

Section du Biologiste

L. L'HOTE

ANALYSE
DES ENGRAIS

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

L'Hôte — Analyse des engrais

I

Ce volume est une publication de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien élève de l'École Polytechnique, Secrétaire général, 169, boulevard Malesherbes, Paris.

N° 140 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

ANALYSE DES ENGRAIS

PAR

L. L'HÔTE

Chimiste-Expert près les Tribunaux
Ancien répétiteur d'analyse Chimique
à l'Institut Agronomique

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

Quai des Grands-Augustins, 55

(Tous droits réservés)

AVANT-PROPOS

L'Agriculture éclairée par les travaux des chimistes et des microbiologistes est entrée dans une voie féconde de progrès.

Grâce à la diffusion des connaissances agricoles, à la création des stations agronomiques, des laboratoires et des champs de démonstration, le cultivateur comprend que son art n'est plus soumis aux règles du hasard ; il étudie et devient agronome. Il cherche à s'instruire sur la nature géologique, physique et chimique du sol qu'il exploite ainsi que sur son état de fertilité ; il n'ignore plus qu'il doit restituer à la terre, sous forme d'engrais appropriés, ce qu'il lui enlève sous forme de récoltes.

Le chimiste intervient pour renseigner le cultivateur sur le titre en éléments utiles des engrais que lui offre le commerce ainsi que sur leur valeur agricole et vénale.

Il y a quelques années, j'ai eu l'honneur de faire le cours d'analyse chimique à l'Institut

Agronomique. J'ai réuni dans ce volume les leçons relatives à l'analyse des engrais en les développant beaucoup plus que ne le comporte l'enseignement oral. Les procédés qui ont été décrits sont ceux généralement employés dans les stations agronomiques. J'y ai ajouté mes observations personnelles suggérées par une longue pratique du laboratoire.

Avant d'aborder la description des différentes méthodes analytiques, j'ai donné l'historique aussi complet que possible de leur découverte. Citer les noms des hommes qui se sont illustrés par leurs travaux, c'est en même temps honorer la science et les savants.

CHAPITRE PREMIER

LABORATOIRE. — BALANCES
MATÉRIEL DE PLATINE. — PORCELAINE
VERRERIE. — VASES GRADUÉS
PAPIER A FILTRER
APPAREILS DE CHAUFFAGE

1. Laboratoire. — Le nombre des Laboratoires destinés à l'analyse des produits qui intéressent l'agriculture augmente tous les jours. On peut dire qu'actuellement les grands centres agricoles ont tous leur station agronomique.

L'installation d'un Laboratoire comprend plusieurs pièces : une grande salle bien éclairée, orientée de préférence au Nord, dans laquelle se trouvent le fourneau bien ventilé, les cages pour le départ des vapeurs acides, des robinets de gaz, d'eau, des trompes ; une grande table à dessus émaillé pour les préparations, une cuve à eau, une cuve à mercure, une boîte à réactifs et une fontaine à eau distillée (grand flacon de 10 litres avec robinet en verre et bouchon dans lequel

passer un tube large, effilé aux deux extrémités et contenant du coton); un cabinet qui sert en même temps de bibliothèque et de salle pour les balances et le microscope; un magasin de produits et de verrerie; une chambre pour le broyage et la préparation des échantillons, et enfin un lavoir où se trouve placé l'alambic pour l'eau distillée.

Un laboratoire de chimie analytique doit être particulièrement bien tenu, les opérations auxquelles se livre le chimiste exigeant beaucoup de soin et de précision.

2. Balances. Pesées. Cage à dessiccation.

— Plusieurs balances sont nécessaires, une balance Roberval avec poids de 5 kilogrammes à 1 gramme. Une balance à levier pour peser 500 grammes sensible à 5 milligrammes avec poids. Une balance de précision avec cavaliers pour peser 50 grammes, avec étriers et plateaux en nickel et plans en agate, sensible au $\frac{1}{5}$ de milligramme, avec poids nickelés et divisions du gramme en platine. Dans les cages des balances on a la précaution de placer des vases dessiccateurs dans lesquels on met du chlorure de calcium ou du carbonate de potasse desséché. On pèse directement, soit, de préférence, par la double pesée de Borda. Comme tares, on se sert de petits flacons en verre mince numérotés, de petits récipients cylindriques en fer blanc ou de verres de montre. Les tares se font avec du

plomb en grains de différentes grosseurs contenus dans une petite boîte à compartiments. On complète les tares avec un papier d'étain ou du fil de laiton très fin. Les capsules destinées à la pesée de la matière sont tarées une fois pour toutes avec un poids en avant (5 grammes placés sur le même plateau que la capsule).

On installera près des balances une cage à dessécher avec supports en verre et cuve en porcelaine renfermant de la ponce calcinée imbibée d'acide sulfurique concentré.

3. Creusets et capsules de Platine. Couteau. Triangle. — Comme matériel de platine on peut compter : deux creusets, deux capsules et un couteau.

Un petit creuset de $0^m,030$ de diamètre avec couvercle pour la pesée des précipités et taré avec 5 grammes en avant.

Un creuset Deville moyen de $0^m,060$ de diamètre avec couvercle.

Une capsule à bec pour évaporation de $0^m,090$ de diamètre. Une autre plus petite de $0^m,075$ de diamètre.

Le couteau de platine sert à séparer les précipités des filtres et à vérifier, par l'évaporation, la pureté des eaux de lavage des précipités.

Pour éviter les pertes par projections il est prudent de recouvrir les capsules avec un entonnoir ou une feuille mince de platine.

Les creusets sont placés sur un triangle en fil de platine. On ne doit pas faire usage de triangle en fer qui peut tacher le platine.

On peut remplacer le triangle en platine par un triangle formé de morceaux de tuyaux de pipe dans lesquels passent des fils de fer recuit.

Il ne faut pas chauffer le platine dans une flamme éclairante; le noir de fumée altère le platine et le rend cassant. A défaut de gaz, on ne doit pas chauffer directement le platine avec du charbon; il est nécessaire de placer le creuset de métal dans un creuset en terre.

Voici les conditions dans lesquelles le platine est attaqué : La potasse, la soude, la baryte en fusion détériorent le platine. Les précipités donnant des métaux fusibles, comme l'étain, le plomb, l'antimoine, tachent le platine. L'arsenic perce le platine. Une liqueur chlorhydrique contenant des nitrates ou une liqueur azotique contenant des chlorures, évaporée dans du platine, dissout le métal.

Lorsque le platine est terni on le nettoie en le frottant avec de la poudre d'os fine et un bouchon. Un feu intense lui rend également son brillant. Si les taches ne disparaissent pas, on fait fondre du bisulfate de potasse et on lave à l'eau bouillante.

En raison du prix élevé du platine on a songé à utiliser dans le même but le nickel qui est

maintenant obtenu dans un grand état de pureté et se travaille bien. On fabrique des creusets, des capsules, des nacelles, des spatules. Les creusets ont l'inconvénient, étant chauffés au rouge, de s'oxyder et par conséquent d'augmenter notablement de poids. On ne se sert guère que de capsules cylindriques dans lesquelles on évapore du lait ou du vin au bain-marie. On peut concentrer des dissolutions de potasse dans le nickel. La potasse fondue l'attaque faiblement.

4. Porcelaine. Capsules. Creusets. — Dans beaucoup de cas, la porcelaine peut remplacer le platine. Il est prudent d'incinérer les engrais dans une capsule de porcelaine émaillée intérieurement et extérieurement. Ces capsules, dont le poids est inscrit, portent des numéros. On les numérote soi-même en entaillant la couverture avec un diamant à écrire sur le verre, puis, on dépose dans la cavité une goutte de bichlorure de platine et on chauffe avec précaution au rouge. On obtient ainsi une marque noire de platine métallique. Les creusets en porcelaine de Saxe sont employés pour la pesée des précipités et les capsules à fond plat pour la concentration des solutions.

5. Verrerie. — A côté de la verrerie courante, verres à expériences, vases à précipités, matras, ballons, etc, on se sert avec avantage de vases de Bohême pour la précipitation à chaud et de

fioles coniques en verre mince d'Erlenmayer pour l'attaque par les acides. Ces vases ne doivent pas être chauffés directement à la flamme du gaz, mais reposer sur une petite feuille de laiton (clinquant) ou sur un carton d'amiante.

6. Instruments gradués. — Pour mesurer les liquides on fait usage de fioles graduées, bouchées à l'émeri, de 1 litre, 500cm^3 et 100cm^3 , d'éprouvettes à pied graduées en centimètres cubes de pipettes jaugées de 50cm^3 , 25cm^3 , 20cm^3 et 10cm^3 à deux traits, de pipettes graduées de 5cm^3 et 10cm^3 divisées en centimètres cubes et fractions de centimètres cubes.

On emploie pour les titrages la burette de Gay-Lussac à large tube recourbé et la burette de Mohr à robinet.

Il est nécessaire de vérifier à la balance les fioles et les pipettes jaugées. La graduation des burettes est contrôlée avec les pipettes. La lecture de la burette doit donner le volume de liquide qui s'est écoulé d'une pipette exactement jaugée. En France, les instruments de chimie sont gradués à la température de 15° . En Allemagne, les instruments sont gradués à 14°R , soit $17^\circ,5\text{C}$ ⁽¹⁾.

(1) Le litre de Mohr, très usité en Allemagne, n'est pas un vrai litre, car il contient un peu plus de 1002cm^3 soit exactement $1002\text{cm}^3,328$ à la température de $17^\circ,5$ et $1002\text{cm}^3,268$ à la température de 15° .

TABLEAU SUPPRIMANT TOUS LES CALCULS POUR LA
CONSTRUCTION ET LA VÉRIFICATION DES INSTRUMENTS
GRADUÉS (F. DUPONT).

Température en degrés C	Densités + 4° C = 1	Volume + 4° C = 1	Poids dans l'air de 1 000 cm ³ d'eau pesés avec des poids de laiton
+ 4	1,000 000	1,000 000	998,877
5	0,999 990	1,000 010	998,871
6	0,999 970	1,000 030	998,852
7	0,999 933	1,000 067	998,823
8	0,999 886	1,000 114	998,779
9	0,999 824	1,000 176	998,721
10	0,999 747	1,000 253	998,648
11	0,999 655	1,000 354	998,560
12	0,999 545	1,000 451	998,450
13	0,999 430	1,000 570	998,341
14	0,999 299	1,000 701	998,215
15	<u>0,999 160</u>	<u>1,000 841</u>	<u>998,081</u>
16	0,999 002	1,000 999	997,926
17	0,998 841	1,001 116	997,769
17.5	<u>0,998 747</u>	<u>1,001 232</u>	<u>997,677</u>
18	0,998 654	1,001 348	997,585
19	0,998 460	1,001 542	997,395
20	0,998 250	1,001 744	997,189
21	0,998 047	1,001 957	996,989
22	0,997 828	1,002 177	996,774
23	0,997 601	1,002 405	996,550
24	0,997 367	1,002 641	996,320

TABLEAU SUPPRIMANT TOUS LES CALCULS POUR LA CONSTRUCTION ET LA VÉRIFICATION DES INSTRUMENTS GRADUÉS (F. DUPONT) (*suite*).

Température en degrés C	Densités + 4° C = 1	Volume + 4° C = 1	Poids dans l'air de 1000 cm ³ d'eau pesés avec des poids de laiton
+ 25	0,997 120	1,002 888	996,077
26	0,996 866	1,003 144	995,826
27	0,996 603	1,003 408	995,566
28	0,996 331	1,003 682	995,297
29	0,996 051	1,003 965	995,020
30	0,995 75	1,004 25	994,723
31	0,995 47	1,004 55	994,445
32	0,995 17	1,004 86	994,150
33	0,994 85	1,005 18	993,834
34	0,994 52	1,005 51	993,508
35	0,994 18	1,005 86	993,170

Supposons qu'il s'agisse de vérifier une fiole de 100 centimètres cubes. La température du vase et la température du laboratoire sont à 15°. La fiole bien desséchée est mise sur l'un des plateaux de la balance avec des poids représentant 99^{gr},8081. Sur l'autre plateau on dispose une tare avec du plomb pour faire équilibre, on enlève les 99^{gr},8081 et on introduit avec précaution de l'eau distillée dans le vase jusqu'au rétablissement de l'équilibre. Si la graduation est exacte on a l'affleurement du liquide au trait

100 centimètres cubes. Si la graduation est mal faite, la balance donnera l'erreur du jaugeage en plus ou en moins.

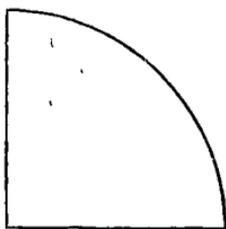
On vérifiera une pipette de 10 centimètres cubes en tarant un verre de Bohême avec 9^{gr},9808 (poids de 10 centimètres cubes à température 15°). On enlève les poids et on laisse couler dans le verre le contenu de la pipette remplie d'eau distillée en s'arrêtant au 2^e trait. Si la pipette est exacte, la balance reprend son équilibre. On peut également faire la vérification avec une pipette *étalon*. L'analyste doit toujours vérifier les instruments gradués ; en effet, le plus souvent, on effectue les dosages en opérant sur un petit volume de liquide ; si l'instrument est inexact, l'erreur est alors multipliée par un gros chiffre.

7. Papier à filtrer. — Dans les opérations on se sert de papier gris et blanc. Le papier à filtrer blanc ne vaut rien pour les analyses, il laisse un poids de cendres relativement élevé et formées essentiellement de silice, d'oxyde de fer, de sulfate de chaux et de carbonate de chaux. Ainsi, en filtrant de l'eau pure sur du papier blanc, elle se charge de sulfate de chaux. Une liqueur acide se chargera de chaux et d'oxyde de fer.

Le papier Berzélius français (moins cher que le papier suédois) filtre assez rapidement et con-

vient pour les analyses. On a, dans une conserve de verre, une provision de filtres découpés au moyen d'un patron de Mohr fait en laiton ou en carton. Ces filtres unis, préparés avec un carré de papier plié deux fois, puis découpé sur le patron, ont la forme d'un carré régulier. Il faut

Fig. 1



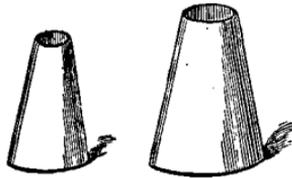
que le filtre ouvert s'applique exactement dans l'entonnoir sans dépasser les bords. Avec des entonnoirs ayant une ouverture de 60° , le filtre uni s'applique bien contre les parois.

Les filtres unis permettent d'enlever facilement les précipités du papier. La filtration est moins rapide qu'avec un filtre à plis. Pour certains précipités gélatineux, comme l'alumine, l'oxyde de fer, on accélère la filtration en mettant l'entonnoir en relation avec la trompe à eau. A cet effet, on dispose l'entonnoir sur une fiole à fond plat à parois épaisses et bouchée par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un des trous passe l'entonnoir, dans l'autre un tube courbé à angle droit qui est relié à la trompe avec un caoutchouc épais. La succion pouvant amener la rupture du filtre, on fait reposer ce dernier sur un tout petit cône en platine ayant la forme de l'entonnoir.

Un filtre de papier de Berzélius français de

0^m,06 de rayon laisse 0^{gr},003 de cendres en moyenne; un filtre Berzélius suédois laisse 0^{gr},0015 de cendres. La détermination exacte des cendres s'effectue en incinérant quatre filtres et en divisant par quatre le poids des cendres. On dessèche les filtres en plaçant l'entonnoir avec son filtre sur un cône en fer blanc ouvert aux deux bouts.

Fig. 2



Pour les entonnoirs ordinaires : hauteur du cône 0,12, diamètre supérieur 0,06, diamètre inférieur 0,09.

Pour les petits entonnoirs : hauteur du cône 0,12, diamètre supérieur 0,03, diamètre inférieur 0,06.

Ces cônes sont chauffés sur une plaque de clinquant à une faible température pour ne pas carboniser le filtre.

8. Mortiers, Tamis. — Le laboratoire doit être pourvu de plusieurs mortiers en porcelaine et en verre. Les substances dures comme le sang, la corne, les phosphates naturels, etc., sont broyées dans un mortier en fonte.

La matière pulvérisée est passée au tamis. On se sert de tamis en fer blanc à charnières avec disques en toile métallique de rechange dont le nettoyage est facile.

9. Appareils de chauffage. — Si l'on dis-

pose de gaz, les appareils suivants nous paraissent indispensables :

Table d'émailleur comprenant un soufflet à pression avec établi superposé. Chalumeau articulé pour soufflage du verre et calcinations.

Becs de Bunsen, becs Wiesnegg avec supports. Support universel. Fourneaux avec becs de Bunsen. Fourneaux avec petits brûleurs pour évaporations. Fourneau de Wiesnegg pour chauffage de petits creusets. Bain-marie à niveau constant.

Alambic de 10 litres étamé à l'intérieur, à niveau constant et chauffé au gaz pour l'eau distillée.

Grille à analyses.

Étuve de Wiesnegg à circulation d'air chaud, avec régulateur et thermomètre. On peut adapter à l'étuve un régulateur de Chancel avec fermeture parallèle et vis permettant de faire varier le volume du mercure. On interpose entre le robinet à gaz du laboratoire et l'entrée du gaz dans le régulateur un tube purificateur contenant de la braise. Étuve à bain de sable (gravier) de Schloesing.

A défaut de gaz, on se servira de grilles à analyses au charbon et de fourneaux alimentés par de l'essence de pétrole (cette essence a pour densité 750).

- 10. — Les éléments les plus importants à

considérer dans l'analyse des engrais, au point de vue de leur valeur fertilisante et vénale, sont l'eau, l'azote, l'acide phosphorique et la potasse. Nous exposerons d'abord les procédés généraux de dosage de ces divers éléments puis, en traitant des principaux engrais, nous indiquerons les méthodes spéciales qu'il convient d'appliquer.

CHAPITRE II



DOSAGE DE L'EAU

11. — Le dosage de l'eau n'est pas toujours nécessaire. Dans la plupart des cas, le chimiste effectue l'analyse sur le produit qui lui a été remis, dans un flacon étiqueté et scellé, sans se préoccuper de sa teneur en humidité. Néanmoins, il peut arriver que le contrat de vente stipule la proportion d'eau que doit renfermer l'engrais, ou bien, qu'il soit nécessaire de rapporter à l'état sec, pour comparer des analyses faites sur des échantillons provenant d'une même livraison et prélevés à des époques différentes.

On détermine la proportion d'humidité en plaçant un poids connu de matière, 2 grammes par exemple si le produit est bien homogène, dans une capsule en porcelaine qu'on met dans une étuve à air munie d'un régulateur et d'un thermomètre, et chauffée à la température de

110°. On arrête la dessiccation lorsque deux pesées faites à une demi-heure d'intervalle ne diffèrent pas sensiblement de poids.

Il faut prendre la précaution de ne pas mettre la capsule encore chaude sur le plateau de la balance. La capsule sortant de l'étuve sera préalablement refroidie dans la cage à dessécher puis pesée. Si on se sert d'une étuve de Wiesnegg, il faut placer le thermomètre témoin aussi près que possible des capsules contenant les substances à dessécher. Pour obtenir une température constante de 100° on fera usage de l'étuve à eau de Gay-Lussac avec serpentin refroidi placé au-dessus de l'étuve. Pour une température supérieure à 100° on emploie l'étuve à huile de Gay-Lussac.

Ce procédé si simple de dessiccation subit une légère modification lorsqu'il s'agit de matières qui, comme le guano, la poudrette, sont susceptibles de perdre de l'ammoniaque avec l'eau, à la température de 100°. On fixe l'ammoniaque en ajoutant une petite quantité d'acide oxalique ou de chlorure de baryum pur (0^{gr},50, dont on tiendra compte) sur la matière pesée qu'on humecte ensuite pour diffuser le sel.

CHAPITRE III

—

DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES DIFFÉRENTS ÉTATS

12. — Dans les engrais, l'azote, un des facteurs les plus importants de la fertilité, peut se présenter sous les trois formes, organique, ammoniacal et nitrique. En effet, l'azote peut être introduit à l'état de matière organique azotée, de sel ammoniacal ou de nitrate. Nous verrons plus loin (§ 141) comment on détermine, dans un engrais complexe, l'état sous lequel se trouve l'azote et, par conséquent, la méthode de dosage à appliquer.

Nous passerons en revue les méthodes permettant de doser l'azote dans chacune de ses formes, puis nous traiterons du dosage de l'azote total.

13. Dosage de l'azote organique. — On opère la combustion de la matière organique soit avec la chaux sodée, soit avec l'acide sulfu-

rique (méthode de Kjeldahl). L'engrais analysé ne doit pas renfermer de nitrate.

14. Procédé de la chaux sodée. — Gay-Lussac avait remarqué qu'en chauffant un hydrate alcalin avec une matière azotée il se dégage de l'ammoniaque, l'eau de la base est décomposée et l'hydrogène s'unit à l'azote pour produire de l'ammoniaque. Will et Varrentrapp (1842) substituèrent à la potasse, qui est fusible, un mélange non fusible de chaux et de soude.

Ils opéraient la combustion dans un tube en verre dur et recueillaient l'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique contenu dans un tube à trois boules. La solution acide était additionnée de bichlorure de platine et du poids du sel ou du platine obtenu par calcination on en déduisait la proportion d'azote.

Péligot (1847) a rendu ce procédé d'analyse tout à fait pratique en recueillant les produits de la combustion dans un acide titré et en dosant l'ammoniaque alcalimétriquement.

RÉACTIFS

15. Chaux sodée. — On prend :

Chaux vive : 600 grammes ; soude à la chaux 240 grammes (ne contenant pas de nitrate) dissoute dans l'eau distillée : 250 centimètres cubes.

On commence par éteindre la chaux dans une terrine de manière à avoir un hydrate bien pulvérent.

La solution de soude est versée sur la chaux éteinte et avec une spatule on opère un mélange intime.

La pâte est placée dans un grand creuset en terre qu'on chauffe progressivement jusqu'au rouge.

Lorsque la masse alcaline est incandescente on la fait tomber dans des casseroles en cuivre; pendant que la matière est rouge on divise les gros fragments avec un pilon en cuivre.

La chaux sodée, encore chaude, est enfermée dans des flacons à l'émeri préalablement chauffés.

Il est utile d'avoir à sa disposition deux flacons de chaux sodée de grosseur différente; l'un contenant de la chaux sodée fine (obtenue au tamis métallique), l'autre contenant de la chaux sodée en fragments gros comme des pois.

16. Acide sulfurique titré normal. — D'après les équivalents, 49 grammes d'acide sulfurique monohydraté saturent 17 grammes d'ammoniaque renfermant 14 grammes d'azote. Nous désignerons la liqueur préparée suivant ces proportions : acide sulfurique normal. Cette liqueur, convenablement diluée, donne des liqueurs titrées faibles permettant de doser de petites quantités d'azote.

