi quelques instants il se forme un dépôt floconneux d'un beau pourpre qu'on lave par décantation et que l'on conserve d'ordinaire sous l'eau. Si on emploie l'Acide en solution étendue il se dégage des larmes d'iodure au lieu de donner un précipité brun il se forme une belle coloration violette plus ou moins intense. L'Acide est réduit par certaines substances salines par le sulfate ferreux f.n. qui en sépare la 3/4 et par l'acide arsenieux f.n. qui en sépare la 1/2 environ. Le sulfate ferreux réduit l'Acide à l'état de protiodure avec formation d'un dépôt rouge brun.

Le fer, l'étain, le zinc, le cuivre donnent la même réduction.

L'Acide est volatil, il se forme sous l'influence de la chaleur et déjà à une température peu élevée en Acide et en Iode qui se dégage; si on pousse plus loin la chaleur l'Acide lui-même se décompose.

560

Du Platine.

On trouve le platine à l'état natif dans les sables de fleuves, lorsqu'ils marchent les pailles riches mêlées dans les mines de Barola au Brésil et à la Nouvelle-Grenade. Il se trouve indépendamment sous forme de petits grains associés à beaucoup d'autres métaux (iridium, palladium, rhodium, osmium, ruthénium, or, argent, cuivre, fer, peut-être aussi en outre du plomb, du fer titané, du fer chromé, du rutile, du fer oxydé, des grenats). Jusqu'à présent on ne connaît que du Pt, du Pd et du Rh, on le traitera d'abord par Hg qui forme avec lui un amalgame et on détermine la dissolution de cette masse par l'eau régale qui dissout Pt et Pd à l'état de $PtCl^2$ et $PdCl^2$. La solution acide évaporée forme un précipité de sel ammoniac double de $PtCl^2$ et NH^4Cl qui revient à la prép. du platine. Le liquide filtré traité par Hg y dissout un peu de Pd et Rh qui peut être séparé par le palladium qui peut être platiné, on obtient un résidu de palladium métallique. Il est à noter que le platine d'un minerai de composition plus complexe ne peut être obtenu en nature non seulement le Pt mais encore d'autres métaux égal. précieux, il ne sera pas nécessaire de donner ici le procédé complet. Imagine par Deville et Debray le minerai mis à l'ébullition pour enlever la terre est mis à digérer dans l'eau régale étendue qui enlève l'or et le fer à l'état de chlorures. La masse qui reste est additionnée d'AgCl convenablement, on chauffe et on agite avec un peu de H^2O^4. L'opération se fait dans des cornues. La plus grande partie du Pt, du Pd, du rhodium et une partie du iridium restent en dissolution, tandis que l'osmiure d'iridium, matière noire, reste sous forme de

grains ou de paillettes brillantes, mélangées de la silice et d'autres minéraux
insolubles dans l'eau régale. Il reste le rhodium, le
ruthénium, l'iridium et un alliage de Pt et le Pl.
Le produit insoluble dans l'eau régale est mis à fondre en présence de Pb
et le Pb. le plomb forme des alliages avec tous les métaux. Le produit
final de la fusion sera formé par un culot de plomb et une
scorie de Pb, et le traite par de la potasse caustique qui dissoudra 80 p 100
et laisse le Pb. puis on traite le nouveau résidu à l'action de 16 p 100 qui
dissout le plomb et par suite dissoudra les alliages que a resté à fond avec
tous les autres métaux. On traite ensuite par une eau régale très concentrée
qui enlève le Pd et le Pl en laissant le Pt à l'état d'alliage binaire pour les
dissoudre sous forme de chlorures, le Pt ne dissout en tous que insoluble.
Le nouveau traitement à l'eau régale laissera un nouveau résidu
composé d'osmium, d'iridium, de rhodium, de ruthénium et de fer
fondu avec un mélange de Pd et de 16 p Pl. Ce dernier 80 p Pd
l'iridium 20 p Pd, le Rh et le Ru passeront à l'état de combin.
platinoïques. On traite ensuite à nouveau par l'eau régale qui détermine
le départ de l'osmium à l'état 5 100 p cristallisé qui est
l'acide osmique dans des vapeurs irritantes dangereuses à respirer
et comparables aux quelque toute à celles de l'ozone.
Le Rh Ru et Rh restent à l'état de combin platinoïques
de chlorures en dissolution. On traite cette dissolution par

564

du Chl en solution acétique, on détermine la précipitation de Fe et de Pd à l'état de chlorures doubles insolubles; le Pd reste en dissolution toujours comme chlorure.

Nous avons donc d'une part l'iridium précipité et entraîné à l'état de $PdCl_2$; le Rhodium resté en fait de compte en dissolution à l'état de chlorure double. Le Ruthénium et l'Iridium se trouvent réunis à l'état de chlorures doubles insolubles, comme produits de l'action de l'acide sur la 3e solution d'ammoniaque régale. Quant au Pt et au Pd il n'en est en grande partie dissous dans la 1re traitement de l'eau régale à l'état de chlorures, la portion qui en reste dans le résidu insoluble à l'état métallique étant plus tard totalement dissoute en traitant par l'eau régale qui a traitement par le Pt toujours à l'état de chlorures $PtCl^2$ et $PtCl$. Nous avons ainsi une dissolution de $PtCl^2$ et de $PtCl$, mais contenant en outre une certaine proportion d'Iridium et d'Iridium qui ne sont pas restés complètement inattaquables la 1re fois à l'eau régale. Dans cette opération on a ajouté du concentré, on obtient de la dissolution saturée d'Iodure, tant qu'il y forme un précipité jaune de PtI^2. Iodure le précipité renfermera IrI^3 aussi un peu de PdI^2 Iodure. Les eaux mères traitées au H_2S et précipitées à nouveau par le sel ammoniacal. Le nouveau précipité orangé ne contient beaucoup d'Iridium, mais certaine quantité de Platine par l'eau régale, laquelle qui dissout tout le Pt et laisse comme résidu insoluble la majorité de l'Iridium. Les dernières eaux mères contenant $PdCl$ et $PdCl^2$ sont enfin traitées par KCy. précipité de $PdCy$

qui nous servira à l'extraction du Palladium.

Le platine employé obtenu plus ou moins mélangé d'Iridium, à l'état d'éponge de platine comme produit de la calcination du PtCl² Cl²H² lequel comme nous avons vu contient toujours une proportion plus ou moins forte de IrCl³ Cl³H³.

L'éponge de platine est un produit terne et poreux pour lui donner de la cohérence et le convertir en un métal dur et malléable, on le réduit en poudre dans des mortiers en bois, puis on retire avec de l'eau de chaux à obtenir une pâte très homogène. La boue de platine est introduite dans un cylindre de laiton bien net, conique et terminé par un bouchon d'acier, on le comprime d'abord avec un piston de bois puis avec un piston d'acier, enrichit à une température rétrécie la masse est mise à la presse. Le disque ainsi obtenu est alternativement chauffé au rouge blanc et martelé jusqu'à ce qu'il soit suffisamment compacte pour être forgé.

Le platine ainsi obtenu contient encore nous dit-il l'Iridium qui lui donne un peu de dureté et le rend facile à être travaillé, ainsi il garde son titre de haute valeur en industrie. Pour l'avoir obtenu pur on le traite par l'eau régale et la solution de PtCl² + IrCl³ on fait passer H²S. Le mélange de chlorures doubles étant lavés est sec, puis mis à du CO²H² et chauffé au rouge dans un creuset de terre, les chlorures doubles se décomposent. Il est réduit à l'état

568

métallique. Le résidu de 50 grammes est complètement dans 100 et 100.00, après lavages le résidu est traité par l'eau régale et filtré qui est sous action avec 50 et dissout Pt à l'état de PtCl² pour pouvoir servir à prouver Pt pur.

Avant de terminer la métallurgie du Pt, disons que le métal obtenu en partant de l'éponge de platine par traitement du minerai par voie humide, ne présente pas une suffisante malléabilité surtout quand il s'agit de grandes masses (distillation de 50 kilos)

Mr St Claire Deville a fait faire un grand pas à la métallurgie et aux applications du Pt en indiquant une méthode d'extraction par voie sèche, méthode qui va peut-être rendre à devenir la reine industrielle. Le procédé est simple. M. Deville extrait du minerai le platine par fusion de ce dernier, fusion qui est effectuée dans une cornue de chaux vive supportée dans un fourneau à vent. Il obtient un culot métallique à l'état de fonte. Dans la fonderie il obtient un culot métallique dont le commerce est à l'amorce par de l'éponge.

On connaît les alliages de platine PtO et PtO² et les oxalates correspondants PtH et PtH².

Réactions du Bichlorure de Platine PtCl².

