

faire le mélange avec le nitre dans un mortier, et le projeter peu à peu, et par petite quantité à la fois, dans un creuset incandescent.

Le chlorate de potasse est un oxydant plus énergique encore que le nitre; il ne convient pas cependant de le substituer à ce sel, car dans bien des cas il donne lieu à de violentes explosions.

102. *Oxydation par voix humide.* — Les principaux agents auxquels on a recours pour oxyder les corps par voix humide sont : l'acide nitrique à divers degrés de concentration, l'eau régale et le chlore. A chaud, l'acide nitrique oxyde et dissout presque tous les métaux; il attaque beaucoup de sulfures et transforme leur soufre en acide sulfurique; il oxyde les sels de protoxyde de fer et les convertit en sels de sesqui-oxyde, etc. L'eau régale est employée pour attaquer les corps qui résistent à l'action de l'acide nitrique (or, platine, etc.). Les corps déjà dissous, tels que l'acide sulfureux, les sulfites, les hyposulfites, les sels de protoxyde de fer, de cobalt, peuvent, en général, être peroxydés au moyen d'un courant de chlore que l'on fait passer dans la solution. Dans la plupart des cas, on arrive également à une oxydation prompte et complète, en projetant à plusieurs reprises un peu de chlorate de potasse en poudre dans la solution chaude additionnée préalablement d'acide chlorhydrique.

103. *Réduction.* — Cette opération a pour objet d'enlever l'oxygène, en totalité ou en partie, à un oxyde ou à une combinaison oxydée quelconque; elle est donc l'inverse de l'oxydation et peut, comme celle-ci, avoir lieu par voix sèche ou par voix humide.

104. *Réduction par voie sèche.* — On l'effectue en chauffant, à une température plus ou moins élevée, le corps à réduire avec du charbon ou dans une atmosphère de gaz hydrogène. Pour les réductions au moyen de l'hydrogène, on emploie ordinairement l'appareil représenté dans la figure 80 : A est un flacon pour dégager de l'hydrogène,

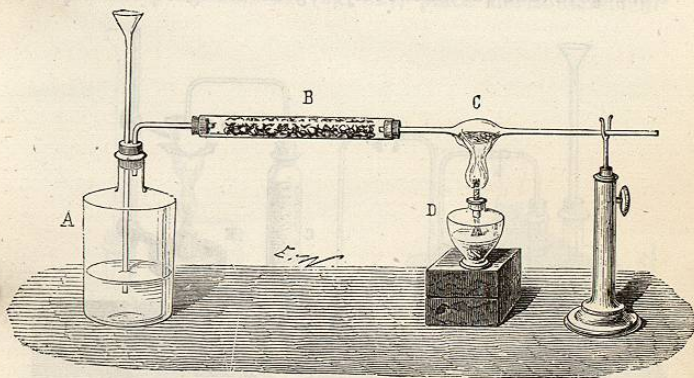


Fig. 80.

au moyen du zinc en grenailles et de l'acide sulfurique étendu; il est muni d'un tube à entonnoir par lequel on verse l'acide; B est un tube rempli de morceaux de chlorure de calcium destinés à dessécher l'hydrogène; C est la boule d'un tube de verre peu fusible dans laquelle se trouve la substance à réduire. Quand l'appareil a fonctionné à froid assez longtemps pour que l'on puisse être assuré que tout l'air qu'il contenait a été expulsé par l'hydrogène, on chauffe la boule contenant la substance au moyen de la lampe D, et on la maintient au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. On éteint alors la lampe, on continue

à faire passer de l'hydrogène, et on ne retire la substance que lorsque le tube à boule est tout à fait froid.