L'acide sulfurique monohydraté est préparé en faisant bouillir dans une capsule de platine de l'acide sulfurique concentré et pur jusqu'à émission de fumées blanches abondantes. La capsule est refroidie sous une cloche reposant sur une glace épaisse placée dans un cadre mobile. Pour éviter la rupture de la glace on place la capsule sur un têt à gaz en biscuit. L'acide froid est versé dans un flacon à l'émeri bien sec.

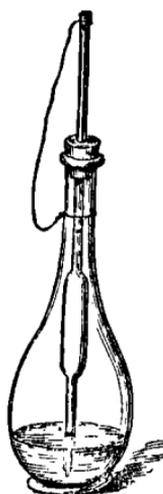
Dans les stations agronomiques où l'on a à effectuer un grand nombre de dosages d'azote, il est nécessaire d'avoir à sa disposition une provision d'acide titré exact.

On prépare trois litres d'acide normal. On pèse 147 grammes d'acide sulfurique monohydraté (3×49) à la balance de précision. On se sert d'une petite fiole à fond plat, à col étroit, portant un trait à 80 centimètres cubes et tarée avec 147 grammes en avant. On verse l'acide jusqu'au trait, et avec des tubes effilés capillaires, qui permettent d'ajouter ou de retrancher des gouttes d'acide, on arrive rapidement à l'équilibre de la balance.

L'acide pesé est décanté dans une carafe graduée de 1 litre contenant une certaine quantité d'eau distillée pure (deuxième tiers de la distillation de l'alambic) et placée dans une terrine d'eau froide. On lave la fiole plusieurs fois.

Lorsque la température de la liqueur acide est de 15°, on complète le volume de 1 litre avec

Fig. 3



de l'eau distillée. Cette liqueur est versée dans un grand flacon sec à l'émeri, puis on lave la carafe jaugée avec deux fois un litre d'eau distillée. Les liqueurs étant réunies, on agite le flacon.

Pour l'usage, la liqueur acide est placée dans une fiole de 250 centimètres cubes portant un bouchon dans lequel passe une pipette à deux traits de 10 centimètres cubes qui doit être bouchée.

En prenant 49 grammes d'acide par litre on a :

$$10^{\text{cm}^3} \text{ acide normal} = \frac{\text{HO.SO}^3}{0,490} = \frac{\text{AzH}^3}{0,170} = \frac{\text{Az}}{0,140}.$$

17. Acide sulfurique titré au $\frac{1}{10}$. — Cet acide est employé pour l'analyse des matières pauvres en azote.

On le prépare avec :

Acide normal	100 ^{cm} ³
Eau distillée	900

On prend une carafe jaugée de 1 litre dans laquelle on laisse tomber 100 centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal. On complète le

volume de 1 litre avec de l'eau distillée pure.
Le mélange décanté dans un flacon est agité.

$$10^{\text{cm}^3} \text{ acide au } \frac{1}{10} = 0,019 = 0,017 = 0,014.$$

D'après les recherches de Marignac, il n'est pas possible d'obtenir par une ébullition prolongée l'acide sulfurique HO.SO_3 , il retient toujours une petite quantité d'eau. Néanmoins, en suivant les précautions qui ont été indiquées, on obtient un acide titré presque théorique. Cet acide doit toujours être vérifié.

18. Vérification de l'acide titré. a) *Par l'oxyde de plomb* (Procédé de Regnault). — On met dans un creuset de platine 50 grammes de protoxyde de plomb pur et sec, réduit en poudre fine, sur lequel on fait tomber une pipette de 10 centimètres cubes d'acide normal. On a le poids exact du creuset avec l'oxyde. On dessèche le mélange puis on chauffe au rouge sombre. On pèse de nouveau ; l'augmentation de poids indique la quantité d'acide sulfurique fixée à l'état de sulfate de plomb, si l'acide est théorique on trouve $\text{SO}_3 = 0^{\text{gr}},400$.

Il est facile de corriger l'acide pour l'amener au titre théorique.

Dans tous les cas, on peut employer un acide d'un titre quelconque. Dans les laboratoires où l'on a à déterminer des titres alcalimétriques

(essais des sels de soude, de potasse), on emploie l'acide titré de Gay-Lussac à 100 grammes par litre.

Cet acide, étendu de son volume d'eau, donne une liqueur convenable pour les dosages d'azote.

b) Par le chlorure de baryum. — On met dans un verre de Bohême : acide titré 10 centimètres cubes qu'on dilue avec de l'eau distillée. Dans la liqueur chaude on verse un excès d'une solution de chlorure de baryum acidulée par l'acide chlorhydrique (liqueur de Marty employée pour l'essai du plâtrage des vins) (1).

Le sulfate de baryte se dépose bien. On le recueille sur un filtre Berzélius.

100 de sulfate de baryte renferment 34,30 SO³.

c) Par le carbonate de soude. — Le carbonate de soude doit être d'une pureté absolue; on le prépare facilement au laboratoire en partant du bicarbonate de soude. Ce sel est dissous à chaud dans l'eau distillée. La solution filtrée donne par le refroidissement des cristaux. On trouble la cristallisation pour obtenir des cristaux sa-
bleux.

(1) Cette liqueur est obtenue avec :

Chlorure de baryum crist.	1487,0068
Acide chlorhydrique	50 ^{cm} 3
Eau distillée pour faire 1 litre	

Les cristaux recueillis sur un entonnoir sont lavés avec l'eau jusqu'à ce que la liqueur ne trouble plus par le nitrate d'argent ni par le chlorure de baryum après acidification par l'acide azotique. Le sel égoutté puis calciné vers 400° donne du carbonate de soude pur qu'on conserve dans un flacon bien bouché.

On pèse 1 gramme de carbonate de soude qu'on met dans une fiole conique. On ajoute de l'eau distillée puis de la teinture sensible de tournesol. Dans la liqueur maintenue en ébullition, on verse l'acide titré contenu dans une burette graduée en dixièmes, on s'arrête lorsque la dernière goutte versée a fait virer la liqueur au rouge pelure d'oignon. On lit sur la burette le volume d'acide normal versé.

Théoriquement 1 gramme de carbonate de soude pur est saturé par 18^{cm^3} ,86 d'acide normal (à 49 grammes d'acide par litre).

Les procédés de vérification qui viennent d'être décrits permettent de corriger l'acide et d'avoir, par conséquent, un acide titré théorique ou acide type.

Un échantillon d'acide type, c'est-à-dire dont
 HO.SO_3

$10^{\text{cm}^3} = 0^{\text{gr}},490$, est conservé dans un flacon. Lorsque la provision d'acide titré est épuisée on prépare facilement un nouvel acide en prenant comme point de départ le volume de liqueur

alcaline nécessaire pour saturer une pipette d'acide normal (§ 26) et après quelques tâtonnements on obtient sans difficultés un acide exact. Une pipette du nouvel acide doit saturer exactement le même volume de liqueur alcaline que la même pipette d'acide type.

On doit ajouter qu'il n'est nullement nécessaire d'opérer avec un acide dont la capacité saturante corresponde rigoureusement aux équivalents ; il faut se préoccuper avant tout d'avoir un acide parfaitement titré.

19. Acide oxalique titré. — Quelques chimistes préfèrent l'acide oxalique à l'acide sulfurique, la préparation de la liqueur titrée présentant moins de difficulté.

L'acide oxalique pur (ne laissant pas de résidu par la calcination) est assez difficile à préparer, même par des cristallisations répétées.

On pèse 63 grammes d'acide oxalique cristallisé ($\text{HO, C}^2\text{O}^3 + 2 \text{Aq}$) qu'on incorpore à 1 litre d'eau distillée pure. Cette dissolution a l'inconvénient de se remplir de moisissures. On prévient leur développement, en mettant un petit fragment de camphre dans le flacon de liqueur titrée,

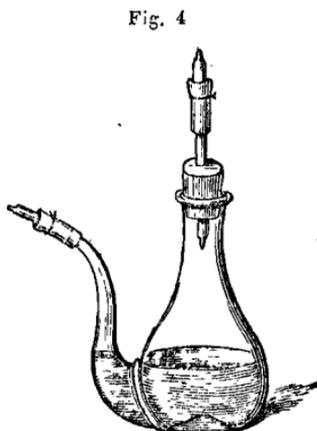
$$10^{\text{cm}^3} \text{ de liqueur} \begin{matrix} \text{Az} \\ \text{AzH}^3 \end{matrix} = 0,140 = 0,170$$

20. Liqueur alcaline pour le titrage de l'acide normal. — Cette liqueur s'obtient avec :

Potasse à la chaux	2½ grammes
Eau distillée	1 litre.

On prépare d'avance 3 litres environ de liqueur alcaline auxquels on ajoute 30 grammes environ de chaux éteinte pour éviter la carbonatation de la potasse.

Pour l'usage on filtre rapidement cette liqueur sur un double filtre placé sur un petit récipient florentin, commode pour le remplissage de la burette.



Une burette de liqueur alcaline, c'est-à-dire 33 centimètres cubes environ, saturent 10 centimètres cubes de liqueur acide normale.

21. Liqueur alcaline pour le titrage de l'acide au $\frac{1}{10}$. — La liqueur alcaline employée pour la saturation de l'acide au $\frac{1}{10}$ est de l'eau de chaux. Dans un grand flacon, on met de la chaux éteinte et un excès d'eau distillée. On agite de temps à autre. L'eau de chaux est filtrée dans un

flacon de 1 litre dont le bouchon porte deux tubes disposés pour le remplissage de la burette.

Fig. 6



22. Teinture de tournesol sensible. — Le tournesol en pains du commerce est très alcalin et donnerait, par un simple traitement à l'eau, une teinture manquant de sensibilité.

On prépare une première teinture en chauffant le tournesol broyé avec de l'eau (1 partie tournesol et 6 parties d'eau) et une pincée de chaux éteinte. La solution concentrée, très colorée, est jetée sur un filtre. La teinture filtrée est divisée en deux volumes égaux dans deux verres à expériences. L'un des volumes est rougi avec de l'acide sulfurique dilué qu'on laisse tomber goutte à goutte puis réuni à l'autre volume. On divise de nouveau la teinture et on répète l'acidification jusqu'à ce qu'elle ait pris une couleur violette. Si l'on dépassait on pourrait ajouter une petite quantité d'eau de chaux qui saturerait l'acide en excès. Cette teinture est préservée de toute altération en la mélangeant avec le $\frac{1}{3}$ de son volume d'alcool à 90°. Comme dans cette opération il s'est précipité une petite quantité de sulfate de chaux, on filtre la teinture alcoolisée.

On la conserve dans un flacon dont le bouchon porte un petit tube effilé aux deux extrémités. Cette teinture est d'une grande sensibilité comme on peut le constater par l'essai suivant : on prend un tube bouché dans lequel on met 5 centimètres cubes environ d'eau distillée qu'on colore avec une ou deux gouttes de teinture. Le tournesol vire au rouge faible, l'eau contenant de l'acide carbonique. En soumettant le liquide à l'ébullition, il vire nettement au bleu par suite du départ de l'acide carbonique.

23. Acide oxalique. Oxalate de chaux. —

On se sert d'acide oxalique (qui est mélangé avec de la chaux sodée) soit d'oxalate de chaux pour dégager l'hydrogène qui opère le balayage à la fin de l'opération.

L'acide oxalique doit être pur d'ammoniacal. On prend l'acide pur du commerce qu'on fait recristalliser au laboratoire. Les cristaux bien égouttés sont desséchés à la température ordinaire à l'abri de la poussière et des vapeurs ammoniacales.

Cet acide a l'inconvénient de renfermer une forte proportion d'eau (près de 43 %) qui peut amener la rupture du tube, lorsqu'elle se dégage.

L'oxalate de chaux avec excès de chaux proposé par J. Bouis est préféré à l'acide oxalique. On l'obtient en mélangeant l'acide oxalique

dissous avec un lait de chaux. Le sel est desséché rapidement à la température de 110° . Ce produit alcalin donne un dégagement régulier de gaz hydrogène.

L'acide oxalique et l'oxalate de chaux sont mesurés dans un petite tube bouché portant un

Fig. 6



trait de manière à prendre toujours à peu près le même poids de réactif. Cette précaution est utile dans le cas où, pour des dosages délicats, une correction, fixée par un essai à blanc, serait nécessaire. On prend 1 gramme d'acide oxalique environ [et 3^g.

environ d'oxalate de chaux.

24. Verre calciné. — Du verre en petits fragments est lavé sur un tamis métallique avec de l'eau distillée puis égoutté et calciné dans une capsule en cuivre.

Ce verre est conservé dans un flacon à l'émeri.

25. Montage du tube. Marche de l'opération. — I. — Prendre un tube en verre vert fermé à la lampe de $0^m,45$ de long environ dans

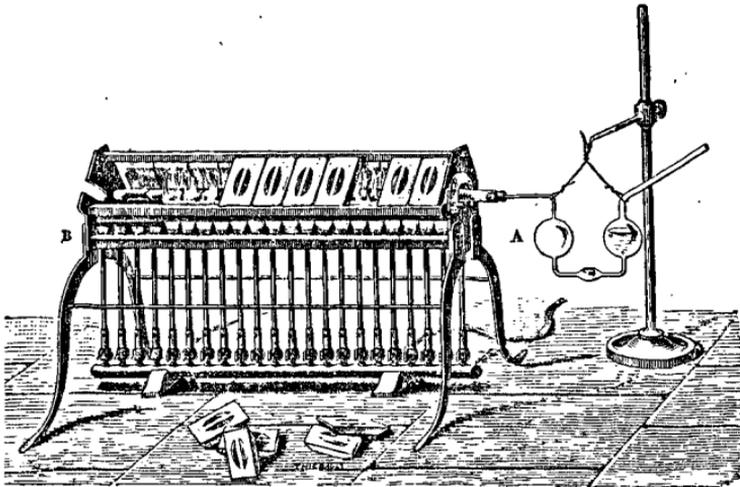
Fig. 7



lequel on passe, pour le lavage, une petite quantité de chaux sodée.

II. — Introduire au fond du tube, avec une main en laiton, l'acide oxalique (1 gramme) mélangé

Fig. 8



avec de la chaux sodée ou bien l'oxalate de chaux (3 grammes) (colonne de 0^m,05).

III. — Mettre à la suite une petite colonne de chaux sodée grossière (0^m,08).

IV. — Introduire le mélange intime de chaux sodée fine et de matière, opéré dans un mortier de porcelaine émaillé (0^m,16).

V. — Laver le mortier avec de la chaux sodée fine puis verser une petite colonne de chaux sodée grossière (0^m,12).

VI. — Essuyer le tube avec un papier à filtre pour enlever la chaux sodée adhérente puis verser une petite quantité de verre calciné.

VII. — Entourer le tube avec un clinquant maintenu avec du fil de fer recuit. Le clinquant devra s'arrêter avant la colonne d'acide oxalique et de chaux sodée. Si on se sert d'oxalate de chaux pour le balayage il n'y a pas d'inconvénient à recouvrir tout le tube avec le clinquant.

VIII. — Mesurer une pipette de 10 centimètres cubes d'acide titré qu'on laisse tomber dans le tube à 3 boules de Will et Varrentrapp.

IX. — Adapter le tube à boules.

Le tube ainsi disposé, après avoir été frappé légèrement sur la table pour éviter toute obstruction et permettre aux gaz de se dégager librement, est placé sur la grille à analyse.

X. — Chauffer le tube en commençant par la partie antérieure, puis avancer lentement jusqu'à la colonne d'acide oxalique ou d'oxalate de chaux. Chauffer progressivement en évitant un dégagement trop rapide du gaz. La température ne doit pas être trop élevée car il y aurait dissociation de l'ammoniaque.

L'ammoniaque produite se combine à l'acide sulfurique et affaiblit son titre.

(La portion du tube contenant le verre concassé sera convenablement chauffée afin qu'il n'y ait ni condensation de vapeur d'eau ni carbonisation du bouchon).

XI. — Attaquer l'acide oxalique ou l'oxalate

pour le balayage lorsque le dégagement de gaz est devenu insignifiant.

XII. — L'opération terminée on brise le tube avec un jet de pissette dirigé près du bouchon et on sépare le tube à boules.

On vérifie que la combustion de la matière organique a été complète en brisant le tube froid débarrassé du clinquant. On ne doit pas distinguer des points noirs (charbon azoté) dans la masse.

26. Titrage. Calcul de l'analyse. — Dans un verre à pied spécial (verre à titrage de

Fig. 8



Jacquelain) portant deux traits au diamant, l'un à 75 centimètres cubes, l'autre à 100 centimètres cubes, on laisse tomber une pipette ou 10 centimètres cubes d'acide titré. On ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de 100 centimètres

cubes puis 10 gouttes de tournesol sensible ⁽¹⁾ on verse avec une burette graduée la solution alcaline en agitant, jusqu'à ce que la masse vire du rouge au bleu. On a versé un volume V (titre avant) qui représente en centimètres cubes et fractions de centimètre cube le pouvoir saturant de 0^{sr},170 d'ammoniaque équivalent à 0^{sr},140 d'azote.

(¹) On se sert également de la phtaléine du phénol en solution alcoolique au $\frac{1}{30}$. Avec cet indicateur coloré on peut titrer à la lumière artificielle.

On décante dans le verre à titrer le contenu du tube à boules et on le lave à plusieurs reprises avec une pissette. On complète le volume de 100 centimètres cubes, avec de l'eau distillée, puis on colore avec 10 gouttes de teinture de tournesol. On a versé un volume V' (titre après), de liqueur alcaline qui sature l'acide sulfurique, qui ne s'est pas combiné à l'ammoniaque. La différence $V - V'$, représente le volume de liqueur alcaline correspondant à l'acide qui a été saturé par l'ammoniaque que contenait la liqueur.

On sait que V sature 10 centimètres cubes d'acide titré = 0^{gr},140 Az.

On a

$$V : 0,140 = V - V' : x$$

$$x = \frac{(V - V') \times 0,140}{V},$$

x donne la proportion d'azote renfermée dans un poids P de matière, pris pour l'analyse

$$\frac{x \times 100}{P}$$

donne la quantité d'azote pour cent de matière.

27. Essai à blanc. — Lorsque les réactifs ont été préparés au laboratoire, la proportion d'azote qu'ils peuvent apporter comme cause d'erreur, est insignifiante. Si on emploie

29. Azotimètre de M. Houzeau. — L'azotimètre est un nécessaire, muni d'une rampe de chauffage à gaz ou à alcool, contenant tout le matériel du dosage de l'azote par la chaux sodée.

Aux deux solutions acide et alcaline titrées, qui sont employées simultanément, M. Houzeau a substitué une seule liqueur titrée.

Le tube à analyse est fermé par un bouchon de caoutchouc, préservé de l'action de la chaleur par un écran. Dans ce bouchon passe un tube de dégagement, à angle droit, qui se rend au fond d'un flacon condensateur contenant 100 centimètres cubes d'eau distillée, qu'on colore avec une petite tablette de papier de tournesol concentré.

L'ammoniaque est saturée, au fur et à mesure de sa production, par l'acide titré (liqueur azotimétrique).

Cet acide se prépare en incorporant 35 grammes d'acide sulfurique monohydraté, à 1 litre d'eau. Chaque $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, sature $0^{\text{gr}},001214$ d' AzH^3 , et correspond exactement à $0^{\text{gr}},001$ d'azote.

La lecture, sur la burette du volume d'acide employé, donne tout de suite, et sans aucun calcul, le poids de l'azote qui lui est équivalent. Aux burettes de Gay-Lussac et de Mohr, on a préféré la burette anglaise, semblable à celle dont on fait usage dans les essais hydrotimétriques. Sa ca-

pacité a été réduite à 5 centimètres cubes. Chaque centimètre cube est divisé en dixièmes. Le bec de cette burette a un orifice capillaire, qui lui permet de ne donner qu'une seule goutte à la fois. Chacune de ces gouttes correspond à $\frac{1}{30}$ de centimètre cube, soit à 0^{sr},00033 d'azote.

Au fur et à mesure que le chauffage du tube avance, il se dégage de l'ammoniaque, qui ramène au bleu le tournesol rougi par l'acide. On ajoute l'acide titré goutte à goutte, pour faire virer au rouge la solution bleue. Il ne faut pas en mettre un excédent supérieur à la dose exigée (c'est-à-dire une goutte), pour le virage.

Pour reconnaître la quantité d'azote existant dans l'engrais, il n'y a plus qu'à lire sur la burette le nombre de divisions de la liqueur azotimétrique employée. Ce nombre, diminué de $\frac{1}{3}$ de division (représentant le volume de la goutte versée en excès), exprime autant de milligrammes d'azote.

Exemple : On a opéré sur 0^{sr},500 d'engrais :

Liqueur azotimétrique versée . . .	26 ^{div} ,0
Correction	0, 3
	<hr/>
Liqueur employée.	25 ^{div} ,7

Ces 25^{div},7 représentent 0^{sr},0257 d'azote.

Dans 0 ^{sr} ,500 d'engrais : azote dosé	0,257
" 100 " " "	5,14

30. Procédé de Kjeldahl (1883). — Dans les Laboratoires agronomiques le procédé de Kjeldahl est fréquemment employé pour l'essai des matières animales riches en azote, comme le sang, la corne, la viande desséchée, etc.

Ce procédé consiste à transformer l'azote organique en azote ammoniacal au moyen de l'acide sulfurique, du mercure, de l'oxyde de mercure ou du sulfate de cuivre anhydre. Le produit, distillé avec de la soude caustique, donne de l'ammoniaque, qui est reçue dans un acide titré et dosée alcalimétriquement.

Cette méthode, qui ne comporte pas toute la précision du dosage par la chaux sodée, permet de se passer des grilles à combustion.

On peut mener de front un certain nombre de dosages. Il est nécessaire que la hotte, sous laquelle sont placés les ballons, dans lesquels se fait l'attaque de la matière azotée, soit munie d'un bon tirage pour l'expulsion des vapeurs sulfuriques.

31. Réactifs. — *Acide sulfurique monohydraté au soufre.* — Pour activer la réaction, on se sert d'acide sulfurique contenant de l'acide anhydre (mélange de 4 volumes acide à 66° et 1 volume d'acide fumant) :

Mercure.

Soude caustique (lessive à 36° Baumé).

Sulfure de sodium (solution saturée).

Zinc en poudre.

On vérifie, par un essai à blanc, que les différents réactifs n'apportent pas d'azote ammoniacal.