La dissolution de PtCl² dans l'eau régale est d'un rouge foncé, elle donne par l'évaporation une masse brun rouge déliquescente de PtH². La solution de PtH² neutre rougit le tournesol

Il produit dans les solutions acides ou neutres un précipité peu abondant mais apparaissant plus fortement sous l'influence de la chaleur, précipité brun noir de Pt S². Soluble dans un grand excès de Na HO ou de sulfure alcalin, insoluble dans NO⁵ H ou HCl, peu soluble dans l'eau régale. Dans les solutions alcalines, la précipitation peut être incomplète.

Am S : mêmes précipités ressemblant assez à ceux d'Am S dans un excès d'Am S. La potasse et l'ammoniaque peuvent en produire de HO en excès ; ainsi que les sels de potasse et l'ammoniaque donnent un précipité cristallin de chlorplatinate de couleur jaune. Rien pour soluble dans l'eau et les acides mais insoluble à chaud dans un excès de HCl HO ou d'Am Cl. presque insoluble dans les réactifs alcooliques.

Nat HO et les sels de soude ne donnent rien à froid, seulement à l'ébullition en ajoutant double hyposulfate de platine et soude (PtO² NaO)

Le Kᵐ Fe Cy³ donne un précipité jaune de KCl Pt Cl²

Le NO⁵ Hg² donne un précipité orange brique.

Les sels de platine se reconnaissent plus difficilement à l'état métallique que les sels d'Or. En solution PtCl² en bleu foncé, sans dégagement de gaz ; PtCl² bleu noir PtCl.

C⁴H⁶O⁴ et Fe Cl ne réagissent pas sur la solution de PtCl², mais C²HNaO⁴ et Fe Cl SO³ réduisent complètement PtCl² à l'état métallique. Ne produit aucun précipité de Pt métallique.

KI donne dans une solution concentrée de PtCl² un précipité de

572

$$\begin{matrix} PHl \\ Au\,Cl \end{matrix}\; SO^3\,FeO = \frac{Au^{\uparrow 2}}{BCl}$$

$$\begin{matrix} PHl \\ Au\,Cl^3 \end{matrix} \Big| + \begin{matrix} A\text{—}Cl \\ \text{ou } KCl \end{matrix}$$

apparaît très rapidement, avec une solution étendue pas de ppté,
mais la solution se colore en beau rouge.

Bases ammoniacales platiniques.

Lorsque versé dans une solution de Cl^5Pt^2 on obtient un précipité
blanc qui se convertit en un composé d'Ammoniaque, lorsque le fait dégager
avec de l'ammoniaque il arrive avec une solution étendue de Nat Kt
ou de Nt Kt. Le composé peut contenir une fraction fort faible
d'ammoniaque irritante, après dessiccation non pas 1 ×, par le chlorure
mat vous obtiendrez d'une temp. supérieure à 200°.

Par l'action de l'ammoniaque dans la chlorure de platine, on obtient une
série de combin. renfermant la fois du $PtCl$, du $PtCl_2$, du Pt et du Cl
et qu'on peut envisager comme résultant par la substitution du Pt à l'H
de l'ammoniaque. En voici les plus importantes.

1. Lorsque à ajouté un excès d'Amm. à une solution chlorhydrique de $PtCl$,
il se dépose au bout de quelque temps une poudre cristalline verte
(couleur d'émeraude). Elle composée répond à la formule $PtCl.3H^3$ et peut être écrite
sous la forme $Cl\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}$ Elle est constituée par combiné le chlorure platinam-
-moniacal et le chlorure d'ammoniaque
lequel NH a été remplacé par Pt.

2. Lorsque fait digérer le sel à chaud avec un grand excès d'Amm. il
se dissout, et par refroid. ou concentration de la liqueur, il se sépare
des aiguilles transparentes qui ont pour formule $PtCl + Cl\,N^2H^6$. Ce composé connu
sous le nom de Sel de Reiset constitue le chlorure d'ammoniaque platinam-
-moniacal

Pt Ag H⁴ H² } Ag Cl c'est à dire le chlorure d'un ammonium dans lequel 1 H est remplacé par le groupe ammoniacal et un 2.e 1 H par 1 atome de Pt.

3) Lorsque l'on dirige un courant de Cl dans de l'eau de chaux bouillante, il se forme en suspension la modification jaune du sel Millonnus, il se sépare une résinette jaune soluble dans l'eau froide, renfermant PtH² + Ag H³. Le composé décrit plus haut constitue le chlorure de chloroplatammonium Pt Cl Ag H³ } Ag. Cl c'est le chlorure d'un ammonium dans 1 H est remplacé par le groupe monoatomique PtCl.

4.) Lorsque l'on dirige un courant de Cl dans une solution du sel de Reiset PtCl Ag² H⁶, il se forme une combin. renfermant PtCl Ag² H⁶ et qu'on nomme le sel de Gros. C'est le chlorure de bichloroplatammonium Pt Cl Ag² H⁴ } H² c'est le chlorure d'un ammonium dans 1 atome d'H est remplacé par le groupe ammoniacal et un autre par le groupe PtCl.

Tous les chlorures que nous venons d'indiquer servent de point de départ à la formation des bases correspondantes et nous avons vu ainsi pour le sel de Millonnus un oxyde de formule Ag H³ PtO pour le sel de Reiset Ag H⁴ PtO pour le sel de Gerhardt Ag H³ PtO et pour celui de Gros Ag H⁶ PtO.

Les chimistes ont bien de la peine à se rendre compte de la constitution moléculaire de ces ammoniums complexes et de leurs oxydes, mais c'est le

$$\left.\begin{array}{l} Sb^2O^3 \\ SnO^3 \\ AuO^2 \\ PtO^2 \end{array}\right\} + Cl^2 = \left.\begin{array}{l} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \\ Au^2Cl^2 \\ PtCl^2 \end{array}\right\} \text{ bei Destille } \left.\begin{array}{l} \alpha/\ Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \end{array}\right\} \nearrow$$

$$\left.\begin{array}{l} AuCl^2 \\ PtCl^2 \end{array}\right\} + HO.SO^3 = \frac{Au}{PtCl^2}$$

$$\alpha/\ \left.\begin{array}{l} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \end{array}\right\} + \begin{array}{l} NO^5.HO + NaO.HO \\ + NO^5.KO \end{array} = \left.\begin{array}{l} Sb^2O^3.NaO \\ SnO^2.NaO \end{array}\right\} + \text{Alcool faible} = \frac{Sb^2O^3.NaO}{SnO^2.NaO}$$

la pure théorie sur laquelle nous ne nous étendrons pas davantage.

Séparation des métaux du 6e groupe.

Supposons les 4 métaux Sb. Sn. Au et Pt à l'état d'oxyde SbO^3, SnO^2, AuO^3 et PtO^2 et mélangés. En dissolvant un centième de leur poids de métal en suspension le susdit mélange, nous nous sommes les 4 oxydes en chlorures sous solides. Évaporant à siccité les 4 chlorures nous avons d'un côté comme produit volatil $SbCl^3$ et $SnCl^2$ de l'autre comme résidu fixe du Pt et de l'Or. Or les chlorures d'or et de platine ne sont pas volatils, ils se décomposent à une temp. relativ. élevée en laissant pour résidu les métaux décomposés. Ceux-ci mis en fine poudre et complètement mis en contact avec mercure, vitre chaude suffisamment. La température le rendre fixe nous le traiterons partie à part pour redissoudre le Pt et le dissolution nous y ajouterons du sulfate ferreux qui mettra l'or à l'état métallique sans toucher au Pt qui restera tout entier en dissolution.

a) Quant au mélange de $SbCl^3$ et de $SnCl^2$ produit de la distillation, nous le traiterons par un mélange de HO^5NO^5 et d'acide chlorhydrique puis nous laisserons entière cette solution dans un creuset. $SbCl^3$ et $SnCl^2$ passeront à l'état d'antimoniate et d'stannate acidiques. Le résidu de la calcination sera repris par de l'eau chaude qui dissout le stannate et laisse l'antimoniate. L'antimoniate restera comme résidu insoluble. La solution alcaline de SnO^2NaO sera additionnée d'un excès de HCl pour former $SnCl^2$.

$SnO^2NaO + 3HCl = 3HO + NaCl + SnCl^2$ que l'on précipite enfin par HS et l'on obtient le bisulfure d'étain.

On traite d'une façon analogue le résidu insoluble dans l'alcool de 56 D. NaCl et on en sépare 56 à l'état de sulfate après dissolution dans HCl et transformation en SO4H2.

6. On peut aussi séparer par NaCl le mélange des 2 chlorures par HCl, on obtient ainsi un mélange des 2 sulfates qui chauffé dans un tube dans un courant d'HCl se décompose en SO4H2 qui va se volatiliser et qui entraîne parfois quelques HCl va se condenser dans une solution d'Am et y distiller à l'état de SO4Am2 pesable pour NH3 avec dégagt de HCl formation de AmCl et séparation ou mélange de sulfate d'antimoine et d'arsenic.