105. Au tube à boule on peut souvent substituer avec avantage un creuset de platine ou de porcelaine, muni d'un couvercle percé au centre d'une ouverture dans laquelle s'engage le tube qui amène l'hydrogène. La figure 81 indique

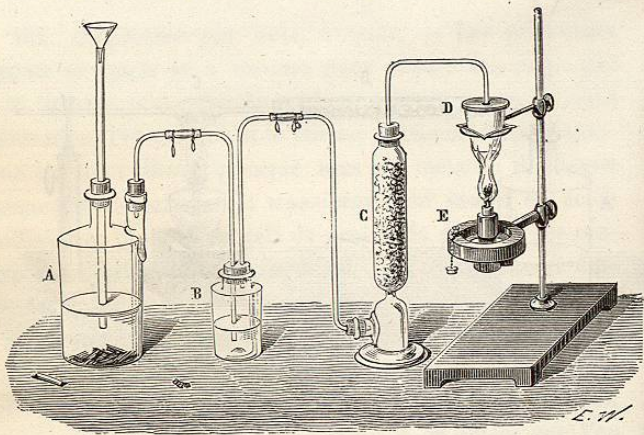


Fig. 81.

la disposition de l'appareil : A est le flacon à deux tubulures dans lequel se produit l'hydrogène ; B est un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré ; C est une éprouvette à gaz, remplie de fragments de chlorure de calcium où s'achève la dessiccation de l'hydrogène commencée dans le flacon B ; D est le creuset contenant la substance ; on la chauffe au moyen de la lampe E à double courant d'air, quand tout l'air a été expulsé. Lorsque la réduction est terminée, on cesse de chauffer le creuset, mais on continue

de faire passer de l'hydrogène jusqu'à ce qu'il soit complètement refroidi.

106. Certaines réductions par l'hydrogène nécessitent le concours d'une chaleur intense ; dans ce cas, les moyens précédents n'étant pas applicables, on met la substance en poudre fine dans une nacelle que l'on introduit dans un tube de porcelaine *ab* (fig. 82), placé horizontalement

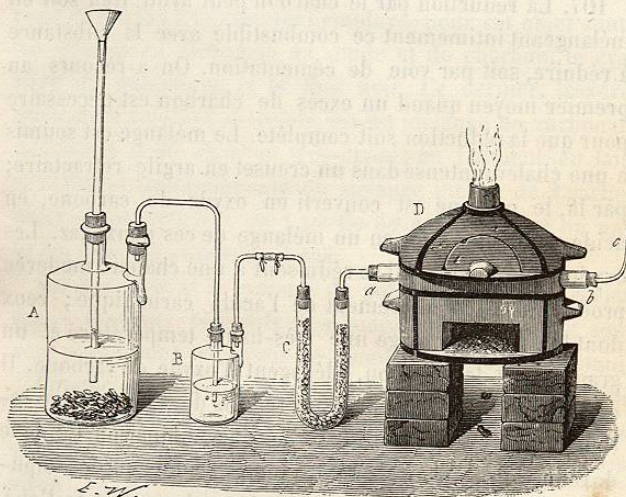


Fig. 82.

dans un fourneau D. L'extrémité *a* de ce tube est en relation avec un appareil à hydrogène, composé du générateur A, du flacon qui contient de l'acide sulfurique concentré, et du tube dessiccateur C, rempli de ponce sulfurique ou de fragments de chlorure de calcium ; à l'autre extrémité on adapte un bouchon dans lequel passe un tube étroit *c* ouvert aux deux bouts. Quand on juge que l'appareil est

entièrement rempli d'hydrogène, on entoure le tube de charbons incandescents, et on le maintient rouge aussi longtemps que l'on observe un dégagement de vapeur d'eau par l'extrémité du tube *c*. On enlève ensuite le feu, on laisse refroidir sans interrompre le courant d'hydrogène, puis on retire la nacelle.

107. La réduction par le charbon peut avoir lieu soit en mélangeant intimement ce combustible avec la substance à réduire, soit par voie de cémentation. On a recours au premier moyen quand un excès de charbon est nécessaire pour que la réduction soit complète. Le mélange est soumis à une chaleur intense dans un creuset en argile réfractaire; par là, le carbone est converti en oxyde de carbone, en acide carbonique ou en un mélange de ces deux gaz. Les oxydes métalliques qui se réduisent à une chaleur modérée produisent particulièrement de l'acide carbonique; ceux dont la réduction exige une très-haute température et un grand excès de charbon, dégagent l'oxyde de carbone. Il est à remarquer que les métaux réduits de cette manière retiennent souvent un peu de charbon en combinaison. Ce mode de réduction peut être employé toutes les fois que les impuretés du charbon sont sans influence sur le produit de l'opération; on traite, par exemple, de la sorte les sulfates de baryte et de strontiane, pour les convertir en sulfures attaquables par les acides.