32. Mode opératoire. — Dans un ballon de 100 centimètres cubes on met 0^{gr},50 de matière azotée, 0^{gr},50 de mercure et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique. Ce ballon étant incliné, on chauffe progressivement, sans arriver à l'ébullition, jusqu'à limpidité parfaite. On dilue le liquide refroidi et on lave le ballon en employant : eau distillée, 200 centimètres cubes. La liqueur acide est décantée dans un ballon de distillation (appareil Boussingault ou Schlœsing). On ajoute : lessive de soude, 80 centimètres cubes ; sulfure de sodium, 5 centimètres cubes ; puis du zinc en poudre, impalpable (1), pour éviter les soubresauts pendant l'ébullition.

Le mélange doit être fortement alcalin.

Le produit distillé est reçu dans le verre à titrer contenant 10 centimètres cubes d'acide normal.

Pour prévenir toute perte d'ammoniaque, l'orifice inférieur du serpentín porte un petit appendice qui plonge dans l'acide titré.

On continue la distillation jusqu'à ce que le liquide affleure au trait 75 centimètres cubes du

(1) La soude dissout lentement le zinc avec dégagement d'hydrogène.

44 DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES DIFFÉRENTS ÉTATS

verre (1^{re} prise). Le verre est retiré et remplacé par une fiole jaugée de 50 centimètres cubes (2^e prise).

On titre ensuite avec la liqueur alcaline.

33. Exemple d'analyse (on distille dans l'appareil Boussingault).

Corne en poudre 08^r,50. Acide normal 10 centimètres cubes = 0,170 azote.

1 ^{re} prise. Titre avant .	31 ^{cm} 3,0	
Titre après .	15, 8	
Différence.	<u>14^{cm}3,2</u>	= azote 0,641

2 ^e prise. Titre avant .	31 ^{cm} 3,0	
Titre après .	30, 7	
Différence.	<u>0^{cm}3,3</u>	= azote <u>0,001</u>

Azote 0,642
pour 0,50 de corne.

Dans 100 de corne : azote 12,84.

34. Dosage de l'azote ammoniacal. —

On dose l'azote ammoniacal, en remplaçant l'alcali volatil par un alcali fixe, qui est la potasse ou la magnésie, suivant la nature de l'engrais. Pour l'essai du sulfate d'ammoniaque, la potasse est indiquée. S'il s'agit d'un engrais mixte, contenant aussi de l'azote organique, on prend la magnésie qui a la propriété de dégager l'ammoniaque des sels ammoniacaux, sans réagir sur la matière organique azotée (Boussingault).

35. Reactifs.*Potasse.*

On fait une dissolution au $\frac{1}{10}$

Potasse à la chaux	100 grammes
Eau distillée	1 litre

Magnésie. — Le carbonate de magnésie en pains (magnésie blanche), est broyé, puis lavé à l'eau distillée. Le produit, égoutté sur un filtre, est calciné, au rouge sombre, dans un creuset en terre.

La magnésie est conservée dans un flacon bien bouché. Elle ne doit pas renfermer de chaux.

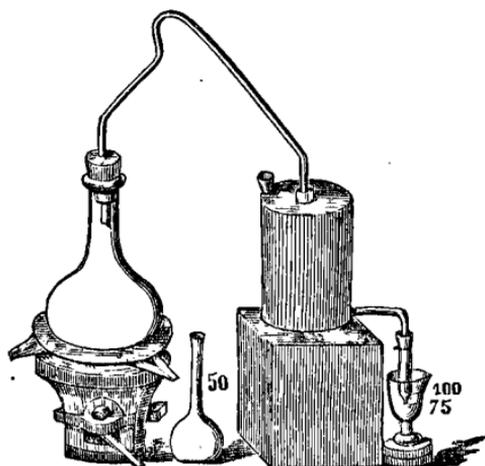
Délayée dans l'eau et additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, elle doit se dissoudre sans effervescence.

36. Mode opératoire. — On procède à la distillation dans l'appareil Boussingault ou dans l'appareil Schläsing.

L'*appareil Boussingault*, est un petit alambic, dans lequel la cucurbitte en cuivre est remplacée par un ballon en verre, de 1 litre et demi, relié au serpentín, en étain fin, par un tube présentant la courbure indiquée par la figure. Le liquide ammoniacal, chauffé avec la potasse ou la magnésie, dégage de la vapeur aqueuse, chargée d'ammoniaque, qui vient se condenser dans le verre contenant l'acide titré. On a vu précé-

46 DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES DIFFÉRENTS ÉTATS
deinment (méthode Kjeldahl), que pour recueillir toute l'ammoniaque, il fallait effectuer deux

Fig. 11



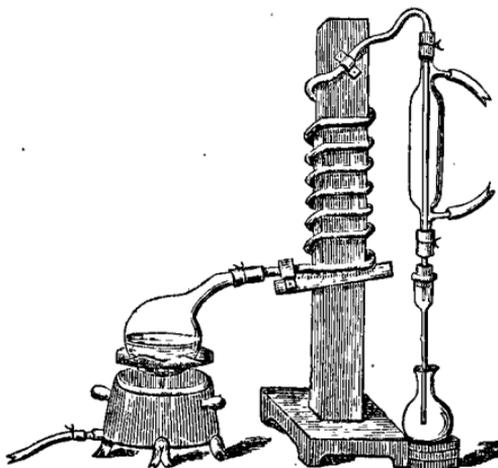
titrages, c'est-à-dire, distiller les $\frac{2}{5}$ environ du liquide.

L'appareil *Schlœsing* comporte une grande précision et permet de réunir toute l'ammoniaque dans un volume de liquide très faible. Le ballon-cucurbite de 1 litre et demi, est raccordé par un caoutchouc à l'extrémité inférieure d'un serpentin en verre, placé dans l'air. La distillation se fait *per ascensum*.

L'extrémité supérieure du serpentin est reliée par un caoutchouc à un tube de platine, placé dans un manchon réfrigérant. L'extrémité inférieure du tube de platine débouche dans un

tube de verre, effilé, plongeant dans une fiole où se trouve l'acide titré. L'ammoniaque se trouve ainsi rassemblée, toute entière, dans un

Fig 12



volume d'eau condensée de 20 à 30 centimètres cubes.

Cet appareil, doit être à l'abri des courants d'air, pour éviter qu'un refroidissement brusque ne provoque une absorption.

Il convient de ne pas opérer le dosage sur une liqueur contenant plus de 40 à 50 milligrammes d'ammoniaque par demi-litre.

Il est nécessaire de maintenir le liquide du ballon condenseur, légèrement acide, pour éviter toute perte d'ammoniaque. Si le liquide, coloré par quelques gouttes de tournesol, a

une tendance à devenir alcalin, on ajoute de l'acide titré.

Avec l'appareil Boussingault, il y a une précaution à observer, lorsque l'on dose l'azote ammoniacal dans un engrais par la magnésie. Le produit de la distillation, renferme presque toujours de l'acide carbonique, qui rend le titrage incertain, parce qu'on ne saisit pas bien le virage du tournesol. Dans ce cas, il faut, après avoir recueilli un volume égal au $\frac{1}{3}$ environ de l'eau mise dans le ballon, procéder à une nouvelle distillation avec la potasse, qui retient l'acide carbonique et chasse l'ammoniaque.

Si l'on se sert de l'appareil Schlœsing, il suffit de faire bouillir, pendant 1 minute, le liquide du ballon, pour le purger d'acide carbonique. On procède au titrage après refroidissement du liquide.

37. Exemple d'analyse. — *Sulfate d'ammoniaque* des eaux ammoniacales du gaz

Sulfate	10 grammes	} dissolution
Eau distillée . .	200 //	

Dans le ballon de l'appareil Boussingault on met :

Dissolution . . .	10 centimètres cubes (ou 0gr,5 sulfate).
Potasse	30 //
Eau distillée. .	250 //

Acide normal, 10 centimètres cubes = 0^{gr},140 azote.

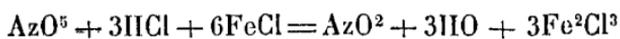
1 ^{re} prise	Titre avant.	28 ^{cm} ³ ,5	
(7 ^{5cc})	Titre après.	8, 5	
	Différence.	<u>20^{cm}³,0</u>	= 0,0982 azote.
2 ^o prise	Titre avant.	28 ^{cm} ³ ,5	
	Titre après.	28, 2	
	Différence.	<u>0^{cm}³,3</u>	= 0,0019 azote.
	Azote.	0,1001	pour 0 ^{gr} 50 matière.

Dans 100 de sulfate d'ammoniaque : azote, 20,02.

38. Dosage de l'azote nitrique. — On a proposé un grand nombre de procédés pour le dosage de l'azote nitrique; transformation des nitrates en carbonates, par l'acide oxalique (Poinsot); volatilisation de l'acide azotique par voie sèche (Persoz); décomposition de l'acide azotique par le sulfate de fer titré (Gossart); décomposition par le protochlorure de fer et titrage avec le permanganate (Pelouze); transformation de l'acide azotique en ammoniacque (Schulze). Tous ces procédés, n'étant pas applicables lorsque les nitrates sont mélangés à de la matière organique, ne peuvent être utilisés dans l'analyse des engrais. Le procédé de M. Schloësing (1854), est celui qui est adopté, aujourd'hui, par tous les analystes, en raison de sa simplicité et de sa précision; il permet de doser l'acide nitrique, dans les nitrates commerciaux et les engrais chi-

miques. La présence des matières organiques, n'apporte aucune gêne dans l'analyse.

On sait, qu'en présence de l'acide chlorhydrique bouillant et du protochlorure de fer, l'acide azotique d'un nitrate est décomposé en un équivalent de bioxyde d'azote qui se dégage, et en trois équivalents d'oxygène, qui font passer le sel ferreux à l'état de sel ferrique



Le bioxyde d'azote recueilli est mesuré, ou bien transformé en acide nitrique, qui est dosé alcalimétriquement.

39. Réactifs. *Acide chlorhydrique.* — On trouve dans le commerce, de l'acide chlorhydrique d'une grande pureté, préparé avec l'acide sulfurique au soufre et le sel marin.

Protochlorure de fer. — Dans un ballon de 2 litres environ, on attaque 200 grammes de pointes de Paris, par l'acide chlorhydrique à chaud. La liqueur filtrée est reçue dans une carafe jaugée, de 1 litre. On lave le filtre et on complète le volume de 1 000 centimètres cubes, avec de l'eau distillée.

Solution normale de nitrate de soude. — La solution de ce sel est neutre et ne doit précipiter, ni par l'azotate d'argent ni par le chlorure de baryum.

On prend : nitrate de soude pur et sec, 66

grammes, qui sont incorporés à l'eau distillée, 1 litre.

5 centimètres cubes solution = 0,330 nitrate de soude = 100 centimètres cubes AzO^2 (environ).

Solution normale de nitrate de potasse. — Ce sel est essayé comme le nitrate de soude.

On prend : nitrate de potasse pur et sec, 80 grammes, qui sont incorporés à eau distillée, 1 litre.

5 centimètres cubes solution = 0,400 nitrate de potasse = 100 centimètres cubes AzO^2 (environ).

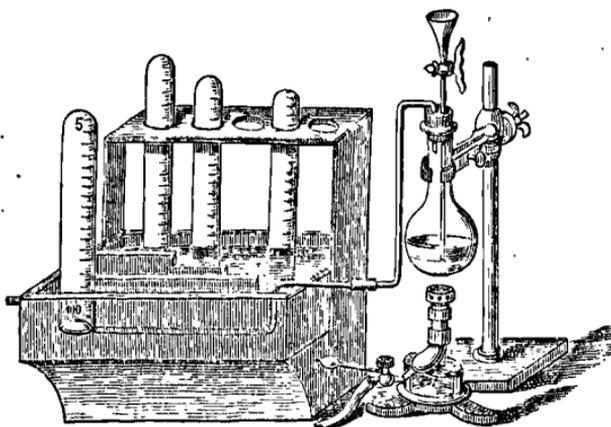
40. Mode opératoire. *Dosage de l'azote, du nitrate de soude.* — L'appareil se compose d'un ballon de 150 centimètres cubes, fermé par un bouchon en caoutchouc, traversé par deux tubes : l'un capillaire, avec entonnoir et robinet en verre sert à l'introduction des liqueurs. L'autre deux fois recourbé, est destiné au dégagement des gaz ; la partie horizontale de ce tube, qui a 0^m,30 de long, plonge dans l'eau et fait l'office de réfrigérant. Le gaz est recueilli dans une cloche, graduée de 100 centimètres cubes, reposant sur un têt en plomb.

La cuve à eau est en bois doublé de plomb et présente une disposition spéciale pour le départ des eaux acides.

On introduit dans le ballon 40 centimètres

cubes de solution de protochlorure de fer, et 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, en ayant soin de laisser une petite quantité de liquide dans l'entonnoir. On chauffe le ballon, avec un bec de Bunsen, convenable, pour entretenir une ébullition vive. Le vide existant dans l'appareil, on place la cloche graduée rem-

Fig. 12



plie d'eau, sur le têt, puis on laisse tomber dans l'entonnoir 5 centimètres cubes de solution normale de nitrate de soude, et on lave l'entonnoir avec deux fois 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Le gaz AzO^3 mesure 99^{cm^3} (pour $0^{\text{gr}},330$ nitrate pur). Afin d'opérer dans les mêmes conditions de température et de pression, on procède à l'essai du nitrate commercial, sans arrêter

l'ébullition. On a dissous 66 grammes de nitrate, dans, eau distillée, 1 litre. Le vide existant dans l'appareil, on introduit 5 centimètres cubes de solution, puis deux fois 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur pour le lavage de l'entonnoir (les 40 centimètres cubes de solution de protochlorure de fer, peuvent servir pour plusieurs opérations).

Le gaz N_2O^2 , recueilli, mesure 96^{cm^3} .

$$99^{cm^3} : 0^{gr},330 = 96^{cm^3} : x \quad 0,330 : 0,320 = 100 : x$$

$$x = 0^{gr},320 \qquad x = 96,96.$$

Dans 100 de nitrate :

Nitrate de soude pur.	96,96
Contenant azote.	15,97

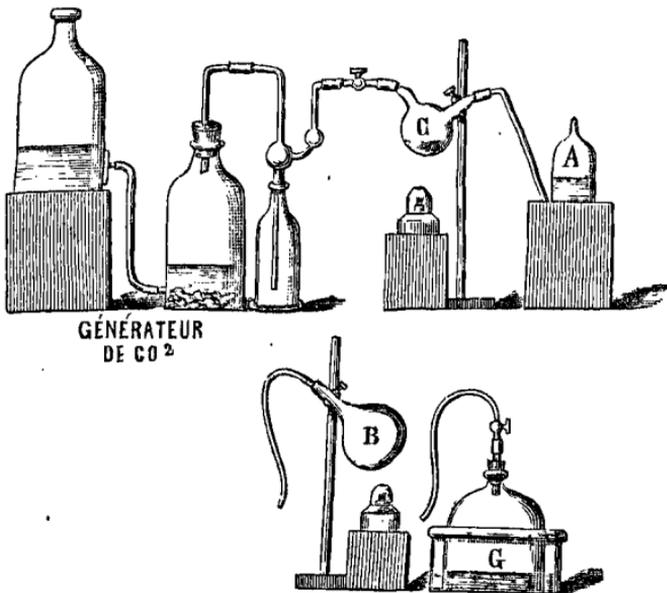
(Le nitrate se vend d'après sa teneur en azote ; 100 de nitrate pur contiennent 16,47 d'azote).

41. Dosage d'une petite quantité d'azote nitrique, dans les engrais. — En transformant le bioxyde d'azote en acide nitrique, on peut doser une très petite quantité d'azote nitrique. Le procédé suivant est applicable à l'analyse des engrais, formés exclusivement de sels chimiques ou bien d'engrais chimiques, mélangés à des matières animales (sang, chair, corne).

On introduit dans la cornue C, à l'aide d'un petit entonnoir, la liqueur à analyser (partie aliquote de l'eau de lavage de l'engrais) avec quelques

centimètres cubes de la solution de protochlorure de fer. On fait arriver sur le mélange une petite couche d'eau distillée pour qu'il n'y ait pas d'entraînement d'acide par le courant gazeux. On fait passer le gaz acide carbonique pendant quelque temps. Ce gaz est lavé dans de l'eau

Fig. 13



contenant du bicarbonate de soude en poudre. Lorsque le gaz qui se dégage est pur, c'est-à-dire complètement absorbable par la potasse, on engage le tube de dégagement sous la petite cloche A effilée à la lampe, contenant un petit volume de potasse au $\frac{1}{3}$ et placée sur la cuve à

mercure (1). On ferme le robinet du générateur à acide carbonique puis on chauffe le liquide de la cornue jusqu'à l'ébullition. Le gaz bioxyde d'azote se dégage et se rend dans la cloche. On fait passer de l'acide carbonique pour le balayage de l'appareil. On éloigne la cloche du tube de dégagement pour éviter l'absorption.

Le bioxyde d'azote ainsi recueilli contient souvent une petite quantité de gaz carburés ; il est nécessaire de le transformer en acide nitrique. A cet effet, on dispose un petit ballon B à col étiré légèrement courbé, muni d'un caoutchouc avec robinet, et contenant de l'eau distillée. Lorsque l'eau est en ébullition, on adapte le caoutchouc sur la partie étirée de la cloche. On retire la lampe puis on casse la pointe et on fait en sorte que le bioxyde passe lentement sans entraînement de potasse. On fait passer une petite quantité d'hydrogène pur dans la cloche ; ce lavage chasse tout le bioxyde d'azote dans le ballon.

Le ballon B, séparé de la cloche A, est mis en relation avec un petit gazomètre G contenant de l'oxygène pur. L'oxygène entre dans le ballon et produit des vapeurs rutilantes. Il faut laisser l'atmosphère gazeuse du ballon en contact avec

(1) Avant de remplir la petite cloche de mercure, on la lave à l'eau distillée pour détacher l'air adhérent.

l'eau pendant plusieurs heures pour que les composés nitreux se changent en acide nitrique.

On verse le contenu du ballon dans le verre à titrer. On ajoute quelques gouttes de permanganate faible (dissolution au $\frac{1}{1000}$) pour oxyder les nitrites, puis on titre avec l'eau de chaux.

42. Dosage de l'azote total. — On dose l'azote total, c'est-à-dire, sous les trois états, en une seule opération; soit en volume (procédé de Dumas), soit par liqueur titrée (procédé de M. Houzeau).

43. Méthode de Dumas. — La matière organique est brûlée avec de l'oxyde de cuivre et donne naissance à de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote. La combustion se fait dans un tube d'où l'on a expulsé l'air par l'acide carbonique. C'est Gay-Lussac qui a introduit l'oxyde de cuivre dans l'analyse organique. Il a recommandé, pour le dosage de l'azote en volume, de faire passer le gaz sur une longue colonne de cuivre métallique (cuivre réduit) qui a pour but de décomposer les composés nitreux qui se dégagent en même temps que l'azote.

Gay-Lussac faisait le vide dans le tube. Dumas plaça à l'extrémité du tube un générateur d'acide carbonique (carbonate de plomb) et Régnault substitua le bicarbonate de soude qui est employé aujourd'hui. On peut se servir dans le même but du bicarbonate de potasse.

Un dosage bien conduit dure deux heures et demie environ. A une époque où le gaz n'existait pas dans les laboratoires comme moyen de chauffage, le dosage de l'azote par l'oxyde de cuivre était une opération assez pénible. On doit se rappeler que des travaux classiques de longue haleine, comme les recherches de Boussingault et Payen sur les engrais et leur valeur comparée (1841), et les recherches de Dumas et Cahours sur les matières azotées neutres de l'organisme (1842), ont été exécutés par cette méthode.

44. Réactifs employés. *Oxyde de cuivre* (CuO). — L'oxyde de cuivre est obtenu facilement par le procédé de Régnault. On prend un grand creuset en terre dans le fond duquel on a pratiqué une ouverture de 15 millimètres environ et qu'on remplit de tournure de cuivre. Le creuset est fermé avec une toile métallique qu'on serre avec un fil de fer, puis retourné sur la grille d'un large fourneau à bassine (l'ouverture du creuset repose sur la grille). On remplit le fourneau avec du charbon. On préfère comme combustible le charbon de Paris, qui brûle lentement. En disposant l'opération le soir, avant de quitter le laboratoire, on retrouve le lendemain le contenu du creuset transformé en oxyde de cuivre.

Le produit retiré du creuset est passé dans un mortier en cuivre, puis tamisé. L'oxyde ta-

misé est chauffé de nouveau dans un creuset en terre au rouge sombre pour compléter l'oxydation. L'oxyde refroidi dans une capsule en cuivre est mis ensuite dans un flacon à l'émeri.

On ajoute quelquefois à la matière, avec l'oxyde de cuivre ordinaire, une petite quantité d'oxyde de cuivre fin (en poudre impalpable). Cet oxyde se prépare en calcinant dans un creuset de terre du nitrate de cuivre cristallisé.

Cuivre réduit. — On prend du cuivre en limaille ne contenant ni fer, ni laiton, qu'on grille légèrement dans un têt en terre pour détruire la matière organique (le fer et le laiton décomposent au rouge l'acide carbonique et donnent de l'oxyde de carbone qui s'ajouterait à l'azote, l'eau donnerait de l'hydrogène). Le cuivre grillé est introduit dans un tube en verre placé sur une grille à gaz légèrement inclinée.

Ce tube ne doit pas être chauffé directement. On le fait reposer sur une toile d'amiante, ou sur une toile métallique, ou bien sur une rigole en tôle contenant de l'amiante en poudre. On fait passer un courant d'hydrogène sec. Lorsque l'appareil est plein de gaz, on chauffe à une température peu élevée, pour réduire l'oxyde. Le cuivre réduit refroidi dans le courant d'hydrogène est versé dans un flacon à l'émeri.

Bicarbonat de soude ($\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{CO}^2$). — Ce sel est un produit industriel, qui est quelquefois

sali par les matières organiques; on lui préfère le bicarbonate de potasse, sel bien cristallisé (Boussingault).

Dissolution de potasse. — La dissolution doit être concentrée et marquer 40° à l'aréomètre de Baumé. On la prépare avec la potasse à la chaux et l'eau distillée.

Amiante calciné. — L'amiante du commerce en filaments est mouillé avec de l'acide sulfurique pur, et calciné au rouge dans un creuset. On le conserve dans un flacon à l'émeri.

45. Montage du tube. Marche de l'opération. — I. — Préparer un tube en verre vert fermé à la lampe de $0^m,85$ environ de long; avec l'extrémité ouverte éraillée à la lime.