Antimoine } On tient compte de la séparation de ces 3 corps avec de l'acide
Etain } les 3 métaux passent à l'état de sulfures
Arsenic } dans 56 P. de SO4H2 et de SnCl2 on sépare à l'état de sulfures à l'aide de HCl. Ces 3 sulfures sont calcinés dans un creuset avec un mélange de 10 NaCl et de soude caustique les sulfures passent sous l'influence de cette masse oxydante à l'état de composés oxydés acide antimonique SbO5 acide stannique SnO2 et acide arsénique SnO2 et par suite en présence de NaCl HCl à l'état d'antimoniate, de stannate et d'arseniate sodiques. Seulement il faut avoir soin de n'employer des proportions suffisantes de NaCl HCl pour retenir les 3 acides. On reprend le résidu par de l'eau acidulée qui dissout l'antimoniate et le stannate et ne dissout pas l'arseniate d'antimoniate; on prend extr. pour cette dissolution 1/2 l'alcool pour 3 l'eau, le résidu insoluble dans le liquide est lavé à l'eau alcoolisée en en augmentant les proportions d'alcool. On obtient ainsi une solution

$$\alpha)' \left.\begin{matrix} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \end{matrix}\right\} + HS = \left.\begin{matrix} Sb^2S^3 \\ SnS^2 \end{matrix}\right\} + \underset{\substack{\text{à } 1000^\circ \\ \text{dans tube}}}{(C+)HS} = \frac{Sb^2S^3 + AmS}{SnS^2}$$

Il n'forme $Sb^2S^3.AmS$ qui avec $HCl = AmCl + SbCl^3.3HO$ ↓ rouge orangé

$$\left.\begin{matrix} Sb \\ Sn \\ As \end{matrix}\right\} \underset{+\text{ régale}}{\text{Eau}} = \left.\begin{matrix} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \\ AsCl^3 \end{matrix}\right\} + HS = \left.\begin{matrix} Sb^2S^3 \\ SnS^2 \\ AsS^3 \end{matrix}\right\} + \underset{\substack{+NaO.HO \\ \text{calciné}}}{NO^5.NaO} = \left.\begin{matrix} \overset{\text{ac. antimonique}}{Sb^2O^5.NaO} \\ SnO^2.NaO \\ AsO^5.NaO \end{matrix}\right\}$$

$$1/ \underset{\text{1/3 faible}}{+\text{alcool}} = \frac{Sb^2O^5.NaO}{\left.\begin{matrix} SnO^2.NaO \\ AsO^5.NaO \end{matrix}\right\} + SO^3.MgO + \underset{\text{excès}}{AmO} = \frac{AsO^5.MgO.AmO}{SnO^2.NaO + Cl = SnCl^2 + HS = SnS^2}$$

$$2/ \left.\begin{matrix} SnO^2.NaO \\ AsO^5.NaO \end{matrix}\right\} + NO^5.HO = \frac{SnO^2}{AsO^5.NaO + HS = AsS^5}$$

Liqueur renfermant :

CaO.		ppté de	soluble
BaO		CaO.	KO.
SrO		BaO	NaO
MgO	addition de	SrO	LiO.
KO	10^2 AmO + AmO.		MgO
NaO			AmO.
LiO			
MgO		après filtration on ajoute	

Examen du ppté. du SO^3 CaO

AmO. Examen du ppté : addit. de SO^3 formation de ppté de SO^3 SrO. et SO^3 BaO ; SO^3 CaO étant un peu soluble on filtre et à la liq. filtrée on ajoute de $\bar{O}$ AmO ppté de $\bar{O}$ CaO.

Le ppté de SrO-SO^3 + BaO.SO^3 est calciné avec C et traité par HCl ; la liq. neutre est repris par alcool qui dissout le SrCl ; la baryte est obtenue par un sulfate.

Partie non ppté : KO - NaO. LiO. MgO. AmO.

Addit. de BaO.HO, ppté de MgO ; on ajoute un excès de BaO par SO^3 HO, reste KO. NaO. LiO. AmO. AmO est éliminé par addit. de CaO, dégagt. l'AmO. Reste NaO. LiO. KO ; on transforme en chlorures en traitant par l'alcool entre la cellule ou filtre, on ajoute $\bar{T}$ qui ppte KO, reste NaO. qu'on élimine par la flamme de l'alcool.

contenant AlO^3 NaO + SnO^2 NaO. traité par de HgO SO^3 additionné d'abord en excès, il se fait un sel gélatineux à peine AlO^3 SO^3 HgO SO^3 la liqueur filtrée et traitée par le SnO^2 NaO contenant de la SnO^2 NaO est encore acidifiée par HCl et traitée par H^2S qui donne un précipité de SnS^2.

La solution alcaline de SnO^2 NaO + AlO^3 NaO peut encore être traitée d'une autre façon, on peut en effet commencer par en séparer l'étain en se fondant sur l'insolubilité de l'acide stannique et ajoutant la solution par NH^4Cl qui détermine la précipitation de l'acide stannique, après une nouvelle filtration et la liqueur étant fortement acide on fait passer un courant de H^2S qui précipite Al à l'état d'Al^2S^3.

H^2S.

Hg, Sb, Pb, Sn, As, Cu, Bi, Au, Pt, Cd, Ag } Amf

ord. As, Sn, Sb, Au, Pt } fusion avec NO^5 NaO vaporisé par HO } insol. Sn, Sb } HO chlorh. } ord. Sn ; insol. Sb.

ord. As

insol. Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, Ag } NO^5 HO

ord. Pb, Cu, Bi, Cd, Ag } SH Pb ; insol. Pb.

ord. Cu, Bi, Cd, Ag } HCl ; ord. Bi, Cd, Cu } Amf ; ord. Cu } SH + Pb^2S } ord. Cu ; insol. Cd.

insol. Ag ; insol. Bi

insol. Hg

Gattermann 22

Des Acides

1ms Caractère. Manière de se comporter au contact d'un charbon ardent.

a) Sels qui fusent ou activent la combustion

Addition de SO^2 à la solution du sel

Coloration jaune + amidon

Coloration jaune. Bromate

— bleue Iodate

Azote avec SO^2 + SO^4H

Dégagement de vapeurs rutilantes Nitrate

" " de vapeurs jaunes et violettes

jaune Chlorate.

Pas de production de vapeurs. Nitrate ou

Perchlorate.

(SO^3KH + Cu sous l'influence de la chaleur

Azote ..... Perchlorate

Vapeurs rouges Nitrate)

b) Sels qui ne fusent pas + SHO^4

α) Dégagement de gaz

1° Coloré } Iodure. Bromure.

+ amidon + HCl étendue + Cl + Solution aqueuse

Coloration bleue Iodure

" jaune Bromure.

fl atmosphère

q.m. { fournit acides Cl { Cl — O
Br — jaune
I — bleu

SO^3 = {

SO^3 — O { + Cl
− } = O = { colorant = PO^5 = BaO^3
= SR + = SH = SO^3
Cl H

2: Fumant et inodore.

n'attaquant pas le verre Chlorure

attaquant le verre Fluorure

Ne fumant pas et inodore

reconnaissables précédemment par Pt. Cyanure Sulfure

qui ne rient caractéristique

Dégag. de SO^2 { Sans dépôt Sulfite

Dépôt de soufre Hyposulfite

inodore et ne rougissant pas Acide chaud Carbonate

β. Pas de dégag. de gaz avec SHO^4

1: Pas de gaz avec NHO^6

+ NS Rien

Pots ne fumant bientôt pas addition de SO^2 Arsenite

+ NS { Pots jaune Arsenite

" orange Antimonite et Antimoniate

2: Pots avec NHO^6 Nitrate

3: Solide chauffé avec NO^5HO

a) Dégag. d'hydrogène phosphoré Hypophosphite et Phosphite

b.) Rien à froid avec combustion flamme verte Borate

β. Avec Pt. pots solubles dans HO Phosphate

Insoluble Sulfate

Table des Matières

Séparation de Mn d'avec le chrome et le nickel.
On ajoute à la solution des 3 oxy, quelques gouttes de Br qui colore d'abord peu à peu en jaune, puis rouge brunâtre. Mn a détaché Hg rouge de manganèse.

Séparation complète ~~du zinc~~ d'avec l'Hg, l'alumine, le chrome, le nickel, le cobalt.
Le cobalt est entièrement séparé par ~~Na~~ Nal. 10° en dissolvant un excès, dans la liqueur on projette le carbonate de soude en bouillie et on fait bouillir.
Le fer, le chrome et l'alumine seront complètement précipités et le Mn entre en solution.