La réduction par cémentation s'effectue en chauffant la substance, à une température suffisamment élevée, dans un creuset en charbon des cornues ou dans un creuset brasqué (19, p. 25); elle commence à la circonférence et se propage graduellement jusqu'au centre. Ce moyen de

réduction doit être préféré au précédent toutes les fois qu'il est praticable; non-seulement il fournit un produit plus pur, mais la matière, quand elle est fusible, peut bien plus facilement se réunir en un seul culot.

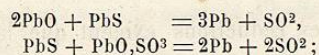
108. Quelques réductions exigent que la matière soit fondue dans un creuset en présence de substances qui agissent à la fois comme réductifs et comme fondants. Les réactifs le plus fréquemment employés pour cet objet sont: un mélange de carbonate de soude et de charbon, le cyanure de potassium, et le *flux noir*. Ce dernier, très-fréquemment employé autrefois, est un mélange de carbonate de potasse et de charbon très-divisé; on l'obtient en laissant brûler tranquillement un mélange intime de 2 parties de crème de tartre et de 1 partie de nitre, auquel on met le feu avec un charbon allumé.

Le flux noir et le cyanure de potassium sont en même temps fondants, réductifs et désulfurants; on en fait souvent usage pour les essais de plomb, de cuivre et d'étain.

Comme dans cette opération la matière se boursoufle ordinairement beaucoup, surtout au commencement, il faut avoir soin de ne remplir les creusets qu'aux deux tiers environ.

109. La réduction peut avoir lieu, quelquefois, sans l'intervention directe d'aucun agent réducteur, en grillant d'abord la substance pour l'oxyder en partie, et la calcinant ensuite en vase clos. Les métaux de plusieurs sulfures peuvent être réduits et extraits de cette manière. Quand on grille de la galène, par exemple, il arrive un moment où la matière contient à la fois du sulfate de plomb, de l'oxyde de plomb provenant de la décomposition partielle du sulfate, et

du sulfure non altéré. Si l'on soumet ce mélange à l'action d'une chaleur assez intense pour le fondre, l'oxyde réagira sur le sulfure, le sulfure sur le sulfate, comme l'indiquent les équations suivantes :



par là, il se fait de l'acide sulfureux qui se dégage, et le plomb réduit à l'état métallique se rassemble au fond du creuset.

110. *Réduction par voie humide.* — Dans le cours d'une analyse, il arrive assez souvent qu'il soit nécessaire d'amener au minimum d'oxydation certains corps contenus dans une solution. Divers moyens peuvent conduire au but; voici ceux auxquels on a le plus fréquemment recours.

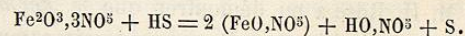
Les sels de sesqui-oxyde de fer, et plusieurs autres, sont facilement réduits à un degré inférieur d'oxydation, quand on met une lame de zinc dans leur solution préalablement additionnée d'acide sulfurique. Ce mode de réduction par l'hydrogène naissant s'effectue rapidement et d'une manière complète; mais il présente l'inconvénient d'introduire dans la liqueur un métal étranger.

L'hyposulfite de soude permet de réduire facilement au minimum les sels de fer et de cuivre. Quand on verse ce réactif dans la solution d'un sel de sesqui-oxyde de fer, la liqueur se colore en violet intense; mais cette coloration ne tarde pas à disparaître, et tout le fer est alors à l'état de protoxyde. Les sels de deutoxyde de cuivre se comportent de même en présence de l'hyposulfite de soude; leur solution est décolorée en quelques instants et ne contient plus que du protoxyde. La réduction de ses oxydes a pour effet de

transformer l'acide hyposulfureux ( $\text{S}^2\text{O}_2$ ) en acide tétrathionique ( $\text{S}^4\text{O}_5$ ).

L'acide sulfureux est encore un agent de réduction fréquemment employé. Il sert à réduire au minimum les sels de sesquioxyle de fer, à convertir l'acide arsénique en acide arsénieux, etc. Quand on traite par l'acide sulfureux la solution d'un sel de sesquioxyle de fer, elle se colore en rouge; mais sous l'influence de la chaleur cette teinte s'affaiblit peu à peu, et elle disparaît complètement aussitôt que tout le fer est amené au minimum.