II. — Passer dans le tube, avec une main en laiton, une petite quantité d'oxyde de cuivre pour le laver.

III. — Introduire une colonne de bicarbonate de potasse ($0^m,25$).

IV. — Mettre à la suite une colonne d'oxyde et de cuivre réduit ($0^m,65$).

V. — Introduire ensuite le mélange opéré dans un mortier, d'oxyde de cuivre, de matière; le tout mélangé avec $\frac{1}{5}$ environ de cuivre réduit ($0^m,20$).

VI. — Laver le mortier avec de l'oxyde de cuivre auquel on ajoute une petite quantité de cuivre réduit et verser dans le tube ($0^m,10$).

VII. — A cette colonne succèdent une colonne de cuivre réduit ($0^m,15$) puis une petite colonne d'oxyde de cuivre ($0^m,07$).

VIII. — Entre cette dernière colonne et le bouchon, mettre un petit tampon, non serré, d'amiante calciné.

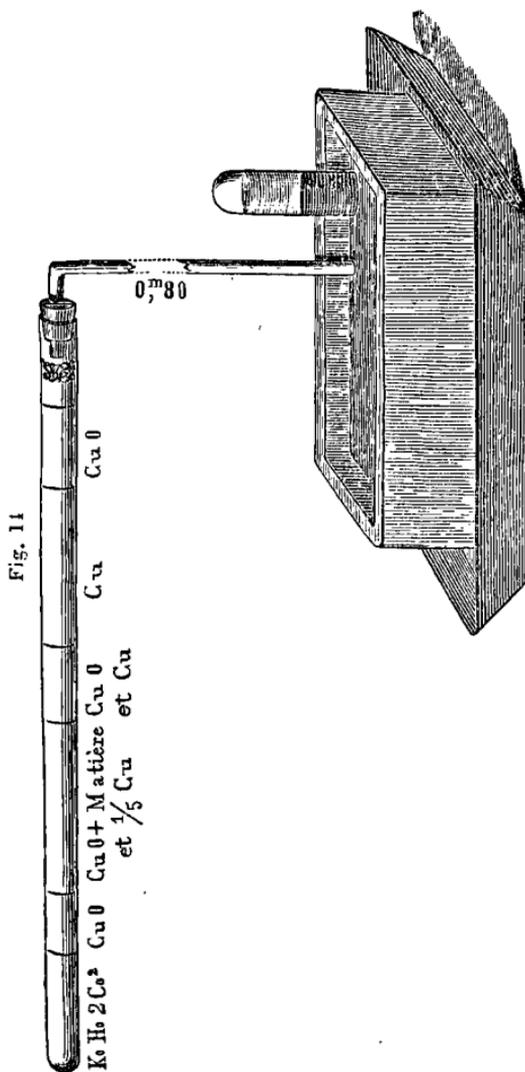
IX. — Entourer le tube d'un clinquant qui ne doit pas recouvrir la portion où se trouve le bicarbonate de potasse. Le tube est frappé légèrement sur une table pour permettre aux gaz de se dégager plus librement.

X. — Le tube ainsi disposé est placé sur une grille à gaz légèrement inclinée, puis bouché avec un bouchon de caoutchouc dans lequel passe un tube courbé de $0^m,80$ qui se rend dans une petite cuve à mercure placée dans une cuvette en tôle.

XI. — Disposer sur la cuve une éprouvette pleine de mercure dans laquelle on fait passer 40 centimètres cubes environ de solution concentrée de potasse.

XII. — Commencer par chauffer la moitié environ de la colonne de bicarbonate de potasse pour chasser l'air du tube. On constate, avec un petit tube plein de potasse retourné sur la cuve, que le gaz qui se dégage est de l'acide carbonique pur. Si le tube est bien purgé d'air on dispose l'éprouvette sur le tube de dégagement.

XIII. — Chauffer la partie antérieure du tube et



marcher de proche en proche en se réglant sur le dégagement du gaz. On arrive ainsi jusqu'au bicarbonate de potasse non décomposé qu'on chauffe pour balayer l'azote qui peut rester.

(Il est prudent d'entretenir un faible dégagement d'acide carbonique jusqu'à ce qu'on atteigne le mélange de matière et d'oxyde pour éviter une succion d'air par le bouchon).

On agite de temps en temps la cloche sur le mercure pour bien absorber tout l'acide carbonique.

XIV. — Le dégagement gazeux étant terminé on porte l'éprouvette dans une grande terrine pleine d'eau. La potasse se diffuse. Puis on transvase le gaz dans une cloche graduée. Cette cloche est portée sur la cuve à eau de Bunsen. On lit le volume du gaz ainsi que la température de l'air, de l'eau et la pression barométrique. (Il faut que la température de l'eau égale la température de l'air à un $\frac{1}{2}$ degré près).

XV. — Le gaz azote ainsi mesuré est rarement pur. Malgré la longue colonne de cuivre réduit il renferme souvent du bioxyde d'azote qu'il est nécessaire de doser (1 vol. AzO^2 contient $\frac{1}{2}$ vol. Az).

La cloche graduée est portée sur la cuve à mercure puis inclinée avec soin pour expulser la majeure partie de l'eau. On introduit, à l'aide d'un tube bouché qu'on retourne sous la cloche,

une solution saturée de sulfate de fer (Dumas) et on agite. Si le gaz renferme du bioxyde d'azote, la solution brunit. On laisse en contact pendant une heure.

XVI. — Transporter alors la cloche sur la cuve à eau de Bunsen. Le mercure s'écoule ; on lit de nouveau le volume du gaz ainsi que la température et la pression.

46. Calcul de l'analyse.

Table de Régnault. — On a lu sur le tube gradué le volume d'azote humide ainsi que la température et la pression. Il s'agit de déterminer le poids P d'azote. On sait que 1 centimètre cube d'azote pèse $0^{\text{gr}},001256$ à la température de 0° et pression $0^{\text{m}},760$.

Soient :

V , volume d'azote observé ;

t , température ;

H , hauteur barométrique ;

f , tension de la vapeur d'eau.

$$P = V \times 0,001256 \times \frac{1}{1 + 0,00367 t} + \frac{H - f}{0,760}.$$

La proportion centésimale d'azote pour un poids p de matière est $\frac{P \times 100}{p}$.

Fig 15

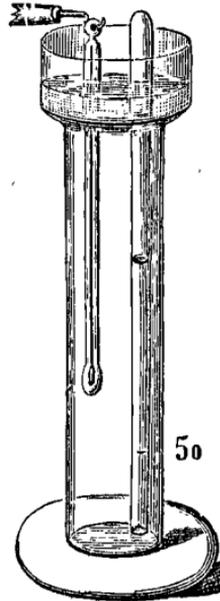


Table des tensions de la vapeur d'eau exprimée en millimètres de mercure d'après Regnault.

Température	Tension
12°	10,5
13°	11,2
14°	11,9
15°	12,7
16°	13,5
17°	14,5
18°	15,3
19°	16,3
20°	17,4
21°	18,5
22°	19,7
23°	20,9
24°	22,2
25°	23,6

47. Exemple d'analyse. *Dosage de l'azote total dans un guano riche du Pérou.* — Ce guano renferme de l'azote sous les trois états.

Matière : 1 gramme ; gaz obtenu mesuré sur l'eau : 120 centimètres cubes ; température : 12° ; baromètre : 0^m,775.

Réduction à la pression de 0^m,760.

Pression barométrique observée . . .	0 ^m ,775
Tension de la vapeur d'eau à 12°. . .	0 ^m ,0105
Pression	0 ^m ,7645

$$\frac{120 \times 0,7645}{0,760} = 120^{\text{cm}^3},7, \text{ gaz à pression } 0^{\text{m}},760.$$

Réduction à la température de 0°. Coefficient de dilatation $0,00367 \times 12 = 0,04404$

$$1,04404 : 1 = 120,7 : x$$

$$x = 115^{\text{cm}^3},6 \text{ gaz à } 0^\circ \text{ et pression } 0^{\text{cm}^3},760.$$

Après le traitement par la solution de sulfate de fer :

Gaz mesuré sur l'eau : 118^{cm^3} ; température : 12° ; baromètre $0^{\text{m}},770$.

Réduction à pression $0^{\text{m}},760$ et température 0° .

Pression barométrique observée .	$0^{\text{m}},7700$
Tension de la vapeur d'eau à 12° .	$0^{\text{m}},0105$
Pression.	<u>$0^{\text{m}},7595$</u>

$$0,760 : 0,7595 = 118 : x \quad x = 117,9$$

$$1,04404 : 1 = 117,9 : x \quad x = 112^{\text{cm}^3},9$$

à température 0° et pression $0^{\text{cm}^3},760$.

Avant le traitement par le sulfate de fer, gaz.	$115^{\text{cm}^3},6$
Après //	<u>$112,9$</u>
Gaz bioxyde d'azote disparu.	$2,7$
La moitié = azote	$1,35$
Gaz obtenu après le traitement par le sulfate de fer	<u>$112,9$</u>
	$114^{\text{cm}^3},25$

1 centimètre cube de gaz azote à 0° et pression $0^{\text{cm}^3},760$ pèse $0^{\text{gr}},001256$.

Dans 1 gramme de guano : Azote $0^{\text{gr}},1435$.

Résultat obtenu. Dans 100 de guano :

Azote total 14,35

48. Procédé de M. Houzeau (1885). — On sait que le dosage de l'azote par la chaux sodée n'est pas applicable aux engrais renfermant des nitrates.

M. Guyard (1882) a proposé l'emploi de l'acétate de soude pour la transformation de l'azote nitrique en azote ammoniacal. Plus tard, M. Ruffle a indiqué, dans le même but, un mélange d'hyposulfite de soude de charbon et de soufre.

En combinant ces deux perfectionnements, M. Houzeau a donné une méthode rapide et exacte de dosage de l'azote total dans les engrais qui le contiennent à la fois sous les trois états.

49. Réactifs. — a) *Chaux sodée* (15).
b) *Mélange salin.* — On fait fondre au bain-marie dans une capsule de porcelaine :

Hyposulfite de soude . . .	50 grammes
Acétate de soude	50 //
Soude à l'alcool.	1 //

Le mélange liquéfié est broyé après refroidissement et enfermé dans des flacons bien bouchés.

50. Mode opératoire. — 1. On introduit au fond du tube à combustion 2 centimètres cubes

environ de mélange salin en poudre additionné de son poids de chaux sodée grossière (pour le balayage), puis par-dessus une colonne de quelques centimètres de la même chaux sodée.

II. — La matière à analyser ($0^{\text{gr}},50$) réduite en poudre fine, est mélangée intimement avec 10 grammes environ du mélange salin, après quoi on la mélange non moins intimement avec 10 grammes de chaux sodée en poudre fine. Le tout est introduit dans le tube à combustion qu'on remplit ensuite, comme d'ordinaire, par de la chaux sodée et une petite colonne de verre pilé.

III. — On recouvre le tube d'un clinquant et on relie le tube au condensateur de Will contenant de l'eau distillée colorée par quelques gouttes de tournesol.

IV. — (Le mélange salin dégageant beaucoup de vapeur d'eau, il faut chauffer le tube avec précaution pour éviter l'absorption).

On neutralise l'ammoniaque au fur et à mesure de sa production en versant l'acide titré avec une burette de Mohr.

L'acide titré est préparé de façon que 1 centimètre cube représente $0^{\text{gr}},01$ d'azote.

CHAPITRE IV

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

51. Dosage de l'acide phosphorique. — Les agronomes considèrent avec raison l'acide phosphorique comme l'élément minéral le plus important au point de vue de la production agricole. Le chimiste est appelé à doser journellement cet élément dans les phosphates et les superphosphates.

Pendant longtemps on a déterminé le titre en acide phosphorique du noir animal, du guano et des phosphates naturels (coprolithes) en précipitant la solution chlorhydrique par l'ammoniaque. Ce procédé dit « commercial » est entaché d'erreur ; d'abord, le précipité qu'on considère comme du phosphate de chaux, ne répond pas toujours à la formule $3\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$; de plus, ces produits étant souvent chargés d'oxyde de fer et d'alumine, on obtenait un précipité mixte qui contenait souvent plus d'alumine et d'oxyde de

fer que de phosphate de chaux. Il est évident que l'emploi de ce procédé défectueux favorisait la fraude des phosphates avec des matières terreuses.

Le procédé à l'ammoniaque a été remplacé par la méthode de Berzélius qui consistait à séparer préalablement, de la solution chlorhydrique, la chaux par l'acide sulfurique et l'alcool. La liqueur acide débarrassée de l'alcool par l'évaporation, était additionnée d'ammoniaque, d'acide tartrique et d'un sel de magnésie. L'acide tartrique maintenant le fer et l'alumine en dissolution, l'acide phosphorique se précipitait à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce *modus operandi* un peu long accusait une teneur en acide phosphorique trop élevée, du tartrate ammoniaco-magnésien peu soluble dans ce milieu ammoniacal se précipitant avec le phosphate ammoniaco-magnésien.

Warrington a apporté à ce procédé une modification des plus importantes en substituant l'acide citrique à l'acide tartrique; néanmoins, il recommandait la séparation préalable de la chaux.

Brassier (1866) a observé que dans la solution citro-ammoniacale, la séparation de la chaux était inutile et que le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien était pur de chaux, d'oxyde de fer et d'alumine.

Enfin M. Joulie (1872) a complété ces études en donnant la préparation des différents réactifs ainsi que le procédé d'analyse des phosphates (méthode citro-uranique) et des superphosphates (essai par le citrate d'ammoniaque), que nous allons décrire.

RÉACTIFS

52. Solution citro-ammoniacale. — Dans un grand verre à pied on met :

Acide citrique pur pulvérisé grossièrement 400 grammes

et on ajoute :

Ammoniaque à 22° 500 centimètres cubes

On agite avec précaution. La masse s'échauffe et la dissolution s'opère rapidement. On décante la solution refroidie dans une carafe jaugée de 1 litre et on complète le volume avec de l'ammoniaque. La solution doit être fortement alcalinée.

53. Solution citro-magnésienne.

Acide citrique pulvérisé pur 400 grammes
Carbonate de magnésie pur 20 //
Eau distillée 200 centimètres cubes

Lorsque le carbonate de magnésie est complé-

tement dissous, on ajoute 400 centimètres cubes d'ammoniaque liquide à 22°. Le liquide s'échauffe et l'acide achève de se dissoudre. La solution refroidie est versée dans une carafe jaugée et on parfait le volume d'un litre avec de l'eau distillée.

54. Solution de chlorure de magnésium.

— On met dans une carafe jaugée d'un litre :

Chlorure de magnésium pur cristallisé. 142^{gr},53

et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait.

10 centimètres cubes de cette solution précipitent 0^{gr},500 d'acide phosphorique.

55. Liqueurs titrées. — a). *Solution titrée de chlorure de magnésium.* — On introduit dans une carafe jaugée d'un litre 23^{gr},50 de carbonate de magnésie pur et sec ; on y ajoute environ 100 centimètres cubes d'eau, puis de l'acide chlorhydrique pur jusqu'à dissolution complète du carbonate de magnésie. La dissolution reste acide. On remplit le litre d'eau distillée et on filtre s'il y a lieu. Cette solution est telle que 1 centimètre cube précipite 0^{gr},020 d'acide phosphorique.

b) *Solution acide d'acétate de soude.* — On prend :

Acétate de soude cristallisé pur. 100 grammes
Acide acétique cristallisable . 50 centimètres cubes

On ajoute de l'eau distillée pour dissoudre et faire 1 litre de dissolution.

c) *Solution d'acide phosphorique titrée normale.* — Pour préparer cette solution, M. Joulie a donné la préférence au phosphate acide d'ammoniaque AzH^4O , 2HO , PhO^5 , sel qui cristallise en beaux cristaux ne contenant pas d'eau de cristallisation.

On prend 3^{sr},23g de phosphate d'ammoniaque pur qu'on incorpore à eau distillée, 1 litre.

$$\begin{aligned} 20 \text{ centimètres cubes de cette solution} &= \\ &= 40 \text{ milligrammes, PhO}^5. \end{aligned}$$

d) *Solution d'urane.* — Dans une carafe jaugée de 1 litre, on met :

Nitrate d'urane cristallisé . 40 grammes

On ajoute 6 à 700 centimètres cubes d'eau distillée, puis de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'agitation laisse persister un trouble sensible. On redissout le léger précipité dans de l'acide acétique puis on complète à 1000 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

On laisse reposer la liqueur pendant plusieurs jours ; il se précipite souvent une petite quantité de phosphate d'urane qu'on sépare par filtration.

La solution d'urane, ainsi préparée, contient du nitrate d'urane neutre, un peu de nitrate

d'ammoniaque, une très petite quantité d'acétate d'urane et d'acétate d'ammoniaque. M. Joulie fait observer que sa sensibilité est d'autant plus grande que les acétates y sont en quantité plus faible. Il faut donc bien se garder de la préparer avec de l'acétate d'urane, ainsi que quelques auteurs l'ont conseillé.

e) *Solution de cyanoferrure de potassium.* — Les sels solubles d'urane donnent, avec le cyanoferrure de potassium ou prussiate jaune de potasse, un précipité rouge brun caractéristique.

Cette réaction est d'une grande sensibilité et permet de reconnaître la présence de l'urane dans les liqueurs d'épreuve aussitôt qu'il y est en excès. On prépare pour cet usage une solution de cyanoferrure au $\frac{1}{10}$ sur une assiette graissée légèrement avec du suif, on en dépose des gouttes de 4 à 5 millimètres de diamètre.

Chacune de ces gouttes sert ensuite à faire un essai. Pour cela on y apporte, au moyen de la baguette de verre, une goutte de la liqueur à essayer. Si, en relevant la baguette, on aperçoit dans la goutte de cyanoferrure un commencement de coloration rougeâtre, c'est la preuve que l'urane est en excès. Le phosphate d'urane précipité et insoluble est sans action sur le cyanoferrure.

MODE OPÉRATOIRE

56. Dosage par pesée. — I. — Dans une fiole à fond plat à bec, on introduit 1 gramme de phosphate pulvérisé, auquel on ajoute : acide chlorhydrique (à 17°B) 25 centimètres cubes (1). On chauffe lentement jusqu'à l'ébullition.

La dissolution terminée on sépare le résidu insoluble par filtration, on lave le filtre avec de l'eau distillée chaude.

II. — On ajoute à la liqueur acide filtrée occupant un volume de 300 centimètres cubes environ :

Solution citro-ammoniacale	25 centimètres cubes	
Ammoniaque	25	''
Solution de chlorure de magnésium (54)	10	''

Après l'addition du citrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, la liqueur doit être claire; s'il y avait un léger trouble, on le ferait disparaître en ajoutant encore quelques centimètres cubes de citrate d'ammoniaque.

On agite le mélange avec une baguette de

(1) Cet acide non fumant est suffisamment concentré et pur pour la plupart des opérations du laboratoire. On le prépare facilement en distillant l'acide jaune du commerce.

verre en évitant de rayer le vase, ce qui provoquerait une adhérence du précipité.

On laisse reposer, autant que possible, du jour au lendemain.

III. — Le précipité est recueilli sur un filtre Berzélius et lavé avec de l'eau ammoniacale au tiers jusqu'à ce qu'une goutte d'eau de lavage évaporée sur le couteau de platine ne laisse aucun résidu. (La liqueur séparée du précipité doit être franchement alcaline et renfermer un excès de réactif magnésien, c'est-à-dire précipiter par le phosphate de soude).

IV. — On dessèche le précipité. Le précipité est ensuite séparé du filtre à l'aide du couteau de platine et mis sur une feuille de papier glacé bleu. Le filtre est plié puis incinéré dans un creuset de platine préalablement taré. Aux cendres du filtre on ajoute le précipité; on recouvre le creuset de son couvercle et on chauffe progressivement jusqu'au rouge.

Le phosphate ammoniaco-magnésien AzH^4O . $2MgO$, PhO^3 , $12Aq$ en se transformant en pyrophosphate de magnésie $2MgO$, PhO^5 devient incandescent.

Le pyrophosphate de magnésie renferme :

Acide phosphorique	63,96
Magnésie	36,04
	<hr/>
	100,00

Le phosphate tribasique de chaux renferme :

Acide phosphorique	45,81
Chaux	54,19
	<hr/>
	100,00

Pour obtenir le poids de l'acide phosphorique on multiplie le poids du pyrophosphate par 0,6396. On calcule l'équivalent en phosphate tribasique de chaux en multipliant le chiffre trouvé pour l'acide phosphorique par 2,18.

57. Exemple d'analyse. — Phosphorite de Saint-Antonin (Tarn-et-Garonne), Oxfordien du Quercy.

Dissous matière : 1 gramme

	Phosphorite rougeâtre	Phosphorite blanche
Creuset avant	58r,000	58r,000
" après	4, 607	4, 422
	<hr/>	<hr/>
Pyrophosphate et cendres du filtre	08r,393	08r,578
Cendres du filtre	0, 003	0, 003
	<hr/>	<hr/>
Pyrophosphate	08r,390	08r,575

$$0,390 \times 0,6396 = 0,2494$$

$$0,575 \times 0,6396 = 0,3677.$$

Dans 100 :

	Acide phosphorique	Phosphate tribasique de chaux. correspondant à
Phosphorite rougeâtre (ferrugineuse). . .	24,94	54,37
Phosphorite blanche (calcaire)	36,77	80,15

58. Dosage par liqueur titrée (procédé Joulie). a) *Détermination du titre de la solution d'urane.* — On fait d'abord un essai à blanc pour connaître la *correction*. Dans un verre de Bohême cylindrique de 150 centimètres cubes environ de capacité et marqué d'un trait de diamant au volume de 75 centimètres cubes, on laisse tomber 5 centimètres cubes de solution d'acétate de soude, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait 75 centimètres cubes et on place le verre sur une plaque de clinquant chauffée au gaz pour porter le liquide à l'ébullition. On retire alors du feu ; on parfait le volume de 75 centimètres cubes avec un peu d'eau distillée chaude et on fait tomber dans le verre 1 ou 2 gouttes de la solution d'urane au moyen d'une burette graduée qui en a été préalablement remplie jusqu'au zéro. Après chaque goutte de solution d'urane, on agite et on essaie le liquide sur une goutte de cyanoserrure. Il faut généralement 4 à 6 gouttes pour obtenir la coloration caractéristique, soit $\frac{2}{10}$ à $\frac{3}{10}$ de centimètre cube. On s'arrête aussitôt qu'on voit la teinte rougeâtre. Le chiffre donné par la lecture de la burette indique la *correction*, c'est-à-dire le volume qui doit être retranché de tous les essais.