Le nitroprussiate de soude décèle les taches d'antimoine et laisse intact les taches d'arsenic.
L'inverse a lieu avec l'hyposulfite de soude.

Reconnaître un mélange de chlorure, bromure, iodure.

$\left.\begin{matrix} ABr \\ AI \\ ACl \end{matrix}\right\} + NO^5 Ag. \left.\begin{matrix} \text{ppté de } BrAg \\ ClAg \\ IAg \end{matrix}\right\}$ Dl. Am. qui dissout $AgCl + BrAg$

$\left.\begin{matrix} AgCl \\ BrAg \end{matrix}\right\} + Cl$ dégag. de Br.

une autre partie de la liq est traitée par un mélange de bichromate de Ko + SO^3 form. de chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 et chlor. de chromyle avec Ag. Dans Am. traiter une autre partie de chrom. ammony.

$\left.\begin{array}{l} Mn\,Cl \\ Cr\,Cl \\ Ni\,Cl \end{array}\right\} + Br = \dfrac{MnO^2}{\begin{array}{l} Cr \\ Ni \end{array}} \Big\} \cancel{KCy + KCl}$

$\left.\begin{array}{l} Fe^2Cl^3 \\ Al^2Cl^3 \\ MnCl \\ Cr^2Cl^3 \\ NiCl \\ CoCl \end{array}\right\} + NaOCO^2$ saturer caust.t puis $\bar{A}.NaO + 100^\circ = \dfrac{\begin{array}{l} Fe^2O^3 \\ Cr^2O^3 \\ Al^2O^3 \end{array}}{\left.\begin{array}{l} Ni \\ Co \\ Mn \end{array}\right\} \text{sol.}}$

Preuves de AmS.

Quand AmS ne renferme pas de polysulfure il ne doit pas donner de précipité de soufre avec des acides.

Préf. AmS renf. HS. dans ce cas on traite la liqueur par $MnCl$, $AmS + MnCl = AmCl + MS$. et l'odeur de HS paraît, [illegible]

Séparation de Chlorure, Bromure, Iodure.

$\left.\begin{array}{l} MBr \\ MI \\ MCl \end{array}\right\} +$ Azt. AgO^5 précipité $\left.\begin{array}{l} AgBr \\ AgI \\ AgCl \end{array}\right\}$ AmO aq. $\left\{\begin{array}{l} \text{sol. } AgCl \\ AgI \\ AgBr \end{array}\right.$

$Mg.C + CO^2NaO$. rose
Zn " vert
Al " bleu

Note d. Pourcentage ~~[illegible]~~ pour l'opération du buste en marbre à fait Mr Kinchelay.

Le buste sera placé à l'école sup. de Pharm.

Ac. Ac. Sn. Sb. Pt.

Pt. le HS, ppté réduite dans Am S.

Ébullition de cette sol. avec HCl + NO10⁵

Concentration ap. réduction

Jam. chaud. Separe l. chlor.

Prec. un gg. gtt. ac. Zn Cl (Au. Am Cl. Pt.

Pétation des métaux par les par. Lange

Ébullition avec HCl. tt Zn.

Lange la vide et ébullition avec NHO⁶ concentré. Frag. à sec repris par HO qui dissout NAOO⁶

Reste trouble avec Pt + NHO⁶

Sb se dissout.

Constatation de la présence d'un alcaloïde

Si l'agit. l'indique seulement la présence d'un des 5 alcaloïdes vénéneux on peut employer la marche suivante. On suppose l'alcaloïde pur et solide. Le procédé ne s'applique que quand on n'a à sa disposition que peu de matière.

1). On verse sur le subst. 4-6 gtt. SHO^4 concentré et pur.
Coloration jaune passant bientôt au rouge : vératrine
" rose devenant plus tard jaune : brucine
Les autres alcaloïdes purs ne colorent pas SHO^4.

2). Qu'il y ait coloration ou non coloration, on ajoute au liquide 1 à 10 gtt. d'acide sulfurique nitreux[x] puis 2-3 gtt. d'eau. Au bout d'un ½ h. ou ½ heure on a
a Colorat. rouge violet. morphine
b " jaune d'ognon. narcotine.
c " jaune (passant après au rouge) brucine
d La couleur rouge de la dissol. sulf. de vératrine ne chang. pas d'une façon sensible
e Pas de coloration : strychnine.

3). Au liq. 2. qu'il y ait ou non coloration on ajoute 4-6 morceaux gros comme des lentilles de MnO^2 on a au bout d'une heure.
a Brun d'acajou Morphine
b Rouge jaune à rouge sang Narcotine
c Rouge jaune d'ognon foncé (passant au viol. pourp.) strychnine
d Jaune gomme gutte (passant plus tard au rouge) brucine
e Rouge cerise sale foncé. vératrine.

4). Dans un tube à essai contenant un vol. HO égal à 4 fois celui du liq. 3 on verse ce dernier, et on ajoute MnO^2 jusqu'à progressive décoloration. Il faut autant que possible employ. kamp. de bioxyde.
a. Cont. jaune sale passant au rouge brun en ouvrant avec Amol. surnageant de suite très peu appréciable Morphine
b. couleur rougeâtre au moment où l'on ajoute le liq. peu abondant brun foncé en ouvrant avec Amol. Narcotine
c. Vinol pourpre violet, rest. jaune et jaun. avec excès d'Amol. Strychnine
d. Vinol jaune vert ne chang. que peu sensiblement avec excès d'Amol. Brucine
e. Vinol partiellement brunâtre, jaunâtre par add. d'Amol en excès et puis brun clair verdâtre. Vératrine

x. On prépare cet acide en ajoutant à 100^cc. d'eau 6 gttes de SHO^4 de D 1,25 et on verse 10 gtt. de ce mélange dans 20 gr. d. SHO^4 concentré et pur.

Précipité formé par HS.

Hg, Sb, Sn, As, Pb, Cu, Bi, Cd, Ag, Au, Pt — AmS

sol. — Sb, Sn, As, Au, Pt — transf. en Alkalis

vol. — As, Sb, Sn — calcin. avec +HO, NO^5 NaO — sol. As; insol. Sn, Sb — alcal. — sol. Sn; ins. Sb

fixe. — Au, Pt — HCl — insol. Pt; sol. Au

ins. — Hg, Pb, Bi, Cu, Ag, Cd

NO^5HO — insol. Hg

sol. — Pb, Bi, Cu, Ag, Cd — SO^3HO

insol. Pb. — le Hg sol. dans l'Amo.

sol. — Cu, Bi, Ag, Cd — HCl

insol. Ag, sol. dans Amo.

sol. — Cu, Bi, Cd — AmO

insol. Bi; sol. — Cu, Cd — HHg, HS

ins. Cd; sol. Cu

Les Mes Mgs ne sont pas précipités par HS ni par HCl qui laissent les Mes + Mgs sans Mes + Mgs

Précipité formé par Am S.

Fe, Zn, Ni, Co, Al, Cr, Mn, Ur, Gl, Al, Ba, Ca, Sr, Mg — HCl + HO,CO^2 + NO^5HO

soluble — Fe, Zn, Ni, Co, Al, Cr, Mn, Ur, Gl, Ba, Ca, Sr, Mg

soluble — Al, Gl, Zn, Cr — Sulf. 100°

insol. — Gl, Cr — fusion avec nitre + AmCl

insol. Gl.; sol. Cr

soluble. — Zn, Al — A + HS

insol. Zn; sol. Al.

KHO^2

insol. — Fe, Ni, Co, Mn, Ur, Ca, Ba, Sr, Mg — AmCl + AmO

sol. — Co, Ni, Mn — A + HS

ins. Co, Ni — ClO,CoO

ins. Ni; sol. Co.

sol. Mn

Ni, Co — HCl + KHO^2

sol. Co; ins. Ni

sol. Ur

insol. — Fe, Ur, Ca, Ba, Sr, Mg — CO^2AmO

insol. Fe, Ca, Ba, Sr, Mg — HCl sol. Fe, Ca, Ba, Sr, Mg — AmS

ins. Fe; sol. Ca, Ba, Sr, Mg

Précipité formé par CO^2 AmO.