Un des meilleurs moyens de transformer un sel de sesquioxyle de fer en sel de protoxyde consiste à faire passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré. La réduction s'opère très-bien, même quand la liqueur contient beaucoup d'acide nitrique libre :



Le soufre qui se précipite ne tarde pas à s'agglomérer, et la liqueur est tout à fait limpide quand la réduction est achevée. Pour éliminer l'excédant d'hydrogène sulfuré, il suffit de faire passer dans la solution un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que le gaz qui se dégage ne brunisse plus un papier imprégné d'acétate de plomb.

111. Plusieurs métaux peuvent être réduits au sein de leur dissolution et précipités à l'état métallique. Ainsi, on précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer ou par l'acide oxalique; l'argent par le nitrate de protoxyde de fer; le mercure par le protochlorure d'étain ou par l'acide phosphoreux, etc. Beaucoup de métaux sont aussi réduits par voie humide quand on plonge dans leur solution la lame

d'un métal plus oxydable; on précipite de cette manière le cuivre par le fer, le zinc ou le plomb; le mercure par le cuivre; l'antimoine par l'étain, etc. Ce mode de réduction est fréquemment usité dans les essais par voie humide.

## VI

## EMPLOI DE LA LOUPE ET DU MICROSCOPE.

112. Les observations à la loupe et au microscope ont acquis beaucoup d'importance et sont devenues un puissant auxiliaire de l'analyse chimique. Un simple examen au microscope suffit presque toujours pour indiquer si l'on a affaire à une substance homogène ou à un mélange. C'est ainsi que M. H. Rose a pu démontrer que le *kermès* ou soufre doré d'antimoine, que l'on considérait comme un composé défini, n'était pas une substance homogène; car, examiné au microscope, on reconnaît qu'il contient deux substances différentes: l'une, qui est blanche et cristalline, est de l'oxyde d'antimoine; l'autre, qui est colorée en brun et qui forme la plus grande partie du *kermès*, est du sulfure d'antimoine. Mais c'est surtout dans l'étude des matières d'origine organique que ces instruments rendent les services les plus signalés, car, dans ce cas, il n'est pas rare que leur emploi en apprenne bien plus que celui des réactifs, sur la nature des principes immédiats qui font partie de ces substances. L'utilité de ces sortes d'observations justifiera les détails dans lesquels nous allons entrer.

113. L'œil est ainsi conformé qu'il ne peut apercevoir

nettement que les objets situés au delà d'une certaine distance, appelée distance de la vue distincte. Alors seulement les rayons issus d'un même point forment, en traversant les milieux réfringents de l'œil, un faisceau conique dont le sommet se trouve sur la rétine, et l'image d'un point est elle-même un point. Si l'objet est à une distance inférieure à cette limite, chaque faisceau rencontre la rétine en avant de son sommet, l'image de chaque point est un cercle de dimensions sensibles, et l'image résultante devient trouble et confuse.

D'autre part, la sensibilité de la rétine n'étant pas indéfinie, deux points très-voisins l'un de l'autre, sur l'objet situé à la distance de la vision distincte, ne produisent pas sur la rétine des impressions séparées, exactement comme l'impression produite sur la peau de la main par les deux pointes très-rapprochées d'un compas est celle d'une piqûre unique. Les détails d'un objet ne sont donc pas visibles. Mais si cet objet se rapproche de l'œil, sa grandeur apparente augmente, l'angle que sous-tendent les deux points devient plus considérable, l'image unique finira donc par se dédoubler, et l'on percevra distinctement les détails de l'objet agrandi. Il existe donc un moyen très-simple de grossir les objets, c'est de les observer de très-près.

114. La vision distincte des détails des corps que l'on examine est ainsi soumise à deux conditions contradictoires: ces objets doivent être très-rapprochés de l'œil, ils doivent en être éloignés d'une certaine distance. L'emploi de la *loupe*, lentille convergente qu'on interpose entre l'œil et l'objet, permet de réaliser à la fois ces deux conditions en changeant le degré de convergence des rayons qui com-