Pour obtenir maintenant le titre de la liqueur on introduit dans un verre de Bohême, jaugé comme le précédent, 20 centimètres cubes de

solution normale d'acide phosphorique et 5 centimètres cubes d'acétate de soude. On porte à l'ébullition et on verse d'un trait 5 à 6 centimètres cubes de solution d'urane. On essaie sur une goutte de cyanoferrure et on continue de verser la solution par un demi-centimètre cube en essayant chaque fois jusqu'à ce que l'on obtienne la réaction caractéristique. On remplit alors le verre d'eau distillée bouillante jusqu'au trait de jauge et on essaie de nouveau. On constate alors que la coloration ne se produit plus. On la ramène en ajoutant encore de la solution d'urane goutte à goutte et en essayant chaque fois.

On inscrit le nombre de divisions de la burette et on calcule le titre de la liqueur.

Supposons que l'essai ait donné .	8 ^{cc} ,6
On retranche la correction. . . .	0, 2
	<hr style="width: 100px; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
Différence.	8 ^{cc} ,4

Liqueur d'urane ayant précipité exactement 40 milligrammes d'acide phosphorique.

Le rapport $\frac{40}{8,4} = 4^{\text{mg}},76$ ou le titre de la liqueur, c'est-à-dire la quantité d'acide phosphorique qui précipite 1 centimètre cube de la solution d'urane.

On vérifie le chiffre en effectuant un second titrage sur 40 de solution normale d'acide phosphorique.

b) *Essai d'un phosphate.* — On prend : phosphate 5 grammes qui sont dissous dans acide nitrique et eau pour faire 100 litres.

Prélevé solution $10^{\text{cm}^3} = 0^{\text{gr}},50$ de matière.

Versé solution d'Urane	$16^{\text{cm}^3},4$
Correction	$0,2$
	<hr/>
Différence	$16^{\text{cm}^3},2$

Dans $0^{\text{gr}},50$ matière : acide phosphorique
 $4^{\text{mgr}},76 \times 16^{\text{cm}^3},2 = 77^{\text{mgr}},112$ dans 100 de matière : acide phosphorique 15,42.

59. Traitement des résidus d'urane. —

Après chaque titrage, on vide dans un grand flacon de 5 à 6 litres le précipité de phosphate d'urane obtenu. Lorsque le flacon est au quart rempli de précipité, on lave à grande eau par décantation, puis on vide la boue jaune-clair qu'il contient dans une capsule de porcelaine, et on ajoute de la lessive de soude à 36°, en agitant jusqu'à ce que le précipité soit devenu d'un beau jaune foncé et que la liqueur soit fortement alcaline. On chauffe à une température voisine de l'ébullition et on laisse digérer à cette température pendant une douzaine d'heures, en remplaçant, s'il y a lieu, l'eau qui s'évapore pour ne pas laisser la matière devenir épaisse.

La masse est ensuite revidée dans le flacon et lavée de nouveau par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de phos-

phate de soude. On laisse alors le précipité se bien rassembler, on décante l'eau claire aussi complètement que possible et on la remplace par de l'acide acétique en léger excès.

La soude a transformé la plus grande partie du phosphate d'urane en oxyde et l'acide acétique dissout l'oxyde et laisse le phosphate d'urane qui a résisté à l'action de la soude. L'acétate d'urane étant peu soluble, il est nécessaire d'ajouter de l'eau et de laver le phosphate d'urane restant jusqu'à ce qu'on ne voie plus de petits cristaux jaunes d'acétate d'urane au fond du flacon.

La dissolution acétique d'urane et les eaux de lavage sont réunies dans un grand flacon où on les précipite par un léger excès d'ammoniaque exempt de carbonate. Il se forme un beau précipité jaune d'uranate, qui se dépose rapidement et qu'on lave par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus alcaline.

Si l'ammoniaque contenait du carbonate d'ammoniaque (1), il se formerait une quantité correspondante de carbonate d'urane qui est soluble et qui serait, par conséquent, perdu.

Lorsque le précipité est bien lavé, on le laisse

(1) L'ammoniaque du commerce est rarement carbonatée. Si elle renferme du carbonate, elle se trouble avec l'eau de chaux. On la purifie en la faisant séjourner sur de la chaux éteinte.

se rassembler pendant 24 heures, on décante, aussi complètement que possible, l'eau qui le surnage, puis on ajoute de l'acide nitrique par petites quantités à la fois, jusqu'à ce que la liqueur devienne complètement claire. On la vide dans une capsule, on l'évapore au bain-marie, et on la laisse cristalliser. Le nitrate d'urane se trouve ainsi régénéré.

L'eau-mère qui baigne les cristaux peut être évaporée à nouveau, ou conservée pour être réunie à la solution de nitrate d'urane provenant d'une opération suivante.

Le plus ordinairement, on peut se dispenser de faire cristalliser. On redissout l'oxyde d'urane dans l'acide nitrique en ayant soin de laisser la solution très légèrement trouble pour ne pas y introduire un excès d'acide nitrique, on filtre, on ajoute ensuite quelques gouttes d'ammoniaque pour reprécipiter un peu d'oxyde d'urane qu'on redissout par un peu d'acide acétique. On obtient ainsi une solution d'urane immédiatement propre aux opérations du dosage de l'acide phosphorique.

La dilution de la liqueur doit être telle que 1 cm^3 solution d'urane = 5 milligrammes environ d'acide phosphorique. L'essai avec la solution normale de phosphate d'ammoniaque donne le titre exact.

CHAPITRE V

—

DOSAGE DE LA POTASSE

60. — La potasse joue un rôle essentiel dans la nutrition de la plante ; on la trouve en effet en proportion considérable dans la cendre de presque tous les végétaux.

D'après un mémoire récent de M. Joulie sur la composition et les exigences des céréales, l'épuisement annuel de la potasse que fait subir la récolte à un hectare de terre se traduit par les chiffres suivants :

Blé d'hiver.	52 ^{kg} ,89
Blé de printemps	57, 74
Seigle.	47, 94
Avoine	76, 26

Les légumineuses et les plantes cultivées pour leurs racines ou leurs tubercules enlèvent au sol des proportions encore plus élevées de potasse.

Le sol arable renferme de la potasse, mais,

suisant M. P. de Gasparin, la quantité d'alcali végétal assimilable est très variable suivant les terrains. Pour maintenir la fertilité du sol et obtenir des récoltes rémunératrices, il faut donner au sol de la potasse sous la forme de sels.

Les engrais potassiques les plus employés sont le chlorure de potassium, le nitrate de potasse ou salpêtre, qui apporte de l'azote nitrique et de la potasse, le sulfate de potasse et les sels de Stassfurt (kaïnite, karnallite). Tous les sels sont vendus d'après leur titre en potasse (KO).

La potasse est presque toujours dosée à l'état de chloro-platinate (chlorure double de platine et de potassium). Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et insoluble dans l'alcool. Ce dosage n'est exact qu'autant que la potasse est à l'état de chlorure et exempte de toute matière fixe autre que le composé potassique.

S'il y a des sels ammoniacaux, on s'en débarrasse facilement en chauffant le produit au rouge sombre.

Lorsqu'on a affaire à du nitrate de potasse, la transformation en chlorure s'opère soit en traitant et évaporant plusieurs fois le sel avec de l'acide chlorhydrique, soit en le calcinant dans un creuset de platine avec du chlorure d'ammonium pur.

Si la potasse est combinée à l'acide sulfurique ou à l'acide phosphorique, on élimine ces acides par le traitement barytique (voir *Analyse des engrais chimiques*).

61. Réactifs. *Acide chlorhydrique pur.* — Cet acide, soumis à l'évaporation, ne doit pas laisser de résidu. Dilué avec de l'eau, il ne doit pas précipiter par le chlorure de baryum.

Carbonate d'ammoniaque. — Ce sel, calciné dans un creuset de platine, se volatilise complètement. La solution ne doit renfermer ni chlore ni acide sulfurique.

On se sert d'une dissolution saturée obtenue en broyant le sel avec de l'eau distillée dans un mortier de porcelaine.

Ce réactif est ajouté pour précipiter les bases terreuses (baryte, chaux, restées en solution). Il transforme en même temps les alcalis, potasse et soude, en carbonates. La solution alcaline filtrée, saturée par l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et calcinée pour volatiliser les sels ammoniacaux, donne un résidu de chlorure.

Eau de baryte. — Ce réactif précipite les oxydes terreux et les oxydes métalliques, ainsi que les acides carbonique, sulfurique, phosphorique, etc.

Il est nécessaire d'avoir au laboratoire une réserve d'eau de baryte. Dans un flacon de 3 litres contenant de l'eau distillée, on met de l'hy-

drate de baryte cristallisée en excès afin d'avoir toujours une eau saturée.

Pour essayer l'eau de baryte, on précipite la baryte par l'acide sulfurique pur et on filtre. Le liquide filtré, additionné d'alcool, doit rester parfaitement limpide et n'abandonner aucun résidu fixe lorsqu'on l'évapore dans un creuset de platine.

Bichlorure de platine. — La solution doit être titrée assez exactement, c'est-à-dire correspondre à un poids connu de chlorure de potassium, afin d'être sûr d'ajouter un volume suffisant de réactifs pour transformer les alcalis en chloroplatinate.

On prend : mousse de platine, 20 grammes, qui sont traités dans une capsule de porcelaine d'un demi-litre par un mélange de 1 partie d'acide azotique à 36° et 6 parties d'acide chlorhydrique.

On couvre la capsule avec une plaque de verre pour retenir les projections, puis on chauffe avec précaution. Lorsque la dissolution est complète, on porte la capsule sur un bain-marie pour l'évaporation à sec ; le résidu est repris deux ou trois fois par l'acide chlorhydrique. Le bichlorure sec ainsi préparé est bien cristallisé ; on le dissout dans 150 centimètres cubes d'eau distillée. La solution jaune orangé est conservée dans un flacon fermé par un bou-

chon dans lequel passe une pipette graduée de 10 centimètres cubes divisée en dixièmes de centimètres cubes.

10^{cm}³ de cette solution = 2^{gr},273 de bichlorure de platine et précipitent : chlorure de potassium, 1 gramme.

Composition du chloro-platinate de potasse :

PtCl ²	69,45
KCl	30,55
	100,00

K KO

100 chloroplatinate = 16,02 = 19,29.

62. Exemple d'analyse. *Essai d'un chlorure de potassium.*

I. — Vérifier d'abord que le chlorure ne renferme pas de sels ammoniacaux. Chauffé dans un tube bouché avec de la chaux sodée fine, il ne doit dégager aucune vapeur ammoniacale, c'est-à-dire bleuissant le papier rouge de tournesol et donnant des fumées avec une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique.

(Lorsque le chlorure est mélangé de sels ammoniacaux, on le chauffe au rouge sombre pour opérer le départ de l'ammoniaque. Si on éle-
vait la température jusqu'au rouge vif, le chlorure de potassium commencerait à se volatiliser).

II. — Dissoudre chlorure 10 grammes dans

cau 200 centimètres cubes (ce chlorure est exempt d'ammoniaque).

III. — Prêlever dissolution 10 centimètres cubes (ou 0^{sr},5 de sel) qui sont reçus dans une capsule de porcelaine et additionnés de 5 centimètres cubes de bichlorure de platine. Évaporèr au bain-marie, chauffé entre 80 et 90°, presque à sec. (Il faut mettre une quantité de bichlorure de platine un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour transformer les chlorures en chloroplatinates).

IV. — Délayer le résidu pâteux dans de l'alcool à 84° additionné de $\frac{1}{5}$ d'éther. Le mélange est décanté avec la liqueur de lavage dans un petit verre de Bohême préalablement taré. Pour entraîner l'excès de chlorure de platine et le chloroplatinate de soude, on lave par décantation, jusqu'à ce que l'alcool éthéré ne se colore plus. Le verre est mis à dessécher à 100°, jusqu'à plus de perte de poids.

On a trouvé :

Verre et chloroplatinate.	21 ^{sr} ,389
Verre	19, 925
	<hr/>
Chloroplatinate	1 ^{sr} ,464

$1,464 \times 0,1929 = 0,2824$ potasse pour 0^{sr}5 de sel analysé, soit 56,48 de potasse pour cent.

Ce poids de potasse correspond à 89,40 de chlorure pur pour cent du chlorure soumis à l'analyse.

63. Traitement des résidus de platine. — On a soin de mettre de côté les précipités de chloroplatinate ainsi que les liqueurs de lavage.

Le chloroplatinate est chauffé au rouge dans un creuset de terre. Le résidu constitué par un mélange de platine et de chlorure de potassium est lavé à l'eau bouillante jusqu'à épuisement du chlorure constaté avec le nitrate d'argent. Le platine régénéré est séché puis transformé en bichlorure par l'eau régale.

Les liqueurs jaunes de lavage, saturées par la potasse, laissent précipiter du chloroplatinate qui est recueilli et traité comme ci-dessus. L'alcool étheré décanté est distillé sur de la chaux vive en poudre.

CHAPITRE VI

EXAMEN ET ANALYSE DES DIFFÉRENTS ENGRAIS

Après avoir exposé les méthodes générales de dosage des éléments fertilisants nous aborderons l'étude des principaux engrais en précisant le procédé d'analyse qu'il convient d'employer pour chacun d'eux.

64. Prise des échantillons. Pulvérisation.

— Le prélèvement de l'échantillon étant le point de départ de l'analyse, cette opération doit être faite avec le plus grand soin. Il faut que l'échantillon représente bien la qualité de la marchandise vendue. Les engrais pulvérulents bien fabriqués sont homogènes ; on les expédie en sacs ou en barriques. D'après M. Joulie, on opère comme suit :

On procède à l'échantillonnage à l'aide d'une sonde de 20 à 30 millimètres de diamètre et assez longue pour atteindre le centre du sac ou de la barrique. Chaque emballage est sondé par les deux bouts. Pour avoir un échantillon moyen, il

est nécessaire de sonder un nombre de sacs ou de fûts assez considérable pour qu'il représente au moins un dixième de la partie à échantillonner.

Les différentes prises sont réunies sur une feuille de papier et brassées convenablement pour avoir un mélange intime. On remplit ensuite plusieurs flacons qui sont bouchés au liège, étiquetés, puis scellés par le vendeur et l'acheteur. Pour tous les engrais industriels un échantillon de 250 grammes suffit. Lorsque les engrais ne sont pas homogènes comme le guano, la poudre, certains phospho-guanos et engrais organiques, on vide plusieurs sacs ou barriques représentant le $\frac{1}{10}$ ou le $\frac{1}{100}$ de la livraison. On divise au marteau les gros fragments et on passe le tout à la claie. La masse ainsi obtenue, bien brassée, doit présenter une certaine homogénéité. On la divise en quatre parties sensiblement égales. Deux parties sont réservées et divisées de nouveau, après mélange, en quatre parties. En opérant plusieurs fois de la sorte, on arrive à un échantillon final réduit à un kilogramme environ qu'on divise en plusieurs flacons.

Quelquefois on a des matières pâteuses ou très humides à analyser. On en prend un poids déterminé qui est séché dans une étuve, puis pulvérisé et conservé en flacon. On sait, par les pesées de la matière avant et après dessiccation, à combien de matière telle quelle, ou normale, corres-

pondent 100 parties de matière sèche. L'analyse doit être rapportée à l'état normal.

Si l'échantillon à analyser est liquide et chargé de matières organiques comme des eaux-vannes, on rend la matière homogène par l'agitation puis on prélève un certain poids ou un certain volume qu'on empâte avec une quantité pesée de sable de Fontainebleau, de silice sèche ou d'alumine (obtenu par la calcination de l'alun ammoniacal). L'analyse est rapportée par le calcul à 100 en poids ou en volume, de matière telle quelle. Pour la pulvérisation, on emploie, suivant la dureté des matières, un mortier en porcelaine en fonte ou bien le moulin d'Anduze. La matière broyée, réservée pour l'analyse, doit être passée *complètement* au tamis et bien mélangée avant la mise en flacon. On passe le produit du broyage au tamis métallique n° 100 ou 110 pour avoir une *poudre fine*.

ENGRAIS AZOTÉS ORGANIQUES

65. Fumier de ferme. Composition. — Le fumier est un engrais mixte, de nature végétominérale, formé des déjections du bétail mêlées à la paille qui lui sert de litière. On conçoit que sa composition est variable et dépend surtout de la qualité des aliments donnés au bétail, de la nature de la litière et enfin des soins apportés à sa conservation.

Suivant la juste expression de M. Joulie le fumier n'est lui-même que le reflet du sol. Si la terre est complète, c'est-à-dire suffisamment pourvue en azote assimilable, acide phosphorique, potasse et chaux, pour satisfaire aux exigences de la récolte, le fumier de la ferme, étant bien traité, suffira pour entretenir la fertilité primitive.

Si la terre est incomplète, comme le sol de Bretagne, par exemple, qui est pauvre en chaux et en acide phosphorique, le fumier manquera de ces deux éléments et il faudra suppléer à sa pauvreté par un apport d'engrais.

Le fumier a une réaction alcaline due à la présence du bicarbonate de potasse et du carbonate d'ammoniaque.

Voici la composition centésimale en principes fertilisants de quelques fumiers :

Nature du fumier	Eau	Azote	Acide phosphorique	Potasse	Auteurs
Fumier frais	75,50	0,39	0,18	0,45	Wolff
// consommé	75,00	0,50	0,26	0,53	//
// très consommé	79,00	0,58	0,30	0,50	//
// Rothamsted	76,00	0,64	0,23	0,32	Vœlcker
// de Tomblaine	73,00	0,32	0,36	0,82	Grandeau
// de Pechelbronn	79,30	0,41	0,20	//	Boussingault
// du Liebfrauenberg	82,98	0,35	0,25	//	//
// de Grignon	70,50	0,72	0,61	//	//

En chiffres ronds, on admet que 1 000 kilogrammes de fumier de ferme à l'état frais renferment en moyenne :

Azote	4 kilogrammes
Acide phosphorique	2 kilogrammes
Potasse.	4 kilogrammes

Le tas de fumier maintenu dans un bon état de tassement et d'humidité doit reposer sur une fosse étanche et sous un abri qui le garantisse de la pluie et des rayons du soleil (1).

Dans le fumier, l'azote se trouve sous les deux états : organique et ammoniacal. M. Reiset, qui a découvert la production du formène dans la décomposition du fumier (1856), a constaté des pertes d'azote à l'état libre ; M. Dehérain les a observées également ainsi que M. Hébert. Dans une étude récente sur les fermentations du fumier, MM. Schlœsing ont trouvé que pendant la fermentation forménique du fumier d'étable, à la température de 52°, il ne s'est pas produit d'azote gazeux provenant de la décomposition des combinaisons azotées.

Si les causes qui provoquent l'élimination

(1) Au xv^e siècle, Bernard Palissy disait qu'il fallait mettre le fumier dans une fosse pavée, ne pas le laisser à la merci des pluies qui entraînent certaines parties de sels, etc. Œuvres de Bernard Palissy, *Recepte vériditable*. Paris, 1844.

d'azote élémentaire ne sont pas encore parfaitement connues, on sait toutefois que le fumier perd de l'azote à l'état d'ammoniaque. Pour éviter cette déperdition, Schattenmann (1842) a recommandé d'ajouter au fumier du plâtre ou du sulfate de fer. Dans ce milieu, les sulfates sont réduits et il se fait de l'hydrogène sulfuré (P. Thénard).

D'après M. Dehérain, cette addition de sulfate n'est pas à conseiller, la production de la matière humique n'étant possible que si le fumier est alcalin.

Le fumier agit en effet particulièrement par son humus qui modifie l'état physique du sol et favorise l'assimilation des éléments minéraux en développant de l'acide carbonique.

On peut accroître les propriétés fertilisantes du fumier en le phosphatant. Cette opération consiste à répandre matin et soir du phosphate en poudre fine sur la litière des animaux; on donne la préférence aux phosphates dont l'attaque est plus facile comme ceux des Ardennes, du Cher, de Pernes. Il ne faut pas employer des phosphates à gangue très calcaire ou des scories de déphosphoration qui augmenteraient les pertes du fumier en azote ammoniacal.

66. Analyse. — Un échantillon pesant un kilogramme est arrosé avec une solution renfermant 30 grammes d'acide oxalique destiné à re-

tenir l'azote amoniacal. Le mélange divisé dans des capsules à fond plat est séché dans une étuve à 100°.

La matière broyée, sans pertes, dans le moulin d'Anduze, est bien mélangée puis mise en flacon.

Dans tous les dosages, il faudra tenir compte de la quantité d'acide oxalique ajoutée.

Dosage de l'eau. — Cinq grammes de matière sont desséchés à 110° jusqu'à plus de perte de poids. On a ainsi la quantité d'eau contenue dans la poudre du flacon et par le calcul on remonte facilement au fumier normal.

Dosage de l'azote. — On opère sur un gramme de matière par le procédé de la chaux sodée avec l'acide titré au $\frac{1}{10}$.

Dosage de l'acide phosphorique. — Cinquante grammes de matière sont incinérés dans une capsule de porcelaine au fourneau à moufle à aussi basse température que possible. La cendre traitée par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine est évaporée à sec pour rendre la silice insoluble. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique dilué et filtré. La solution acide est précipitée (comme pour le dosage de l'acide phosphorique dans un phosphate) par le citrate d'ammoniaque, l'ammoniaque et le chlorure de magnésium.

Dosage de la potasse. — La cendre provenant

de l'incinération de 50 grammes de matière est épuisée par l'eau bouillante. La solution convenablement concentrée, traitée par l'eau de baryte, le carbonate d'ammoniaque, puis l'acide chlorhydrique donne, après évaporation et calcination, les alcalis à l'état de chlorure. La potasse est précipitée par le bichlorure de platine.

67. Guano du Pérou. Origine. Composition. — Sous ce nom, on désigne l'engrais formé par l'accumulation séculaire des produits de la décomposition des excréments d'oiseaux de mer (guanaes). Dans le guano, on rencontre des ossements, des œufs intacts, des cadavres d'oiseaux bien conservés, des plumes, des duvets, etc.

Les amas les plus abondants et les plus riches ont été trouvés aux îles de Chincha, dans l'Océan Pacifique à 12 milles environ de la côte du Pérou. On a exploité d'autres dépôts sur les côtes du Chili, de la Bolivie, du Mexique et des Antilles.

D'après Garcilasso de la Vega, la première exploitation du guano eut lieu sous le règne de Yahuar Huacac, septième empereur du Pérou, qui vivait vers la fin du xiii^e siècle.

De Humboldt rapporta en Europe le premier échantillon de guano. L'analyse en fut faite par Vauquelin (an XII) qui, à son étonnement, trouva de l'oxalate d'ammoniaque, du phosphate d'ammoniaque et de l'acide urique. Ce ne fut que

plus de 35 ans après qu'on l'employa comme matière fertilisante en France.