HO, NaO, LiO, MgO, AmO, CaO, BaO, SrO — CO^2 AmO + AmCl

sol. la qu'après précipité par CO^2 AmO.

pptt. — CaO, BaO, SrO — SO^3HO

ins. BaO, SrO + C + HCl en alcal. — sol. Sr; ins. Ba

BaCl, CaCl, SrCl — sol. Ba; ins. Ba, Sr, Sr

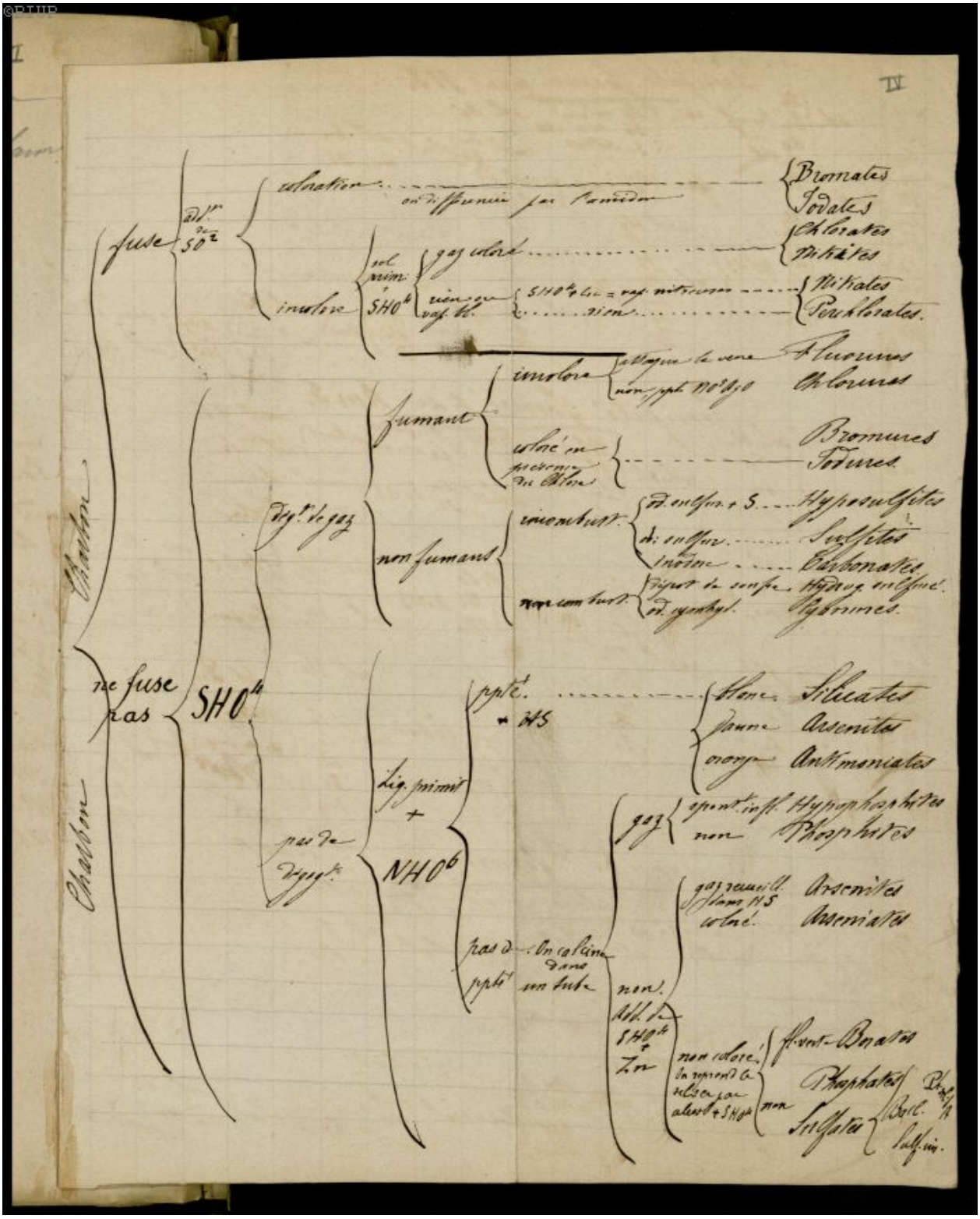
sol. — HO, NaO, LiO, AmO, MgO — BaOHO

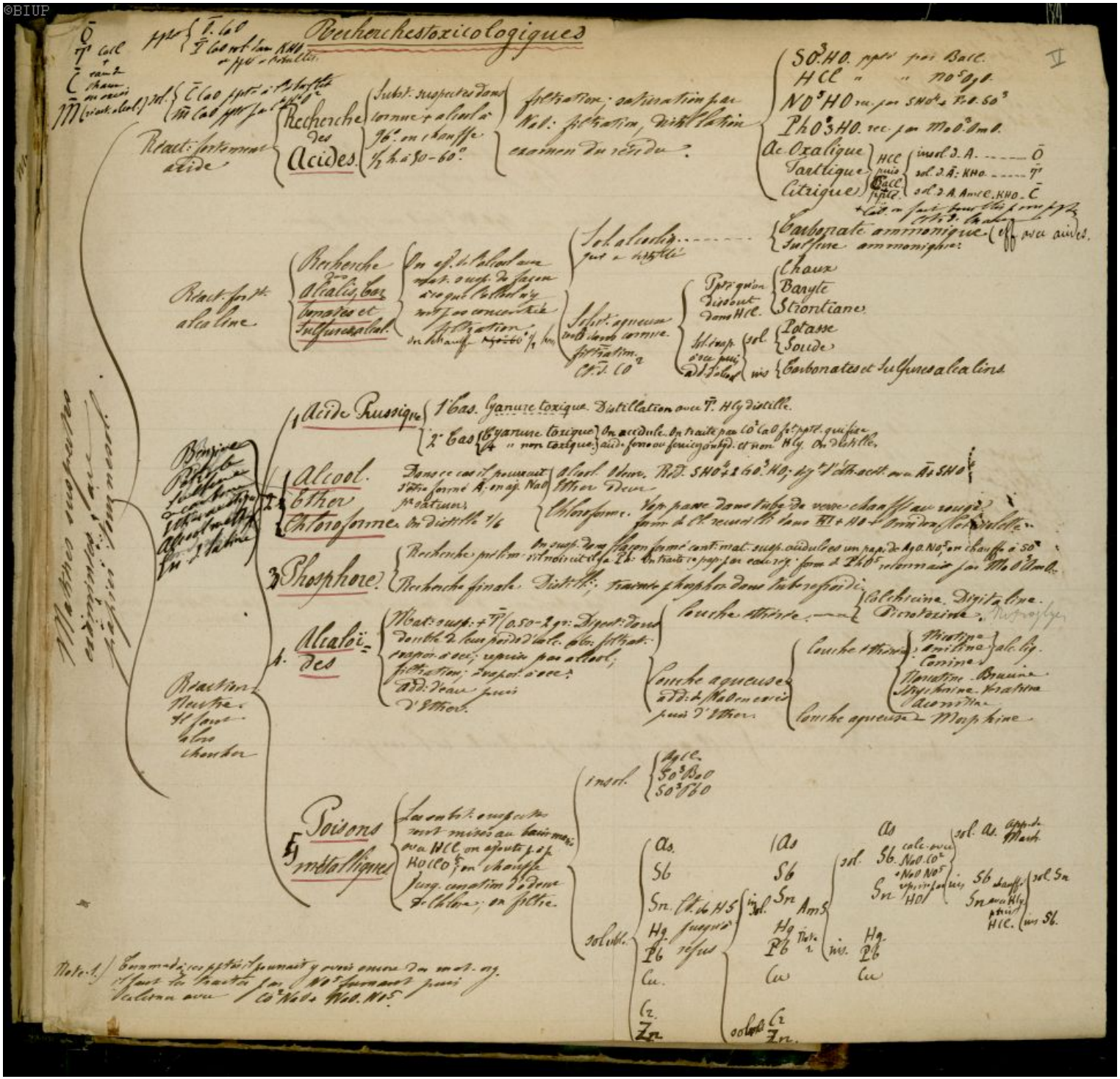
insol. MgO

sol. — HO, NaO, LiO, AmO — CaOHO

sol. NaO, HO, LiO — transform. en Alkalis — alcal. — sol. Li; ins. HO, NaO — + NO^5, $PtCl^2$ — ins. H; sol. Na

Zgl. AmO


IV
fuse
Charbon
ne fuse pas
Charbon
SHO4
Bromates
Iodates
Chlorates
Nitrites
Nitrates
Perchlorates
Fluorures
Chlorures
Bromures
Iodures
Hyposulfites
Sulfites
Carbonates
Hydrog. sulfuré
Cyanures
Silicates
Arsenites
Antimoniates
Hypophosphites
Phosphites
Arseniates
Borates
Phosphates
Sulfates
Borc.
Sulf. ac.


Recherches toxicologiques
Recherche des Acides
Réact. fortement acide
Recherche des Alcalis, Carbonates et Sulfures alcalins
Réact. forte alcaline
Acide Prussique
Alcool. Ether Chloroforme
Phosphore
Alcaloïdes
Réaction neutre ou faiblement alcaline
Poisons métalliques
Matières suspectes
Carbonate ammoniacique
Sulfure ammoniacique
Chaux
Baryte
Strontiane
Potasse
Soude
Carbonates et Sulfures alcalins
Calchicine. Digitaline. Picrotoxine.
Thiatine. Anitine. Canine.
Narcotine. Brucine. Strychnine. Veratrine. Aconitine.
Morphine.

As. tous à droite de la p. chauffée. Sb. des 2 côtés.

Omeau d'As et Sb. As plus rouge que Sb; As disp. par cont. à l'Hand. Sb ne disp. pas.

Tartre. As disp. par ClO NaO. Sb ne disp. pas par ClH. NaO.
As ne disp. pas par Nitrate d'argent. " disp. par Permanganate d'argent
As et Sb ne disp. pas par HH.
As et Sb disp. par NO^5; le sel antimonial donne avec AgO. NO^5. AmO un ppté jaune
le sel antimoni " " " " " " noire

Globules de Ph. Phosphorescence. Sous l'eau s'enflamment. Peut être tiens p. des PhO^3. 3HO.
Comm. gg. Ph isolés; le Hg. acide donne un ppté noir d'Hg avec AgO. NO^5. AmO.

Colchicine: Col. HO en jaune. NHO^6 col. violette, jaune par HO puis rouge par NaO.
Digitaline. SO^3. ad. à digit. b. SO^3 + HO bleu. Col. ppt. de digitale
Morphine ad. hg. à tablong. *
Nicotine ad. caract.
Conine ad. étend.
Aniline: alk. l. HO^3 Hg^2O noir, et rouge
Vanoline. SO^3 jaune. NO^5 rouge.
Brucine. NO^5 rouge lent. violette par add. l. Sn Cl et chlorure, NHO^6 + brucine et ensuite brun. Saccharine gain ang. Sucre
Strychnine SHO^4 + KO^2CrO^3 violette. comm. col. vert.
Aconitine. ClO^5 violette.
Atropine. SHO^4 + MnO^3 AmO idem d'amandes amères.
Morphine est brune avec IO^5 est bleue avec $FeCl^3$
Quinine: AmO + Cl col. verte / Cl puis Hg. jaune puis AmO col. rouge

Les Gaz traités par une solution de KHO^2 sont absorbés ou non.

Gaz absorbés par une solution de potasse

- **ne brûle pas**
  - entretient la combust. :
    - Oxygène — donne vap. rouges avec AzO^2;
    - Protoxyde d'Azote, ne rougit pas AzO^2, rougit avec O_2
  - comp. combustion :
    - AzO^2. donne vap. rouges avec O; absorbé par sels ferreux
    - Az. tout à fait indifférent
- **brûle**
  - ppte $CaOHO$ ap. comb. :
    - Oxyde de Carbone, brûle avec flamme bleue, absorbé par sol. ammon. de chlorure cuivreux Cu^2Cl
    - C^2H^4 se combine au Chlore sous l'influence du soleil
    - C^4H^4 absorbé par chlore humide (Gaz des Hollandais), absorbé par SHO^4 d'Hydrocarbure
  - ne ppte pas $CaOHO$ ap. combustion :
    - H; flamme pâle; inodore quand il est pur.
    - PH^3 od d'ail, brûle avec fumées blanches (PhO^5); ppte les sels de Mercure en jaune
    - AsH^3, od repoussé, brûle avec dépôt d'As; " " " " " en jaune brun
    - SbH^3 brûle " " de Sb " " " " " en blanc.

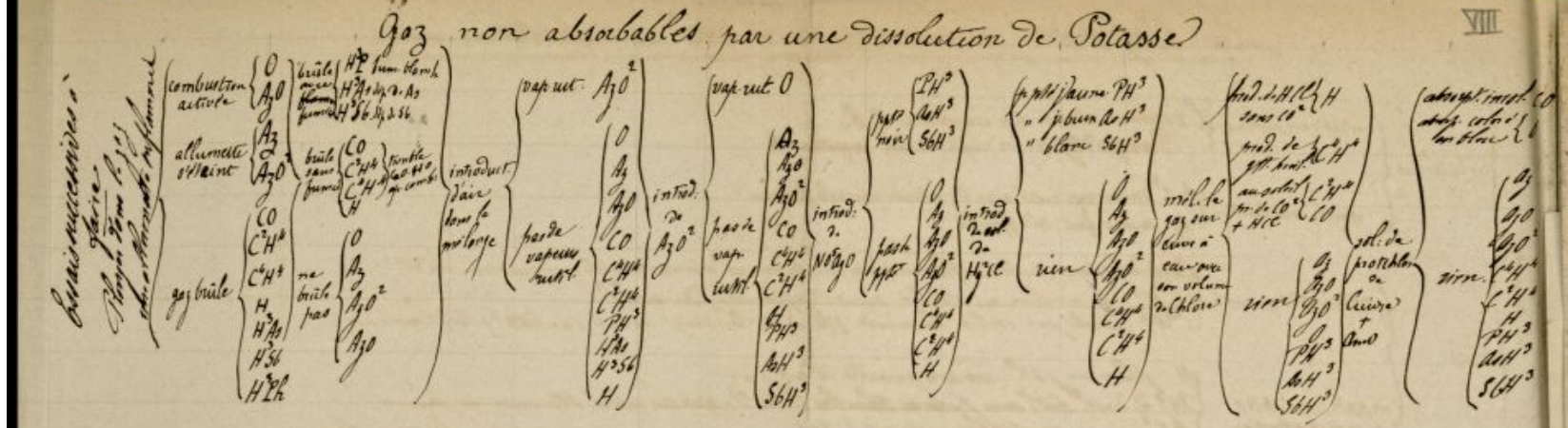
Gaz absorbés par une solution de potasse

- **non combust.**
  - fumants à l'air :
    - HCl attaque le verre
    - HCl les impr. par Cl, ppte sol. de NO^2Ag. } sol. dans l'eau.
    - HBr sol. en brun par Cl.
    - HI " " violet " "
    - $BrCl^3$ chatouille le papier, décomp. par HO en BrO^3 et HCl.
    - $SiFl^3$ décomp. par HO en SiO^3 et acide fluorhydrique.
  - ne fumant pas à l'air :
    - AmO, od caract, réaction alcaline
    - SO^2 od caract, absorbé par HO^2 ou $KO.2CO^2$, détruit IO^5HO + Amidon
    - CO^2 trouble eau de chaux
    - Cl, vert, abs. par Hg.
- **combustible.**
  - **combust.**
    - avec prod. de CO^2 :
      - Cy. fl. caractéristiq. pas absorbé par HgO humide
      - HCy. fl. blanc, absorbé par HgO humide
    - ne prod. pas CO^2 :
      - HS od caract, ppte AgO en noir, brûle avec Cl ou O en ppté de soufre.
      - HSe, dép. rouge de Se par Cl.
      - HTe dép. brun noir de Te par Cl.

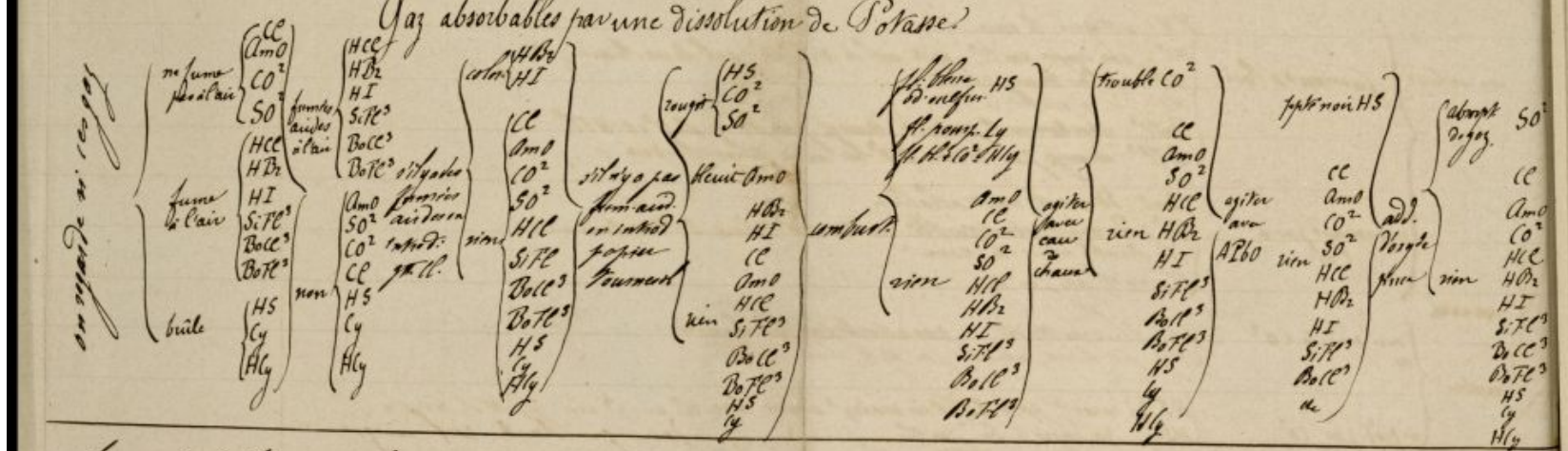
Quand les gaz ont été ainsi traités par KHO^2 ou deux fois absorbés ou non, on essaie successivement les réactifs.
Il faut se rappeler que l'action d'un réactif sur un gaz les uns sur les autres rend impossible leur présence simultanée.