L'importation française qui était de 130 000 tonnes en 1870 est tombée à 7 000 tonnes en 1891. Cet engrais n'a plus l'importance qu'il avait autrefois. Le guano riche en azote (14 % en moyenne) qui se vendait 360 fr. la tonne au Havre est épuisé. Aujourd'hui, le guano expédié ne contient plus que 5 à 7 % d'azote et souvent moins ; il est vendu 13 francs les 100 kilogrammes. Les agriculteurs préfèrent au guano des engrais artificiels : phosphos, engrais organiques, etc., qu'ils paient beaucoup trop cher et qui n'ont pas la valeur fertilisante de l'engrais naturel.

Le guano pur du Pérou est d'une couleur chamois pâle ou d'un léger brun suivant le degré d'humidité qu'il renferme ; trop gris de teinte c'est qu'il est terreux. Le bon guano a une odeur franchement ammoniacale ; mais elle varie avec le degré de sécheresse et d'humidité.

L'analyse a décelé dans le guano les éléments suivants : acide urique, carbonate, oxalate et chlorhydrate d'ammoniaque, phosphate de potasse et de chaux, chlorures alcalins, matières grasses, matières terreuses. M. Chevreul a découvert dans le guano un acide volatil auquel il a donné le nom d' « acide avique » (*Comptes-Rendus*, 1873).

Voici quelques analyses de guanos de diverses

provenances : moyenne de quinze analyses de guanos des Iles de Chincha (Nesbit).

Matières organiques et sels ammoniacaux.	52,52
Phosphate de chaux.	19,52
Acide phosphorique.	3,12
Sels alcalins	7,56
Silice et sable	1,46
Eau	15,82
	<hr/>
	100,00
Azote	14,29
Correspondant à ammoniacque . . .	17,31

ANALYSES DE M. BOUSSINGAULT

Éléments de l'analyse	Lobos	Pabellon de Pica	Ile de Los Patos	Bolivie
Matières organiques et sels ammoniacaux	46,10	33,50	32,45	23,00
Phosphate de chaux basique	19,30	28,80	27,45	41,78
Acide phosphorique.	3,71	2,70	3,37	3,17
Sels alcalins	11,54	14,45	7,38	11,71
Silice et sable.	2,55	5,05	2,55	7,34
Eau	16,80	15,50	26,80	13,00
	100,00	100,00	100,00	100,00
Azote	10,80	6,13	5,92	3,38
représentant				
Ammoniacque	11,88	7,44	7,18	4,10

M. Boussingault fait observer que les caractères des guanos dont les gisements sont éloignés des côtes du Pérou sont, comme l'analyse l'a cons-

taté : une grande richesse en acide phosphorique et l'absence presque complète de matières azotées.

Il y a lieu de distinguer le guano *azoté* ou ammoniacal des Iles de Chincha, d'Angamos de Lobos, du guano *phosphaté* ou terreux des Iles Galapagos, Baker (Australie). Ce dernier guano, dépourvu de matière organique, renferme une petite quantité d'azote à l'état nitrique (Boussingault), et n'a pas par conséquent la valeur agricole du guano du Pérou. On a eu l'idée de mélanger le guano phosphaté avec du sulfate d'ammoniaque et une petite quantité de guano azoté odorant. La vente d'un pareil mélange sous le nom de guano du Pérou constitue évidemment une fraude.

68. Analyse. — Le guano doit être acheté sur garantie d'analyse.

On dose successivement l'eau, l'acide phosphorique, le sable et l'argile, l'azote de l'échantillon homogène après élimination des pierres.

Dosage de l'eau. — On dessèche dans l'étuve à 110°, 2^{gr} de guano additionnés de 0^{gr},50 de chlorure de baryum ou d'acide oxalique pour retenir l'ammoniaque. La perte de poids indique l'humidité.

Dosage des cendres. — 2 grammes de guano sont incinérés à basse température au fourneau à moufle. La perte de poids donne l'eau, la matière organique et des sels ammoniacaux. En retranchant l'eau, on a par différence la matière organique et les sels ammoniacaux.

Dosage du sable et de l'argile. — La cendre traitée par l'acide chlorhydrique dilué laisse un résidu qui est recueilli sur un filtre Berzélius, lavé à l'eau bouillante, calciné et pesé.

Dosage de l'acide phosphorique. — La liqueur acide filtrée du traitement des cendres est additionnée des réactifs : citrate d'ammoniaque, ammoniacque et chlorure de magnésium. Le poids du pyrophosphate donne l'acide phosphorique.

Dosage de l'azote. — S'il s'agit d'un guano azoté dans lequel l'azote est à l'état organique et ammoniacal, on opère avec la chaux sodée, si le guano est phosphaté et renferme de l'azote nitrique, on dose l'azote total (procédé Dumas, Houzeau).

On formule les analyses comme suit dans le commerce des guanos :

Guano du Pérou (navire La Bretagne)

Matières organiques et sels ammoniacaux	34,75	} Calculé en retranchant des cendres, le sable, l'argile et l'acide PhO_5 .
Acide phosphorique	9,53	
Chaux, potasse et autres matières minérales	24,57	
Sable et argile	16,65	
Eau	14,50	
Total	100,00	
Azote dosé	7,18	
Représentant : Ammoniaque	8,71	
Acide phosphorique dosé	9,53	
Représentant : Phosphate tribasique de chaux	20,80	

Falsifications. — Le guano est vendu en sacs plombés avec garantie de dosage. On a falsifié le guano avec des coprolithes, de la terre jaune, des cendres de houille, de la craie, du plâtre, etc.

L'examen des cendres est l'élément le plus important de l'analyse du guano. Le bon guano laisse des cendres d'un blanc parfait formant une masse cohérente légèrement salée. Le guano falsifié, contenant presque toujours de l'oxyde de fer, laisse des cendres colorées. L'analyse des cendres et l'examen microscopique du guano tel quel permettent de reconnaître la falsification.

69. Guano de chauve-souris. Composition.

— La fiente de chauve-souris a formé des amas assez importants pour être exploités. Les chauve-souris détruisant une quantité considérable d'insectes, on trouve nécessairement dans leurs déjections de nombreux débris d'élytres. Aux Antilles, et principalement aux îles Lucayes, il existe des cavernes contenant du guano qu'on exploite depuis un certain temps. Dans la partie méridionale des États-Unis, de la Virginie et au Texas, il a été trouvé également de nombreuses cavernes contenant des dépôts de 15 à 20 000 tonnes.

Il en existe encore dans quelques îles de l'Archipel Indien, notamment au Sud-Ouest des îles de la Sonde. Enfin, on a signalé le guano de

chauve-souris en Sardaigne, en Hongrie et en France.

Un échantillon de guano de Hongrie nous a donné à l'analyse :

Matières organiques et sels am- moniacaux	24,70 = Az 2,37
Acide phosphorique	13,97
Acide sulfurique.	10,15
Acide nitrique	1,97 = Az 0,51
Chlore	0,24
Potasse	0,09
Soude	0,16
Chaux	22,80
Magnésie et oxyde de fer	0,86
Sable et argile	7,65
Eau	<u>17,41</u>
Total.	100,00

Dans 100 de guano :

Azote total.	2,88
Acide phosphorique total	13,97

Comprenant :

Acide phosphorique soluble dans le citrate	10,48
Acide phosphorique soluble dans l'eau	0,70
Acide phosphorique insoluble.	2,79

Le guano de chauve-souris ne vaut pas le guano du Pérou et du Chili; néanmoins, il doit être préféré à la plupart des engrais artificiels dits organiques. Son phosphate est très assimilable; c'est du phosphate digéré.

70. Analyse. — On dose l'eau, l'acide phosphorique total et l'azote total en opérant comme pour le guano du Pérou.

71. Colombine. Poulaitte. — La colombine est la fiente de pigeon, la poulaitte est la fiente de poule. Ce sont des engrais actifs qu'il faut employer avec discernement car ils pourraient brûler les plantes.

M. Girardin a constaté que dans le pays de Caux (Seine-Inférieure), 110 pigeons fournissent annuellement de 800 à 972 litres de colombine.

M. Boussingault a trouvé dans la colombine de Bechelbronn à l'état normal : eau 9,60 et azote 8,33 %.

Dans un échantillon prélevé sur un amas de colombine exploité comme engrais en Espagne (province de Saragosse), on a dosé à l'état normal :

Acide phosphorique %	1,46
Azote %	6,09

On enlève habituellement la colombine de l'habitation de la volaille toutes les semaines et on la transporte sous un hangar où on la mêle avec dix fois son volume de terre franche. La tourbe pulvérisée constitue un excellent excipient.

Dans le Pas-de-Calais, on applique la colombine à la culture du lin. Dans l'arrondissement

de Grasse (Alpes-Maritimes), on fume les champs de violettes et de tubéreuses avec la colombine. Délayée avec une grande quantité d'eau, on l'emploie dans les cultures maraîchères.

72. Analyse. — La colombine est analysée comme le guano.

73. Eaux-vannes. Poudrette. — En France, les déjections humaines sont fort peu utilisées, au grand détriment de l'hygiène et de la fertilisation du sol. On déverse journellement dans les rivières et les fleuves une quantité considérable d'azote et d'acide phosphorique qui devrait retourner à la terre.

Les Chinois ont de toute éternité fumé leurs cultures avec l'engrais humain. « On y tient en « grande estime l'engrais humain, et il n'est pas « un voyageur, en Chine, qui n'ait pu remarquer « de petites citernes ou des récipients en terre « destinés à les recevoir. Ce qui serait considéré « chez nous comme une chose d'un aspect insup- « portable, est vu par les Chinois de tout rang « et de toute classe, d'un œil de complaisance ; « et rien ne les étonnerait davantage que d'en- « tendre des plaintes sur l'odeur infecte qui « s'exhale de ces dépôts... On les voit, dans « l'après-midi des jours un peu nuageux, ap- « porter de l'eau sur les tas de matières pour les « amener à l'état liquide. Lorsque ce résultat est « obtenu, ils en remplissent leurs baquets, et en

« suspendant un à chaque extrémité de leur bambou, ils le transportent sur le terrain à fumer. Arrivés là, chaque ouvrier prend une sorte de cuiller attachée à un long manche et répand le mélange sur la récolte (1) ».

Les Chinois mêlent aussi la matière fécale à de l'argile pour faire des briquettes (taffo) qui sont séchées à l'air.

D'après les expériences de Barral, la quantité moyenne des déjections solides et liquides pour un homme adulte aurait été de 1^{kg},224 par jour.

Dans une année, un homme rend dans ses déjections environ :

Azote	4 700 gr. = l'azote de
	235 ^{kg} de blé
Acide phosphorique	1 000 gr.
Potasse.	1 000 gr.

D'après les calculs de Wolff et Lehmann, on peut attribuer aux déjections humaines produites par tête et par an la valeur de 7 à 7 fr. 50, ce qui donnerait pour l'ensemble des matières fécales produites annuellement en France une valeur totale de 252 à 270 millions de francs.

Les *eaux-vannes*, provenant des vidanges, sont chargées de matières en dissolution et en suspension.

(1) *Voyage agricole et horticole en Chine*, extrait des publications de M. Robert Fortune, 1853, p. 152.

Ces eaux, apportées dans les fosses des dépotoirs se séparent par le repos en une partie liquide dont on fait du sulfate d'ammoniaque et une boue appelée matière verte qui est employée dans le Nord sous le nom d'engrais flamand.

Cette boue visqueuse et gélatineuse étant séchée à l'air se transforme en *poudrette*.

Composition des eaux-vannes. — On a pris au débouché de la conduite de Bondy un échantillon d'eau-vanne, qui avait pour densité 1 023 à la température de 15°.

Dans un litre pesant 1 023 grammes, on a trouvé :

Matières organiques azotées	128 ^r ,80	} Soit à l'état de sel fixe ou de carbonate d'ammoniaque.
Ammoniaque toute formée	5, 2 ¹ / ₄	
Acide phosphorique	1, 35	
Chaux	1, 59	
Silice et sable	0, 79	
Eau	991, 20	
Azote total	4, 42	

Comme on le voit, cette eau-vanne renferme une proportion d'ammoniaque formant la presque totalité de l'azote entrant dans sa constitution.

La teneur en azote des eaux-vannes doit nécessairement être assez variable. Ainsi, dans

des eaux prises aux Brotteaux (près Lyon), dans la fosse alimentant l'appareil Chevalet, on a trouvé :

Par litre : Azote 2,99 3,36

Dans l'appareil Chevalet, les eaux traitées par la chaux dégagent du gaz ammoniac qui est saturé par l'acide sulfurique.

A la fin de l'opération, il reste dans les bouilleurs un produit qui n'est pas sans valeur comme engrais.

Dans 100 de résidu on a dosé :

Eau.	14,50
Acide phosphorique.	6,21
Azote	1,00

Composition de la poudrette. — La poudrette subit dans sa préparation un échauffement assez considérable pour volatiliser le carbonate d'ammoniaque.

Aussi, peut-on prévoir qu'au bout d'un certain temps les matières organiques étant brûlées en pure perte, les principes minéraux finiraient par dominer.

Voici la composition d'une poudrette prise à Bondy dans un tas où l'on chargeait des bateaux qui vont à la Villette. Cette poudrette analysée en 1860 avait été préparée avec des matières déposées en 1848.

La poudrette, telle qu'elle est fabriquée dans les dépotoirs, est un engrais de peu de valeur qui n'est guère employé dans la culture. On a cherché à utiliser d'une façon plus rationnelle les matières des vidanges en évitant autant que possible toute déperdition d'azote. Beaucoup de procédés et d'appareils ont été proposés mais, jusqu'ici, le problème ne paraît pas avoir été résolu économiquement. Nous citerons néanmoins, à ce sujet, quelques résultats intéressants.

M. Chodzko a eu l'idée de séparer toutes les matières fixes contenues dans les eaux-vannes en employant un bâtiment de graduation semblable à ceux qui servent à l'évaporation des eaux des salines d'une faible densité.

Les expériences ont été faites en 1859 au Camp de Châlons. L'odeur nauséabonde de l'eau-vanne était très atténuée par l'addition du sulfate de fer comme désinfectant.

Les matières fixes se déposaient en incrustations sur les fagots que l'on battait, lorsqu'ils étaient encroûtés, pour en détacher l'engrais; après ils étaient placés de nouveau dans le bâtiment.

La poudrette obtenue par ce procédé est de couleur brune, sèche au toucher, et exhale une légère odeur fécale. L'analyse démontre qu'elle est supérieure à la poudrette ordinaire.

En rapportant à l'état sec pour que les résultats soient comparatifs on a trouvé :

Eléments dosés	Dans 100 de poudrette sèche	Dans 100 d'engrais sec de M. Chodzko (1)
Azote total	2,17	5,10
Acide phosphorique.	5,99	5,44
(1) L'engrais contenait à l'état normal 17,75 % d'eau		

On a substitué à la dessiccation à l'air libre, la dessiccation en vase clos avec l'aide de la chaleur dans des fours tournants munis d'agitateurs mécaniques (procédés Czerhowitz-Guillaume). Les matières sont préalablement acidifiées par l'acide sulfurique pour fixer l'ammoniaque. La poudrette ainsi fabriquée renferme en moyenne à l'état normal % : Azote 4,00. Acide phosphorique 4,00. Potasse 1,5.

Enfin, on a traité les matières fécales par un mélange de plâtre et de poussier de charbon (Herpin); par la chaux (Mosselmann); par le phosphate de fer (Blanchard et Château). On a également fabriqué du noir animalisé en utilisant comme absorbant de la matière fécale le produit de la calcination de la tourbe, du terreau, du tan (Salmon). Tous ces procédés ont été abandonnés.

74. Analyse des Eaux-vannes. *Dosage de la matière sèche.* — 50 centimètres cubes d'eau bien mélangée sont reçus dans une capsule de porcelaine tarée et additionnés de 2 grammes d'acide oxalique. La dessiccation commencée au bain-marie est terminée à l'étuve à 110°. (Vérifier avec le papier de tournesol si cette quantité d'acide oxalique est suffisante).

Dosage de l'ammoniaque. — Les eaux-vannes servant à la fabrication du sulfate d'ammoniaque, ce dosage est important.

On met dans l'appareil Boussingault

Eau-vanne	50 centimètres cubes
Eau distillée	200 //
Magnésie	2 //

Le produit de la distillation recueilli dans le verre à titrer contenant de l'acide titré (une pipette) pour ne pas perdre d'alcali volatil, est redistillé une deuxième fois avec de la potasse.

Dosage de l'azote total. — On dose l'azote par la chaux sodée sur le résidu laissé par l'évaporation de 25 centimètres cubes d'eau additionnés de 1 gramme d'acide oxalique.

Dosage de l'acide phosphorique. — On évapore 500 centimètres cubes d'eau-vanne dans une capsule de porcelaine. Le résidu est incinéré à basse température. La cendre traitée par l'acide

chlorhydrique laisse un résidu qui est séparé par filtration. On ajoute à la liqueur acide les réactifs du dosage de l'acide phosphorique.

L'analyse est rapportée à 1 litre.

75. Poudrette. Dosage de l'eau. — On opère sur 2 grammes de matière additionnés de 0,5 d'acide oxalique. Dessiccation à 110°.

Dosage de l'azote. — La matière sèche de 2 grammes de poudrette est utilisée pour le dosage de l'azote par la chaux sodée.

Dosage de l'acide phosphorique. — Dix grammes de poudrette sont incinérés dans une capsule de porcelaine. La cendre est traitée par l'acide chlorhydrique dilué. La liqueur acide séparée du résidu est précipitée par le citrate d'ammoniaque, l'ammoniaque et le chlorure de magnésium.

Il y a lieu de faire observer qu'une petite quantité de silice est précipitée avec le phosphate ammoniaco-magnésien. Le poids du pyrophosphate étant trop élevé doit être corrigé. On dissout le pyrophosphate dans l'acide chlorhydrique étendu. La silice insoluble est recueillie sur un filtre, lavée à l'eau bouillante, séchée et calcinée.

Son poids est retranché de celui du pyrophosphate.

76. Engrais Goux (fumier humain). — On emploie depuis longtemps en France un sys-

tème de vidange particulier connu sous le nom de système Goux.

Ce système imaginé pour les casernes, les ateliers, les écoles, est également exploité en Angleterre.

La tinette Goux est en tôle galvanisée et présente une capacité de 128 litres ; le fond est recouvert d'une couche de 10 à 12 centimètres de matière absorbante. Un moule cylindrique creux ayant un diamètre moindre que celui de la tinette, placé sur la couche d'absorbant, laisse entre ses parois et celles de la tinette, un espace vide qu'on remplit encore des matières absorbantes.

On tasse légèrement les matières puis on retire le moule ; reste alors un vide qui forme une espèce de cuvette dans laquelle tombent les déjections.

Comme absorbants, on utilise les déchets de : laines, pailles, balles de blé, chénévottes, gadoues desséchées, varechs, tourbes, etc., auxquels on mélange une petite quantité de sulfate de fer en poudre (désodorant). Les déjections abandonnent leurs parties liquides à la couche absorbante qui les retient.

Lorsque la tinette est pleine, on la recouvre d'une poignée d'absorbants ; on la transporte dans un dépôt général, où on en forme des tas qui dégagent une vapeur à peu près inodore.

Au bout de quelques jours la matière est transformée en un engrais analogue au fumier normal et n'exhale aucune odeur fécale.

Cet engrais a donné à l'analyse pour cent à l'état normal :

Eléments dosés	Satory	Courbevoie	Nancy
Eau	69,50	64,10	47,60
Acide phosphorique .	0,35	0,93	1,54
Azote	0,63	0,83	1,38

L'engrais de Nancy a subi une dessiccation à l'air assez prolongée. On voit que, par sa composition, l'engrais Goux peut être assimilé au fumier de ferme de bonne qualité.

77. Analyse. — On procède comme pour l'analyse du fumier de ferme.

78. Sang desséché. — Le sang desséché se présente sous la forme d'une poudre brune à cassure brillante et presque sans odeur. Il constitue un engrais de premier ordre à décomposition rapide. De tous les déchets animaux c'est celui dont l'azote est le plus assimilable, c'est-à-dire le plus rapidement nitrifiable.

On le prépare en coagulant le sang liquide par le sulfate de peroxyde de fer à 45° Baumé. A un litre de sang, on ajoute 45 centimètres cubes de

solution ferrique. Par l'agitation, on obtient une masse granuleuse très humide qui est passée au filtre-presse ou simplement à la presse dans des sacs. Le tourteau de sang pressé est séché à l'air puis pulvérisé. Ces manipulations n'offrant aucune difficulté peuvent être exécutées à la ferme.

Le sang moulu du commerce renferme de 11 à 13 % d'azote et de 0,5 à 1 % d'acide phosphorique.

D'après les dernières mercuriales, le sang titrant 11 d'azote est vendu 18^{fr},15 les 100 kilogrammes, ce qui fait 1^{fr},65 pour le prix de l'unité ou du kilogramme d'azote.

79. Analyse. — Le sang est broyé finement dans le mortier en fonte et passé au tamis numéro 110.

L'azote est dosé sur 0^{gr},50 par la chaux sodée (§ 28).

80. Falsifications. — On mélange souvent au sang moulu du cuir torréfié en poudre, matière azotée brunâtre, brillante, titrant de 8 à 9 % d'azote. Le cuir se décompose lentement dans le sol et son action sur les récoltes est différente de celle du sang qui est un engrais actif, c'est-à-dire très nitrifiable.

Dans leur mémoire sur la valeur comparée des engrais organiques, MM. Müntz et Ch. Girard ont traduit dans le tableau suivant la rapidité

de la nitrification pour un certain nombre d'engrais :

Nature de l'engrais	Acide nitrique formé	Azote nitrifié pour 100 d'azote donné
Sulfate d'ammoniaque.	25 ^r ,896	75,00
Sang desséché . . .	2, 797	72,44
Corne torréfiée . . .	2, 743	71,02
Viande desséchée . .	2, 718	70,40
Tournures de cornes .	2, 142	55,50
Poudrette	0, 700	18,14
Cuir torréfié	0, 449	11,62
Râpures de cuirs . .	0, 015	0,39

L'examen de ces chiffres montre que le sang se rapproche du sulfate d'ammoniaque tandis que le cuir est presque réfractaire à la nitrification.

La recherche du cuir dans le sang présente donc de l'intérêt au point de vue de sa valeur comme engrais.

Le sang ne contient pas de fer métallique, les déchets de cuir apportent souvent des débris de clous qu'on isolera avec un aimant.

Le cuir tanné, torréfié ou désagrégé par la vapeur, est ajouté au sang sec ou bien mélangé au sang frais. Dans ce dernier cas, le mélange est traité par le sulfate ferrique pour la coagulation, puis pressé et séché.