Sont incompatibles avec :
- le Chlore : CO. C^2H^4. C^4H^4. H. PH^3. AsH^3 à la lum. sol; C^4H^4, SO^2. BrH. HI. HS. Cy. AgO^2. AmO détruits par Cl.
- l'Oxygène : qui décomp. HBr. HI. HS. HI, HAs, transf. SO^2 en SO^3, AgO^2 en AgO^4.
- l'Ac. sulfureux : PH. HAs. HS. TeH. SeH
- l'Ac. chlorhydriq : qui se comb. avec AmO.
- l'Ammoniaque : qui détruit Cy. et se comb. avec les gaz acides
- le Cyanogène : Cl. AmO. HS. TeH. SeH.
- l'Hyd. phosphoré : HI. BrI.
- l'Acide Bromhydr. et Iodhydr. : Cl. AmO. SO^2. PH^3. AsH^3.

Gaz non absorbables par une dissolution de Potasse



Gaz absorbables par une dissolution de Potasse



Les gaz absorbables par dissolution de potasse donnent des sels qui peut reconnaître d'après le tableau de la réduction des acides ou par le tableau ci-dessus

AzO^2 absorbé par SO^3FeO.
O " " Ac. pyrogall.
CO " " Cu^2Cl ammon.
SO^2 " " Oxyd. jaune par $MnO^2 + HO^4$
CO^2 " " KHO^2
HS " " AlO ou MnO^2
HCl " " SO^3NaO hydraté
PH^3 " " NaO Azot
C^4H^4 " " Cl
C^2H^4 " " Cl en solide

Division des Alcaloïdes

Volatils. Se volatilisent aussi bien à l'état pur que mélangés avec l'eau. On les retrouve dans les prod. de la distillation quand on distille leurs sels avec l'eau et une base puissante. — Nicotine, Conicine

Fixes.

I. Groupe. Alcaloïdes précipités des dissolutions de leurs sels par HO ou NaO sans se redissoudre dans un excès de précipitant.

II. Groupe. Alcaloïdes précipités de leurs dissolutions salines par HO ou NaO sans qu'une proportion appréciable se redissolve dans un excès de précipitant, et qui sont précipités par Ptcl. à 10 % leurs dissol. aqueuses, autant toutefois que celles-ci ne sont pas d'une dilution extrême de 1/100. — Narcotine, Quinine, Cinchonine

III. Groupe. Alcaloïdes précipités des dissol. de leurs sels par HO ou NaO sans se dissoudre dans un excès de précipitant, mais qui ne sont pas précipités de leurs dissolutions aqueuses même quand celles-ci sont très concentrées. — Strychnine, Brucine, Veratrine

Recherche des Alcaloïdes dans une dissolution qui n'en renferme qu'un seul.

- La solution aqueuse est d'abord gélatineuse de sel ammoniac de Nid en NO jusqu'à vapeurs à peine colorées
  - pas de ppité.
    - Saliciné (la liq. prim. rougit avec SHO4)
  - ppté dépassé
    - Morphine (réduit IO5, bleuit IO3H3)
  - ppté en ajoutant NO jusqu'à réaction permanente alcaline
    - à une nouvelle put. de liq. primitive on ajoute 2-3 gtt. SHO4 étendu jusqu'à ce que le mélange ait NO SHO4 dépassant la réaction alcaline. On a précipitement une poudre qui est Rapport ph. Lame
      - ppté. redit. d'abord
        - ppté. se dissout
          - Narcotine (coupe jaune par l'éther) Quinine qui selon l'état de dilution du liq. peut être ppté.
        - ppté ne se dissout pas
          - Cinchonine (dans liq. ppté de fonce que de cinchon. On peut en concentrer, et qu'en chauffe tout le reste se dissout, mais par refroidissement ppté en cristaux, aussitôt ne se dissolvent pas)
      - pas de ppté.
        - On met dans une nouvelle put. de la liq. primitive réf. à une dose SHO4 concentré.
          - coloration rouge est d'abord jaune, puis rouge, jaune, puis rouge sang, puis examiné
            - Brucine (rougit avec NHO3; est bleue violette par NHO3 dans l'éther)
            - Vératrine
          - pas de coloration SO4 de Cu O
            - color. violette — Strychnine
            - pas de coloration — Picrotoxine (est rouge avec l'éther)

Recherche des alcaloïdes dans une dissolution qui en renferme plusieurs

- pas de ppté. — Salicine
- ppté disparaît. — Morphine
- ppté. On ppte est add. gtte à gtte d'ab. NaO ou KO — réaction alcaline
  - ppté ne disparaît pas. On le lave à l'eau froide. Dissol. dans HCl étendu on filtre au besoin. add. de KO. NaO jusqu'à réaction acide. agitation en laissant en repos. Digest. 1/4 heure
    - ppté. Ba ppté. Le ppté. lavé. Dissol. dans HCl. Add. d'amm. en excès puis d'éther.
      - insol. dans l'éther — Cinchonine
      - sol. dans l'éther. Evap. de l'éther. Dissol. de HCl avec amas d'eau. Sursat. de dissol. avec Hydrate 1/200. add. de KO. NaO jusqu'à réaction neutre. Digest. repos.
        - ppté. — Narcotine
        - soluble — Quinine
    - pas de ppté. Ba. Filtration. Evap. à sec. repris par HCl étendu
      - tout se dissout. 2) — Salicine
      - insoluble. Ret. au bain-marie. Digest. de la chlorophylle
        - soluble, évap. à sec. Si l'on n'a pas encore reconnu de quinine on partage le produit en 3 parties a, b, c. Dans a et b on cherche strychnine et brucine et dans c la quinine.
          - Strychnine, Brucine, Quinine
        - insoluble — Strychnine

1). On filtre, on calcine le lip filtré avec 10 on dissoud à sec, si le résidu forme avec l'eau une dissolution limpide, il n'y a pas de morphine, s'il rendu est noirâtre, indiquant une alcaloïde

2). Si tout se dissout, au moyen de la lip. primit. on y ajoute NH et on fait bouillir pour l'empêcher. Il n'y a pas de ppté il n'y a pas de salicine, s'il s'en forme, il y a une alcaloïde

1 Ether acétique

Alcool Acide acétique Acide sulfurique

Mélange de 4 à 5 vol. addit. 1. 8 110 gr. à gr.

Distillez au bain de sable.

Lavez à 10° N.O, distillez.

2. Glycérine d'Amidon

Amidon. 10. glycérine 150.

Mêlez les 2 matières, chauffez jusqu'à gelée.

3 Huile de Jusquiame

Filles fraîches. Glycérine 1.

Huile d'olives 2.

Pilez les filles, mélangez avec l'huile, faites bouillir sur un feu doux pour chasser l'eau, passez avec expression, filtrez.

4 Calomel par précipitation

Précipitation de nitrate mercureux à précipité par NH.

Bien laver.

5 Recherche de Baryte

Sul. Bal. Rend.

6 Acide Benzoïque par sublimation.

Benzoïn. Sable aa p. ij.

1 kilo de Benzoïn donne environ 60 g. d'acide.

7 Chlorure ferrique

Tournure de fer Liquide de chlorure

Pot. : 117 1.36 ou 30° Bé.

XIII

Soufre doré

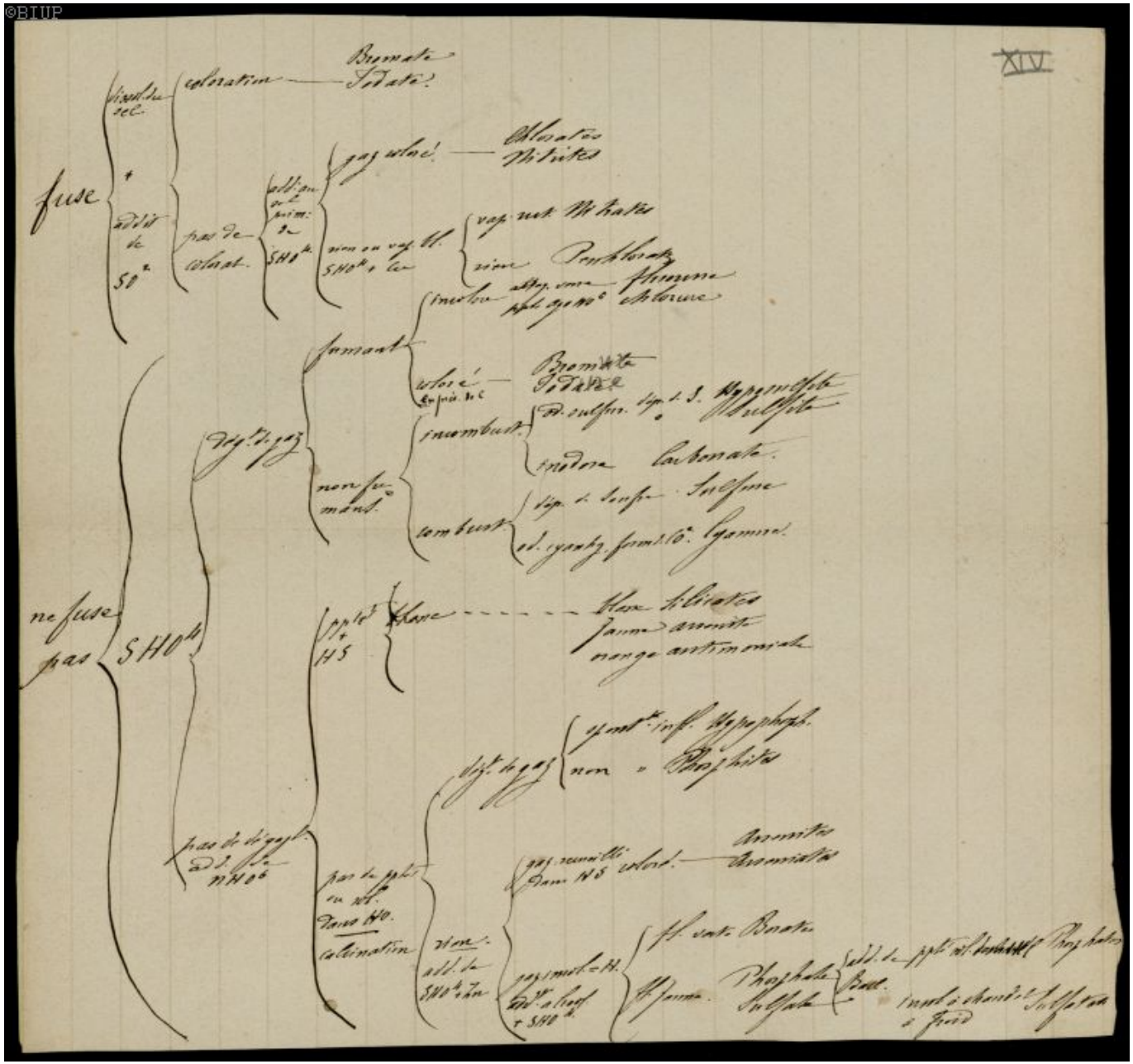
Soufre d'Antim. 40.
Sulf. de soude. 140
Carb. Pot. ou 240
Chaux vj. 30.

Fondre les mat. ensemble pulvériser
grossièrement laver par ainsi par l'eau
que possible faire cristalliser
Décanter les cristal. dans 8 fois leur
poids d'eau et ajouter 2 gtt. à 2 gtt.
SHO4 + 9 vol. d'eau.
Mauvais produit: mélange plus doit
quand on voit le sulf. blanchir dans
l'air

Cyanure de Mercure

Bicyan. de Mercure 30.
Bleu de Prusse pur. 40.
Eau dist. 400

Réduire en poudre fine
faire bouillir cristalliser.
Bleu de Prusse commercial renferme alors
plus lui enlevé par HCl.


XIV
fuse
calcination
Bromate
Iodate?
gaz chlor.
Chlorates
Nitrites
non
vap. nit. Nitrates
Perchlorate
Plomb
chlorure
ne fuse pas
SHO4
Bromate
Iodate
Sulfure
Carbonate
Sulfure
Chlore
Chlorates
Jaune
Antimoine
Antimoniate
Antimoniate
Phosphate
Sulfate
Sulfate

(XV)

Chlorure de potassium

Sel digestif de Sylvius, sel fébrifuge

Incolore, sans saveur aucune, fond au rouge brun, en volatilise

D. 1,945; ws, cristallise en cubes, décrépite par chauffe

dans l'ag. intropré

Fond aussi bien par l'ébull. dans Ag, vol. aq. ou au chalumeau

1 p. pour fois dans 5 p. Ag en opérant absol. à 11°,4

Dans même condition NaCl prend un ab. 1,9

ce qui permet de doser ces mélanges

Réc. K+Cl; CO^2KO + HCl; acide formé sans condens. 1/

fumes et vapeurs; les condens. Cosa, lig. aq.

par acid. succinit. ou acétic HCl. 30/0

Autref. peu employé, est maintn. pour décomp. $K^2Cr^2O^7$ à rend.

du Brom;

Sert en méd. comme fébrifuge à la dose de 3 p.

$2KCl + SO^3 = SO^4K^2 + 2HCl$

$2KCl + SO^3 + H^2O = SO^4K^2 + 2HCl$

(XVI)

$HO + CO^2KO$

Si

$3\ SiO^3.Al^2O^3$ SiO^3CaO

SiO^3KO CO^2KO

$Ca\ Cl$

CO^2CaO

$(3\ SiO^3\ Al^2O^3)$

SiO^3KO

$Ca\ Cl$

CO^2CaO

CO^2HO

AmC.

+ AmO qui pp le Al^2O^3

NO^5CaO

NO^5KO

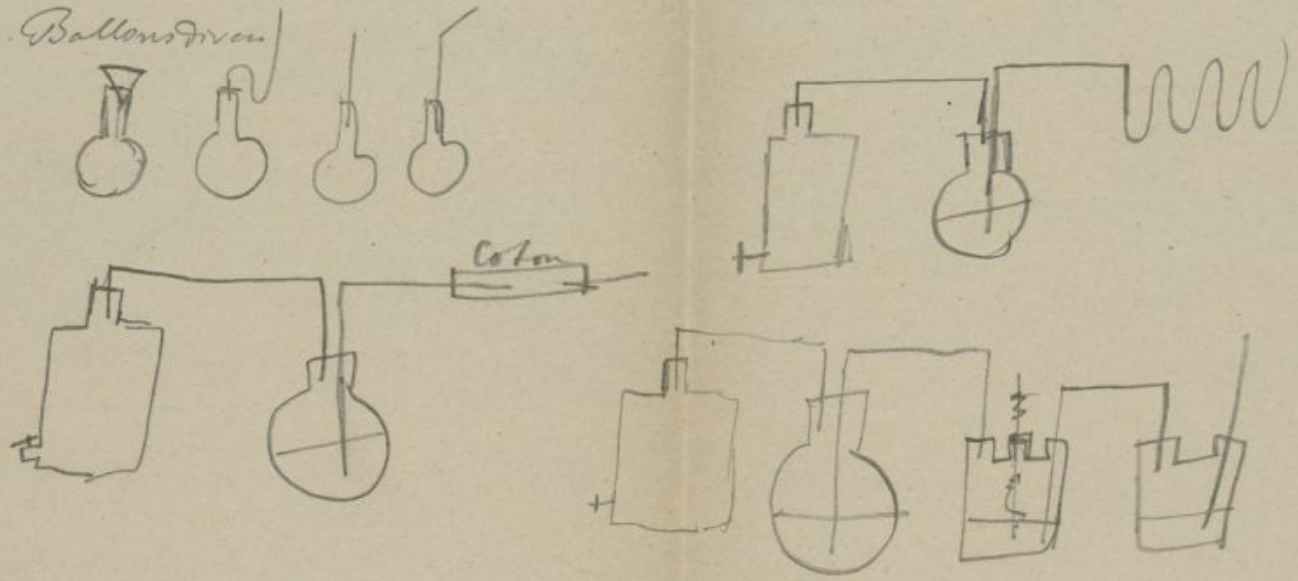
SO^3KO

NO^5

2 H° 50 NaO conc } Bain marie
800 g HO } à 33°

Essai dans verre à pied recouvert de carte ? tube

Ballons divers



(XVIII)

leg. aide
pas pepte par HCl.

pepte noir par HS.
m. 1mm HO. etc avec leg. sepd noir +
Co leg. bleuit avec leg HO et aussi
le ondulée et pepte en orange
feu par 6 gouttes jaune
Sulfate Cuivre

leg. fétide pepte par Amo Co²
redissout dans HCl pepte par
SO³Ca
Cad + Bal.

+ a sepd noir pour cet être
au Hg.

$NiO + HCl = NiCl$
$CO^2 + HCl$

$NiCl\,CO^2Cl^3 + KHO\,Cl = CO^2Cl^3Cl\,K + HO + NiO.$
$NiCl\,CO^2Cl^3$