L'examen microscopique, dans la plupart des cas, ne fournira que des indications incertaines. Le sang coagulé par un agent chimique et le cuir torréfié ne montreront que des éléments désorganisés sans forme caractéristique.

L'analyse chimique renseignera plus utilement.

a) Si le cuir est ajouté au sang sec on recherchera le tanin. Le sang pur, après traitement à l'eau distillée et filtration, ne colore pas le perchlorure de fer. Le sang additionné de cuir donnera dans les mêmes conditions une coloration noire.

b) Le sang moulu pur traité à froid par la potasse au $\frac{1}{10}$ (sang : 2 grammes, potasse : 50cm^3) colore très peu l'alcali. Le cuir traité par le même réactif colore *immédiatement* en brun la solution alcaline. La liqueur brune saturée par l'acide chlorhydrique laisse précipiter des flocons bruns.

c) On isolera en partie le cuir mélangé au sang par un traitement à l'acide chlorhydrique. Le sang pur est soluble dans l'acide chlorhydrique chaud tandis que le cuir ne se dissout que partiellement.

Du cuir titrant 7,66 % d'azote a été traité par l'acide chlorhydrique (1 gramme cuir, 25cm^3 HCl) en rapportant à 100 on a trouvé : résidu

42,04 contenant seulement azote $\frac{0}{100}$ 4,07, Dans ce cas, on voit que 42,04 de résidu insoluble correspondent à 100 de cuir.

81. Viande desséchée. — On fabrique cette matière première azotée avec les résidus de boucherie, d'abattoirs et d'équarrissage. La cuisson opérée dans une autoclave donne de la viande, du bouillon, de la graisse et des os.

La viande cuite est desséchée dans une étuve à courant d'air puis passée au moulin. C'est la viande desséchée du commerce. Quelquefois cette viande est simplement égouttée, puis mélangée à un absorbant, sciure, terre ou tourbe, et mise en tas pour être transformée en engrais. Le bouillon sert à arroser le tas d'engrais. La graisse est envoyée aux stéariniers et aux savonniers. Les os séchés et broyés sont vendus sous le nom de poudre d'os verts.

La viande desséchée renferme de 9 à 11 $\frac{0}{100}$ d'azote; deux échantillons ont donné à l'analyse ;

Eléments dosés	Viande de Paris	Viande d'Espagne
Eau	11,90	10,20
Acide phosphorique .	2,81	1,73
Azote	10,20	9,60

On trouve dans le commerce des farines de

viande importées de l'Amérique du Sud et obtenues avec les résidus de la préparation de l'extrait Liebig, elles contiennent en moyenne de 5 à 8 % d'azote et de 10 à 16 % d'acide phosphorique.

82. Analyse. — La viande desséchée est vendue avec garantie de titre en azote.

On dose l'azote par la chaux sodée. La viande doit être réduite en poudre fine au mortier de fonte.

83. Corne broyée. — Les débris de cornes des ateliers; les sabots, griffes, ongles des abat-toirs, sont utilisés comme engrais lorsqu'ils ont été amenés à un grand état de division soit sous forme de râpures, soit à l'état de poudre après torréfaction.

Une température de 300° rend la corne friable.

D'après Schwertz, les parties cornées des animaux produisent un effet très marqué comme engrais. Dans les campagnes, les ouvriers qui travaillent la corne mêlent ordinairement leurs déchets avec du fumier et les emploient à engraisser leurs pommes de terre. Les paysans qui connaissent les propriétés de cet engrais leur abandonnent volontiers la jouissance gratuite d'un champ pour une année à la condition d'y cultiver ainsi des pommes de terre, sachant très bien que les récoltes suivantes, pendant plusieurs

années, paieront largement le prix de la location (1).

Les cornes broyées titrent de 13 à 14 % d'azote.

84. Analyse. — On dose l'azote par la chaux sodée.

85. Déchets de laine, de cuir, de plumes. — Ces déchets azotés sont fort peu assimilables, leur nitrification dans le sol étant très lente.

Il peut y avoir intérêt à fixer à l'état d'ammoniaque l'azote qu'ils renferment. On y arrive en les traitant par la soude caustique au $\frac{1}{100}$ à froid ou en chauffant légèrement pour éviter une déperdition d'ammoniaque. Le liquide visqueux ainsi préparé est empâté avec de la chaux éteinte pour former une masse qu'on introduit dans une cornue en fonte communiquant avec des récipients contenant de l'acide sulfurique des chambres. On effectue la distillation à une température aussi basse que possible pour ne pas dissocier l'ammoniaque. Lorsque tout dégagement a cessé on porte la cornue à la température rouge. L'opération terminée, on trouve dans la cornue un résidu blanc composé exclusivement de carbonate de soude et de chaux vive qui, traité par l'eau, régénère de la soude caustique pour servir à une nouvelle attaque de matière azotée.

(1) *Préceptes d'agriculture pratique de Schwertz*, p. 72.

Le sulfate d'ammoniaque obtenu directement par ce procédé est coloré ; on le purifie par cristallisation. Si l'on a eu soin d'opérer sur un mélange homogène de déchets azotés et d'alcalis, on retrouve dans le produit de la distillation la totalité de l'azote organique à l'état d'azote ammoniacal.

Ce procédé n'est qu'une application industrielle du dosage de l'azote par la chaux sodée (*Comptes-Rendus*, 1873).

86. Déchets de laine. — La laine non mélangée à des matières étrangères contient de 12 à 15 % d'azote.

Cet engrais, peu actif, manifeste ses effets pendant plusieurs années. En Provence, on s'en sert pour toutes sortes de cultures, particulièrement dans les terrains secs. La vigne et les oliviers s'en accommodent bien.

Les déchets de laine conviennent surtout à la préparation des composts.

87. Déchets de cuir. — Les déchets de cuir des tanneries, les débris et rognures de cuir tanné ainsi que les vieux cuirs ont une action presque nulle sur la végétation.

On a cherché à accélérer leur décomposition en les torréfiant ou en les traitant par l'acide sulfurique.

MM. Coignet ont imaginé des appareils qui permettent de torréfier sans altération sensible de

grandes masses de déchets azotés. Le cuir ainsi dissocié est facilement pulvérisé.

Dans 100 de déchets torréfiés on a dosé en azote :

Cuir neuf (rognures),	8,98
Vieux cuirs	6,02
Savates choisies.	8,35
Savates moyennes	6,51

On augmente l'assimilabilité du cuir en le traitant par l'acide sulfurique concentré. La bouillie noire saturée par le phosphate minéral donne un engrais qui est vendu à la culture sous le nom impropre de phospho-guano.

88. Déchets de plumes. — Ces déchets très azotés sont considérés par les agriculteurs comme un engrais froid. On peut les désagréger par l'acide sulfurique et les mélanger au phosphate naturel.

Dans 100 de déchets tels quels on a dosé en azote :

Déchets de plumes	13,66
Tuyaux	13,95
Moelle (intérieur de tuyaux), . . .	12,80
Moelle (intérieur des plumes) . . .	13,66

89. Analyse. — On dose l'azote de ces différents déchets par la chaux sodée.

90. Déchets de poissons. — De Quatrefages a signalé dès 1853 les avantages que l'agriculture pourrait retirer de l'emploi des débris de

poissons comme engrais et de la fabrication d'une sorte de guano ichtyologique.

Depuis longtemps on se servait à la Martinique et à la Guadeloupe des déchets de morues comme engrais pour la canne à sucre, de préférence au sang et à la poudrette.

Les débris des poissons sont en effet riches en azote et en acide phosphorique.

Voici quelques chiffres donnés par M. Moussette :

Substances analysées	Azote pour 100	Acide phosphorique pour 100
Chair de poisson en poudre	11,17	17,30
Os de poisson en poudre	3,84	53,70
Résidus de morue en poudre	8,75	28,75

On a cherché à exploiter comme engrais les immenses ressources que la mer nous présente, notamment les résidus des pêcheries de Terre-Neuve et de Norwège.

En 1854, M. de Molon a créé à Terre-Neuve l'industrie du guano de poisson. Les déchets de poisson après cuisson à la vapeur (3 atmosphères) étaient passés à la presse pour en extraire

l'huile et l'eau. Le tourteau séché à l'étuve et passé au moulin contenait 12 % d'azote et 22 % de phosphate.

En Norvège, on pêche annuellement 30 millions de morue. On en extrait l'huile, la chair qu'on sale pour la consommation et on réserve les têtes, les queues, les épines dorsales et la charpente osseuse.

M. Rohart a fondé en 1863 en Norvège un établissement pour la fabrication d'un engrais avec les débris de la préparation des morues.

Voici l'analyse de deux échantillons d'engrais de poisson (Bobierre).

Eléments dosés	N° 1	N° 2
Eau volatile à 100°	12,9	12,5
Matières organiques.	66,6	51,9
Sable	0,5	0,5
Phosphate de chaux.	17,2	31,7
Matières non dosées.	2,8	3,4
	100,0	100,0
Azote	11,48	9,24

Cet engrais, riche en principes fertilisants, est évidemment moins assimilable que le guano du Pérou.

En France, on fabrique avec les déchets de

harengs un engrais titrant 6,16 % d'azote et 1,85 d'acide phosphorique.

91. Analyse. — On dose les différents éléments : eau, azote, acide phosphorique et potasse. Il ne faut pas oublier, de se servir d'une capsule de porcelaine pour l'incinération.

CHAPITRE VII

MATIÈRES PHOSPHATÉES

92. — L'acide phosphorique joue avec l'azote le plus grand rôle dans la production végétale.

On peut dire que l'importance agricole d'un pays est mesurée par la quantité de phosphate qu'il consomme.

Lorsqu'on analyse les graines, et le blé en particulier, on voit qu'il y a une relation entre les produits azotés et l'acide phosphorique. La formation des matières protéiques est subordonnée à l'existence des phosphates. Les travaux de M. Boussingault ont montré que dans l'action combinée de l'azote assimilable et des phosphates était résumé le grand problème de la végétation féconde.

La terre fertile est non seulement un support pour les végétaux mais aussi un milieu vivant

dans lequel s'élaborent les éléments nécessaires à leur développement. L'analyse chimique permet de doser exactement l'acide phosphorique et l'azote dans la terre végétale; elle définit bien la forme sous laquelle se trouve l'azote, c'est-à-dire son état d'assimilabilité, mais elle n'a pas encore atteint le même degré de précision en ce qui concerne l'acide phosphorique. On a souvent observé que les engrais phosphatés bien choisis produisent de bons effets alors que le stock en acide phosphorique est supérieur à celui admis pour une terre de fertilité moyenne (1 gramme d'acide phosphorique par kilogramme de terre). Aussi les essais de culture viennent-ils compléter utilement les résultats de l'analyse chimique.

Les phosphates du commerce sont d'origine animale ou minérale.

PHOSPHATÉS D'ORIGINE ANIMALE

93. Os verts. — Les os bruts ou verts proviennent des clos d'équarrissage, des boucheries et des cuisines. Ils sont gras et dosent en moyenne 20 % d'acide phosphorique (à l'état de 3 CaO PhO_5) 5 à 6 d'azote et 4 de carbonate de chaux. Pour les employer il est nécessaire de les dégraisser soit par l'ébullition avec l'eau, soit par la torréfaction sur la sole d'un four.

Le grillage est opéré à une température ménagée pour ne pas perdre d'azote. Les os torréfiés sont devenus friables et constituent un très bon engrais, ils dosent environ 4,5 % d'azote et 24 d'acide phosphorique.

94. Os dégelatinés. — D'après Berzélius les os contiennent environ 33 % de cartilage complètement soluble dans l'eau. En traitant les os par l'eau ou la vapeur on en extrait la gélatine.

Les os dégelatinés se pulvérisent facilement; ils retiennent encore une petite quantité de matière azotée.

Dans 100 de poudre d'os dégelatinés, on a dosé :

Acide phosphorique	28,33	25,80
Azote	1,41	1,26

Les os dégelatinés peuvent être mélangés au fumier de ferme. Ils sont le plus souvent transformés en superphosphate.

95. Noir animal. — Ce produit désigné aussi charbon d'os s'obtient en calcinant en vase clos les os préalablement dégraissés. Il est surtout employé dans la raffinerie pour la décoloration des jus sucrés.

L'analyse indique que le noir d'os est du charbon azoté retenant tous les sels fixes qui existent dans les os.

Voici la composition en centièmes du noir de raffineries desséché :

Noirs analysés	Azote $\frac{0}{10}$	Charbon et matières organiques	Phosphate de chaux	Carbonate de chaux	Autres matières minérales
Noir neuf	1,20	11,50	72,60	7,60	8,30
Noir ayant servi 1 fois	2,40	26,50	59,10	5,70	8,70
Noir ayant servi 2 fois	3,40	42,30	46,60	3,90	7,20

Le noir, résidu des raffineries, est seul utilisé comme engrais. Son emploi date de 1822 (Payen) ; il a produit des effets remarquables sur les cultures de la région landaise de la Vendée et de la Bretagne.

96. Analyse. — Dans les phosphates d'origine animale, on dose l'azote par la chaux sodée et l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie.

97. Phosphates minéraux. — Dans son étude sur l'utilité agricole et sur les gisements géologiques du phosphore, Élie de Beaumont a dit :

« On peut estimer peut-être à environ un milliard le nombre des hommes qui, depuis les Celtes jusqu'à nous, sont nés et ont grandi sur le territoire de France. Tout l'acide phosphorique contenu dans leurs os et dans leur chair provenait de notre sol; et, soit qu'ils

« aient émigré, soit qu'ils soient morts en France
 « et qu'ils y aient été brûlés ou enterrés, tout
 « cet acide phosphorique a été soustrait aux em-
 « plois agricoles. Si quelques-uns se sont noyés
 « dans les fleuves, leur cadavres ont été en-
 « traînés à la mer. Ceux-là seuls qui ont été dé-
 « vorés par les loups et autres bêtes féroces, et le
 « nombre peut en être négligé, ont rendu leur
 « acide phosphorique à la terre végétale, comme
 « le font les animaux et les plantes sauvages.

« ... Le milliard d'individus dont le sol de la
 « France a fourni l'acide phosphorique en ont em-
 « porté, en mourant, une quantité correspondante
 « à *deux milliards de kilogrammes, ou deux*
 « *millions de tonnes* de phosphate de chaux.

« Deux millions de tonnes de phosphate de
 « chaux pur correspondent à 5 167 000 tonnes
 « de nodules de chaux phosphatée terreuse con-
 « tenant 38,7 de phosphate de chaux pur
 « comme ceux des environs de Lille. En suppo-
 « sant à cette chaux phosphatée terreuse une
 « pesanteur spécifique à peu près égale à deux
 « fois et demie celle de l'eau, les 5 167 000 tonnes
 « représentent à peu près 2 millions de mètres
 « cubes qui, répartis sur la surface entière de la
 « France, évaluée à 530 402 kilomètres carrés,
 « ne formeraient qu'une pellicule de moins de
 « 4 millièmes de millimètre d'épaisseur, mais
 « qui, réunis dans une étendue d'un kilomètre

« carré, y constitueraient une couche compacte
« de 2 mètres de puissance.

« On voit par là qu'il faudrait exploiter de
« nombreuses carrières de chaux phosphatée ter-
« reuse pour rendre au sol de la France l'acide
« phosphorique dont le respect des sépultures
« l'a privé. Cette exploitation pourrait devenir
« l'objet d'une industrie fort importante. Or, si
« la matière qu'elle produisait se vendait, comme
« il paraît que cela a lieu en Angleterre, au taux
« de 150 à 175 francs la tonne, ou même seu-
« lement 100 francs, en raison de ce que nous la
« supposons contenir 18 et non 28 d'acide phos-
« phorique, les 5 167 000 tonnes dont il a été
« question auraient une valeur de plus de
« 500 millions de francs; et si l'on réfléchit à ce
« que pourrait devenir un jour le besoin de
« phosphate de chaux lorsque l'épuisement gé-
« néral des terres serait plus sensible et mieux
« apprécié, on comprendra que la découverte de
« cette substance dans l'intérieur de la terre
« serait non seulement un service rendu aux
« vivants, mais encore l'accomplissement d'un
« devoir pieux envers les cendres des morts.

« Si l'on ajoute que, suivant toute apparence,
« le phosphate de chaux renfermé dans les sé-
« pultures n'est qu'une fraction peu considérable
« de la quantité que le sol de la France en a
« perdue par les causes que nous avons indi-

« quées, on verra que, pour pouvoir lui rendre la
« vigueur végétative qu'il possédait au temps des
« Celtes et des Gaulois, il faudrait que l'explo-
« tation des couches qui contiennent du phos-
« phate de chaux devint une branche impor-
« tante de l'industrie minérale ».

Les vues d'Élie de Beaumont ont été réalisées. La découverte de nombreux gisements de phosphates tant en France qu'à l'étranger a donné naissance à la grande industrie des phosphates qui a provoqué la création d'usines importantes de superphosphates. Actuellement, l'agriculture ne manque pas d'acide phosphorique ; elle peut accroître ses rendements en céréales et satisfaire aux exigences de la loi de restitution.

C'est Berthier, académicien français, qui a été le principal initiateur des gîtes de phosphates aujourd'hui exploités. Il a, le premier, signalé en 1818 l'existence du phosphate en France. C'est en analysant la pyrite de Wissant (Pas-de-Calais) qu'il a constaté l'acide phosphorique. Il l'a trouvé ensuite dans des rognons disséminés dans la craie chloritée du cap de la Hève près du Havre.

En 1829, le professeur Buckland lut à la Société Géologique de Londres un mémoire sur la découverte faite par lui de nombreux coprolithes dans le Lias de Lyme-Regis (Dorsetshire).

Ce n'est qu'en 1847 qu'on commença à utiliser le phosphate de chaux comme engrais. A dater

de cette époque les recherches se sont multipliées ; on a reconnu des gisements importants de phosphate en France, en Angleterre, en Belgique, en Norvège, en Russie, en Floride, en Tunisie, etc.

Le phosphate se présente dans la nature sous deux formes : à l'état cristallin et à l'état amorphe.

Le phosphate cristallisé ou *apatite* est une combinaison de phosphate tribasique de chaux et de chlorure de calcium. Le chlore y est souvent remplacé par du fluor. Quelquefois même on y trouve de l'iode. L'apatite se trouve aux États-Unis, en Norvège, etc. Dans le terrain primitif du Canada se rencontre de l'apatite en beaux cristaux verts (prismes hexagonaux pyramidés) à structure fendillée. Elle est fréquente dans les roches éruptives : laves, basaltes.

Le phosphate amorphe ou *phosphorite* est tantôt compact, terreux, tantôt concrétionné et presque toujours mélangé de matières étrangères : Carbonate de chaux, sable, argile, oxyde de fer, fluor, iode et matière organique azotée. Le plus ordinairement le phosphate amorphe se trouve en rognons ou en masses terreuses au milieu de terrains stratifiés. Il se présente souvent sous des formes qui rappellent qu'il a passé par la vie organique.

L'analyse chimique révèle la présence du phosphore dans toutes les roches ainsi que dans l'eau de la mer. Tout le phosphore ainsi diffusé

a évidemment pour origine le phosphate qui se trouve dans les profondeurs du globe.

Le tableau de la p. 135 donne la composition des phosphates qui ont une importance commerciale (pour cent de substance séchée à 120°).

98. Enrichissement des phosphates à gangue carbonatée. — Les phosphates recherchés pour la fabrication du superphosphate contiennent en moyenne de 60 à 70 % de phosphate de chaux avec une teneur en carbonate de chaux aussi faible que possible. On enrichit les phosphates soit mécaniquement, soit par calcination suivie d'un traitement chimique.

A Ciply, la craie brune phosphatée est séchée et soumise ensuite à un courant d'air ascendant qui entraîne la farine crayoise dont la friabilité est grande et laisse retomber les grains phosphatés plus lourds. Les craies phosphatées titrant 10 à 20 % sont amenées à une teneur de 50 à 60 % en phosphate.

La calcination avec courant de vapeur d'eau permet un départ complet de l'acide carbonique. Le produit obtenu est un mélange de chaux vive et de phosphate de chaux. On le traite par l'acide chlorhydrique à 1° pour dissoudre la chaux puis on lave pour entraîner le chlorure de calcium. Le produit égoutté additionné d'acide sulfurique en quantité convenable est transformé en superphosphate. Du phosphate du Lot a, par ce traite-

Localités	Situation géologique	Acide phosphorique	Acide carbonique	Chaux	Oxyde de fer et alumine	Silice
<i>France.</i>						
Ardennes	Grès verts	16 à 22	8 à 15	21 à 31	5 à 15	28 à 40
Gard	Urgonien et néocomien	32 à 34	6 à 17	48 à 50	0,90 à 0,98	9 à 13
"	Albien	21 à 22	1,95 à 2,18	37 à 42	3,03 à 4,23	20,59 à 37
Indre	Lias	21,5 à 27,5	"	"	"	"
Lot	Oolithe inférieure	20,61	11,00	38,39	16,00	14,00
Meuse	Grès verts	16 à 22	8 à 15	21 à 31	5 à 15	28 à 40
Nord	Crétacé (au-dessus de la craie blanche)	15,08	4,03	22,95	11,06	46,88
Oise	Craie supérieure	29,00	3,00	49,00	4,00	15,90
Pas-de-Calais	Etage albien	20 à 25	10,00	30,00	5,00	35,00
Rhône.	Gault	16 à 22	"	"	"	"
Somme	Craie supérieure	29 à 37	2 à 3	49 à 54	1 à 4	6 à 15
Yonne.	Grès vert	13,89 à 17,80	1 à 2,63	19,25 à 23,50	2,24 à 10,23	54 à 55
<i>Etranger.</i>						
Mons	Etage danien	11,25	23	"	"	"
Cacérés	Silurien	28	"	"	"	"
Nassau	Calcaire dévonien	28 à 37	"	42 à 52	"	"
Norvège.	Laurentien	40 à 42	"	53 à 54	"	"
Russie	Albien et Cénomannien	14 à 28	8 à 22	"	"	"
Canada	Laurentien	40 à 42	"	52 à 54	"	"
Caroline du Sud	Tertiaire	23 à 30	"	"	"	"
Floride	Tertiaire	34 à 39	"	"	"	"

ment, passé d'une teneur de 34 à 75 % en phosphate. (*Comptes rendus*, 1879).

Les phosphates trop pauvres pour être traités sont finement moulus et incorporés aux fumiers et composts.

99. Thermophosphate. — On livre à l'agriculture, sous ce nom, le produit résultant de la calcination à une température très élevée du phosphate des Ardennes, de la Somme, etc. Ce produit est, dit-on, supérieur aux phosphates naturels avant calcination.

Le thermophosphate, dans les conditions où il est obtenu, doit être considéré comme un mélange de chaux vive et de phosphate de chaux. Son action sur la végétation est comparable à celle des scories de déphosphoration à excès de chaux.

La chaux caustique mêlée intimement au phosphate, agit mécaniquement et chimiquement; mécaniquement, en provoquant par son hydratation une division extrême du phosphate; chimiquement, en réagissant après carbonatation sur les phosphates de sesquioxyde pour les transformer en phosphate de protoxyde soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Cette dernière propriété a été signalée dès 1858 par M. Dehérain (*Comptes rendus de l'Académie*).

100. Détermination de l'assimilabilité relative des phosphates. — Deux éléments sont à considérer pour apprécier la valeur d'un

phosphate : 1° son assimilabilité; 2° sa teneur en acide phosphorique.

Le phosphate doit d'abord être amené à la plus grande ténuité possible (1); son assimilabilité dépendra de sa solubilité dans les dissolvants du sol : eau, acide carbonique, acides végétaux, produits chimiques.

M. Joulie a indiqué un procédé chimique pour mesurer et comparer entre eux les états d'aggrégation ou, en d'autres termes, les *duretés chimiques* des différents phosphates (*Moniteur Quesneville*, 1873) Il a fait réagir sur le phosphate passé au tamis n° 100, l'acide acétique et l'oxalate d'ammoniaque.

Essai à l'acide acétique. — On opère sur 0^{gr},50 de phosphate et 50 grammes d'acide acétique ordinaire à $D = 1,052$. Le mélange est agité dans un flacon pendant 4 à 5 heures. On filtre et on prélève 20 centigrammes correspondant à 0^{gr},20 de phosphate, sur lesquels on dose l'acide phosphorique.

Essai à l'oxalate d'ammoniaque. — On prend 0^{gr},50 de phosphate tamisé qu'on introduit dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes. On ajoute 2 grammes d'oxalate d'ammoniaque et 150 grammes d'eau. On place la fiole sur un

(1) Sur certains marchés on stipule la limite de résidu que doit laisser le phosphate passé au tamis n° 100.

bain de sable où on porte son contenu rapidement à l'ébullition. On règle ensuite la température de manière à maintenir une légère ébullition pendant deux heures. On refroidit ensuite, on complète 250^{cm}³ et on prend 100^{cm}³ ou 20 centigrammes de phosphate pour y doser l'acide phosphorique.

Voici les résultats obtenus par M. Joulie:

Désignation des phosphates	Acide phosphorique total	Acide acétique acide phosphorique dissous 0/0 de l'acide contenu	Oxalate d'ammoniaque acide phosphorique dissous 0/0 de l'acide contenu
Phosphate des Ardennes . .	23,61	0	31,26
" de Russie	14,86	0	30,27
" du Quercy, poudre jaune	34,50	27,60	24,60
Phosphate du Quercy, jaune foncé	16,80	34,17	33,93
Phosphate du Quercy, blanc et tendre	31,80	20,53	21,24
Phosphate du Quercy, ag- tisé bleu et dur	35,60	18,96	19,88
Phosphate du Rhône	23,00	0	25,56
Phosphorite de Nassau . . .	31,74	0	22,40
" du Nivernais	22,20	6,08	14,19
Apatite de Cacérés	31,14	0	13,16
" du Canada	32,01	0	0
Phosphate de Beauval (1) . .	38,00	19,84	20

(1) Chiffres donnés par M. Millot.

M. Joulie conclut ainsi : « L'oxalate d'ammoniaque permet de classer les phosphates dans un ordre vraisemblablement très voisin de leur ordre d'*assimilabilité* relative. L'action de l'acide acétique, bien que moins puissante et moins générale, permet de saisir certaines nuances que l'oxalate d'ammoniaque n'indique pas. Elle prouve par exemple que les phosphates du Midi, qui se dissolvent aussi bien dans l'acide acétique que dans l'oxalate, seront plus facilement assimilables que ceux des Ardennes, à richesse égale. Au point de vue pratique, il est évident que la valeur agricole des phosphates, dont l'efficacité dépend plus encore de l'assimilabilité que du titre doit être estimée dans les phosphates naturels et dans les engrais en raison composée du titre centésimal en acide phosphorique et de la solubilité que l'essai par l'oxalate d'ammoniaque et par l'acide acétique permettent de préciser ».

ANALYSE DES PHOSPHATES

101. Dosage de l'acide phosphorique. —

Le prix de vente des phosphates se calcule à l'unité de phosphate tribasique de chaux ($3\text{CaO} \cdot \text{PhO}^3$) calculée d'après le dosage en acide phosphorique (PhO^3).

On dose l'acide phosphorique suivant le procédé décrit (§ 56) en le complétant de quelques remarques. Le pyrophosphate calciné présente souvent une coloration grisâtre due à une petite quantité de charbon (1). Ce précipité coloré dissous dans l'acide chlorhydrique étendu laisse un résidu qui, recueilli, lavé et séché, doit brûler complètement s'il est formé exclusivement de charbon. Dans ce cas on ne doit trouver dans le creuset de platine que les cendres laissées par le filtre Berzélius. S'il y avait un résidu blanc pondérable, ce serait de la silice qui aurait été précipitée en même temps que le phosphate ammoniac-magnésien. Pour avoir un résultat exact, il faut retrancher du poids de pyrophosphate le chiffre trouvé pour la silice.

102. Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine. — Les phosphates destinés à la fabrication du superphosphate doivent renfermer le moins possible d'oxyde de fer et d'alumine. M. Millot a en effet démontré (2) que la rétrogradation des superphosphates était due à la présence des deux oxydes. Le chimiste donne souvent le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine avec le titre en acide phosphorique, le fabricant

(1) Le pyrophosphate coloré par du charbon, étant mouillé avec deux ou trois gouttes d'acide azotique, puis calciné de nouveau, devient blanc.

(2) *Annales agronomiques*, 1875.

de superphosphate exigeant une quantité minimum d'oxyde de fer et d'alumine pour certains phosphates (Somme, Oise, Mons, Floride, Caroline).

On dose exactement l'alumine et l'oxyde de fer en éliminant préalablement tout l'acide phosphorique par le nitromolybdate. En combinant ensuite les méthodes de Sainte-Claire Deville et de Rivot on sépare l'alumine de l'oxyde de fer (*Comptes rendus*, 1887).

Dans le procédé de dosage de l'acide phosphorique généralement suivi (§ 56), on sait que l'alumine et l'oxyde de fer restent en dissolution dans la liqueur citro-ammoniacale magnésienne et calcique qui surnage le précipité. On peut donc, après filtration du phosphate ammoniacomagnésien, évaporer la liqueur, brûler le charbon et séparer des cendres l'alumine et l'oxyde de fer. Cette opération demande beaucoup de temps.

Le procédé suivant donne, dans la plupart des cas, des résultats suffisamment exacts :

I. — Attaquer deux grammes de phosphate par l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique. Filtrer et laver à l'eau distillée chaude. Résidu insoluble calciné = A.

II. — Saturer la liqueur acide par l'ammoniaque puis ajouter de l'acide acétique, pour

dissoudre le phosphate de chaux (éviter de mettre un excès d'acide acétique). Recueillir le précipité qui est lavé, séché et calciné = B.

III. — Mélanger A et B. Ajouter 4 fois le poids de carbonate de soude pur et sec. Broyer et mélanger intimement au mortier d'agate. Fondre ensuite au rouge le mélange dans un creuset de platine de Deville.

IV. — Traiter la matière fondue par l'acide chlorhydrique dilué, évaporer à sec. Reprendre par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Filtrer pour séparer la silice.

V. — Additionner la liqueur filtrée d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité lavé et calciné donne l'oxyde de fer et l'alumine.

103. Falsifications. — Les cultivateurs de l'Ouest de la France préfèrent de beaucoup les phosphates des grès verts de la Meuse et des Ardennes aux autres phosphates. On a eu l'idée de verdir les phosphates pauvres de la Somme titrant 8 à 10 % d'acide phosphorique afin de leur donner l'aspect extérieur des phosphates du grès vert titrant 18 à 20 % d'acide phosphorique.

Le verdissage de ces phosphates a été pratiqué avec un dérivé de l'aniline ou des argiles vertes ; on a ajouté une certaine quantité de houille ou de tourbe pour obtenir la teinte voulue.

Cette falsification est facile à dévoiler. Les couleurs d'aniline étant solubles dans l'alcool, les phosphates verdis traités par ce dissolvant le coloreront en vert.

L'analyse chimique complètera cet essai en donnant la teneur en acide phosphorique et en argile (silicate d'alumine).

Pour être à l'abri de ces fraudes, le cultivateur devra exiger sur la facture le nom, la provenance et le dosage en acide phosphorique des phosphates vendus.

104. Scories de déphosphoration. — MM. Thomas et Gilchrist ont appliqué vers 1885, en Angleterre, les recherches de Gruner, ingénieur français, sur la déphosphoration des fontes (1878).

Aujourd'hui on fabrique l'acier avec des fontes phosphoreuses en employant une sole basique de chaux et de magnésie, soit dans le four Martin-Siemens, soit dans le convertisseur Bessemer. Tout le phosphore passe dans les scories.

Cette opération est pratiquée en grand au Creusot, en Belgique, en Allemagne et en Angleterre.

Ainsi la production du Creusot atteint actuellement 50 000 tonnes, ce qui représente environ 8 000 tonnes d'acide phosphorique.

La composition des scories est variable et comprise dans les limites suivantes :

Acide phosphorique.	14 à 18 %
Chaux.	36 à 50
Silice	8 à 14
Magnésie.	3 à 8
Oxyde de fer	12 à 20
Oxyde de manganèse	4 à 9
Alumine.	1 à 5

On comprend que les scories apportent au sol, outre l'acide phosphorique, de la magnésie, des oxydes de fer et de manganèse et surtout de la chaux. Comme les phosphates naturels, elles agissent d'autant mieux qu'elles sont plus finement moulues. Elles sont vendues avec une finesse de mouture de 75 à 85 % au tamis n° 100. Les scories ont une réelle valeur fertilisante. Elles conviennent aux terres non calcaires et riches en matières organiques (terrains acides, tourbeux). Comme elles contiennent de la chaux libre, elles agissent efficacement pour neutraliser l'acidité du sol. Elles sont moins actives que le superphosphate qui doit être réservé pour la culture intensive.

105. Analyse. — La valeur agricole des scories dépend de leur ténuité et de leur teneur en acide phosphorique.

On attaque 1 gramme de scorie dans une capsule de porcelaine par l'acide chlorhydrique

additionné de quelques gouttes d'acide azotique. Le mélange évaporé à sec pour rendre la silice insoluble laisse un résidu qui est repris par l'acide chlorhydrique dilué. La solution filtrée est additionnée des réactifs du dosage de l'acide phosphorique (§ 56).

106. Falsifications. — Les scories se vendant au titre en acide phosphorique, on les falsifie avec les phosphates naturels et spécialement avec le phosphate alumineux de Rodondo (Amérique du Sud).

Avec la méthode de Richters Förster, on reconnaît le *phosphate alumineux*. Elle repose sur ce qu'une lessive froide de soude dissout le phosphate d'alumine de Rodondo et ne dissout pas celui des scories.

On met 2 grammes de farine de scories avec 10^{cm}³ de lessive de soude à 7 ou 8° Baumé dans un flacon; on laisse plusieurs heures en digestion en agitant fréquemment. On filtre, on acidule par l'acide chlorhydrique, puis on rend la liqueur faiblement ammoniacale. Avec les scories Thomas pures, il se produit un précipité à peine visible. Si la farine de scories contient seulement 5 % de phosphate alumineux, on obtient un fort précipité gélatineux de phosphate d'alumine.

La falsification des scories avec les *phosphates naturels* se constate par le procédé de Wagner.

On substitue au citrate d'ammoniaque de Joulie le citrate d'ammoniaque acide. Cette dernière solution doit renfermer par litre 150 grammes d'acide citrique et 28 grammes d'ammoniaque.

2^{gr},50 de scories sont mises en digestion avec 100^{cm}³ de citrate acide additionnés de 100^{cm}³ d'eau. On laisse en digestion pendant vingt-quatre heures, puis on filtre et dans 100^{cm}³ de liqueur filtrée on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. (Les phosphates minéraux et le phosphate de Rodondo sont fort peu solubles dans le citrate acide). Pour les scories, 75 % au minimum de la teneur en acide phosphorique total sont solubles dans le citrate d'ammoniaque acide.

107. Superphosphates. — Dans sa *Chimie organique* présentée, en 1840, à l'*Association Britannique*, Liebig écrivait :

« Une fumure de 45 kilogrammes d'os en
 « poudre par hectare suffit pour assurer à trois
 « récoltes consécutives de blé, de trèfle, de tur-
 « neps, de pommes de terre, etc., la quantité de
 « phosphates nécessaires à la végétation ; mais
 « l'état sous lequel ces phosphates sont restitués
 « au sol n'est pas indifférent : en effet, plus les
 « os sont finement pulvérisés, plus ils se mêlent
 « intimement avec le sol, mieux ils sont assi-
 « milés. Le mode le plus pratique et le plus effi-
 « cace pour opérer la division des os est de verser

« sur ces os réduits en poudre fine, moitié de
« leur poids d'acide sulfurique dilué avec 2 ou
« 3 litres d'eau ».

Les conseils donnés par Liebig ont reçu rapidement une solution pratique. En 1841, plusieurs fabriques de superphosphates furent créées en Angleterre et entre autres celles de M. Lawes à Barking et à Deptford Creek.

Cette industrie est aujourd'hui très développée en France ; elle est devenue une annexe de la fabrication de l'acide sulfurique. Plusieurs industriels, propriétaires de gisements de phosphates, ont même installé des chambres de plomb pour fabriquer exclusivement des superphosphates.

108. Superphosphate d'os verts. — Cet engrais est surtout employé en Angleterre. On suit pour sa fabrication le procédé du duc de Richmond (1843).

Les os dégraissés et grossièrement concassés sont placés dans un cylindre en fonte doublé de plomb et muni d'un agitateur mécanique. On les additionne de 35 % de leur poids d'acide sulfurique. Le produit sortant de l'appareil est pâteux. On le dessèche en le mélangeant avec son volume de noir d'os (résidu des raffineries). Les os ainsi traités sont constitués essentiellement par un mélange de matière azotée, de phosphate acide de chaux soluble

($\text{CaO}, 2\text{HO}, \text{PhO}^3$) ou monocalcique et de sulfate de chaux (CaO, SO^3).

109. Analyse. — Le superphosphate d'os verts est un engrais azoté titrant 2,50 à 3 % d'azote et 12 à 14 % d'acide phosphorique soluble. D'après les usages établis les superphosphates d'os sont vendus au titre d'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate (§ 116).

110. Superphosphate d'os dégelatinés. — On fabrique cet engrais en traitant les os dégelatinés par l'acide sulfurique.

On prend :

Poudre d'os dégelatinés	100 kilogrammes
Acide sulfurique	71 »

Ce superphosphate dose 16 à 18 % d'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate et 0,50 à 0,95 % d'azote. Le produit bien fabriqué renferme rarement plus de 0,30 à 0,40 d'acide phosphorique insoluble (chiffre obtenu en retranchant de l'acide phosphorique total, l'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate).

111. Analyse. Falsifications. — On dose l'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate (§ 116) et l'azote par la chaux sodée (§ 25).

Cet engrais est falsifié avec du superphosphate minéral. Cette fraude est révélée par la présence d'une quantité notable de silice, d'alumine et d'oxyde de fer.

Le superphosphate d'os pur étant calciné, puis repris par l'acide chlorhydrique dilué, laisse un résidu insoluble très faible qui est dû à la petite quantité de matières terreuses mélangées accidentellement aux os. Dans la liqueur acide on dose l'alumine et l'oxyde de fer (§ 102).

112. Superphosphate minéral. — On recherche pour la fabrication de cet engrais un phosphate minéral dont le titre en phosphate tribasique est aussi élevé que possible et facilement attaquant par l'acide sulfurique. Si le phosphate est carbonaté (Lot), ou bien s'il s'agit de craie phosphatée (Somme), il y a de l'acide sulfurique consommé en pure perte pour transformer le carbonate de chaux en sulfate de chaux ou plâtre. S'il y a de l'argile, sa présence tend à hâter la rétrogradation du superphosphate (Millot). La matière première doit titrer environ de 50 à 60 % de phosphate pour obtenir un superphosphate de titre moyen contenant 12 à 14 % d'acide phosphorique soluble au citrate. Les matières doivent être broyées finement et avoir passé au tamis 100 ou 110.

On emploie l'acide des chambres à 52 ou 53°. Les proportions que l'on a reconnues les meilleures sont de mettre la quantité d'acide nécessaire pour attaquer la chaux du carbonate et du fluorure et 2 équivalents $\frac{1}{2}$ d'acide pour 1 de phosphate. Il suffit alors d'avoir le dosage de la

chaux et de l'acide phosphorique du phosphate.

On a donc (Milot) :

Phosphate de chaux . $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{éq}} \text{ de chaux.} \\ 2^{\text{éq}} \frac{1}{2} \text{ d'acide sulfurique.} \end{array} \right.$

Carbonate et fluorure. $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{éq}} \text{ de chaux.} \\ 1^{\text{éq}} \text{ d'acide sulfurique.} \end{array} \right.$

On détermine la quantité d'acide sulfurique anhydre correspondante et on a la proportion d'acide à 53° sachant que celui-ci renferme 67. % d'acide anhydre.

Le superphosphate sortant des malaxeurs est broyé finement. On livre maintenant du superphosphate assez sec pour l'épandage au semoir mécanique. Ce séchage se fait dans des chambres fermées et chauffées. La dessiccation doit être effectuée à une température peu élevée pour ne pas abaisser le titre en acide phosphorique soluble dans le citrate.

Le superphosphate minéral renferme généralement les éléments suivants :

1° Acide phosphorique libre ($\text{PhO}^3.3\text{H}_2\text{O}$).

2° Phosphate monocalcique ($\text{CaO}.2\text{H}_2\text{O}.\text{PhO}^3$).

3° Phosphate bicalcique ($2\text{CaO}.\text{H}_2\text{O}.\text{PhO}^3$).

4° Phosphate tricalcique inattaqué ($3\text{CaO}.\text{PhO}^3$).

5° Phosphate acide de fer ($2\text{Fe}^2\text{O}^3.3\text{PhO}^3$).

6° Phosphate acide d'alumine ($2\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{PhO}^3$).

7° Sulfate de chaux ($\text{CaO}.\text{SO}^3$).

8° Gangue non attaquée (sable, argile, fluorure, etc.).

Il y a aussi une petite quantité d'acide fluorhydrique libre qu'on observe par l'attaque du verre des flacons d'échantillons de superphosphate.

Le superphosphate renferme une proportion notable de sulfate de chaux à l'état de précipité chimique. Ce composé joue un rôle agricole important ; il exerce une heureuse influence sur la nitrification (Warrington, Joulie, Pichard).

Le superphosphate produit des effets marqués dans les sols calcaires qui n'abandonnent à l'acide acétique qu'une quantité insignifiante d'acide phosphorique. Les terrains acides ne doivent pas recevoir de superphosphate, mais des phosphates naturels ou des scories de déphosphoration.

113. Analyse. — On demande au chimiste, suivant les conditions du marché, un ou plusieurs des dosages suivants :

1° L'acide phosphorique soluble dans l'eau ;

2° L'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque ;

3° L'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate ;

4° L'acide phosphorique insoluble.

Anciennement on ne dosait que l'acide phosphorique soluble dans l'eau, c'est-à-dire l'acide phosphorique libre et à l'état de phosphate acide ; on ne tenait pas compte de l'acide phos-

phorique *rétrogradé*. On désigne sous ce nom l'acide qui, après avoir été soluble au moment de la fabrication, est redevenu ensuite insoluble. Cette rétrogradation, comme l'a observé M. Millot, ne se produit que lorsque le phosphate employé contient du sesquioxyde de fer et de l'alumine, ce qui est le cas de presque tous les phosphates minéraux. Grâce à l'emploi du citrate d'ammoniaque, proposé par M. Joulie et adopté par tous les laboratoires, on peut connaître la teneur du superphosphate en acide phosphorique *assimilable*. Le citrate d'ammoniaque enlève, en effet, tout l'acide phosphorique qui a été désagrégé et séparé de sa base par l'acide sulfurique, c'est-à-dire l'acide soluble et l'acide rétrogradé.

Les *superphosphates ordinaires* contiennent, en général, de 10 à 14 % d'acide phosphorique soluble dans l'eau et citrate.

Les *superphosphates concentrés* (1) contiennent de 14 à 16 % d'acide phosphorique soluble dans l'eau.

114. Acide phosphorique soluble dans l'eau. — On pèse 2 grammes de superphosphate qui sont versés dans un mortier en verre (mortier Joulie), mis en pâte avec de l'eau dis-

(1) Ce superphosphate est fabriqué en traitant les phosphorites pauvres par l'acide phosphorique (procédé Muller Packard).

tillée et triturés jusqu'à ce que l'on ne sente aucun grain sous le pilon. On ajoute ensuite de l'eau, et on décante avec précaution dans une fiole jaugée de 200 centimètres cubes, munie d'un entonnoir. On agite souvent et on laisse en digestion pendant vingt-quatre heures. Le lendemain, on complète le volume de 200 centimètres cubes avec de l'eau distillée. On agite et

Fig. 16



on filtre sous cloche. On prélève 50cm^3 (ou $0^{\text{gr}},50$ de matière), que l'on vide dans un vase à précipité. On ajoute 10 centimètres cubes de liqueur citro-ammoniacale et 10 centimètres cubes de liqueur titrée de chlorure de magnésium. Le précipité recueilli le lendemain est pesé. On peut titrer l'acide phosphorique avec la solution d'urane. Le chiffre trouvé est multiplié par 200.

115. Acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque. — On broie dans le mortier 2 grammes de superphosphate avec 80 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque,

en observant les mêmes précautions que ci-dessus. Le mortier et l'entonnoir sont lavés à l'eau distillée ; on laisse digérer vingt-quatre heures. On complète à 200 centimètres cubes, puis on prélève 50cm^3 de liqueur filtrée (ou $0^{\text{sr}},50$ de matière), qui sont additionnés de 10 centimètres cubes de liqueur de chlorure de magnésium. On sépare, le lendemain, le précipité qui est pesé après calcination. Le chiffre trouvé pour l'acide phosphorique est multiplié par 200.

116. Acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate (procédé Aubin). — On pèse $1^{\text{sr}},500$ de superphosphate que l'on dépose dans le mortier de verre. On ajoute environ 20 centimètres cubes d'eau distillée et l'on délaye légèrement avec le pilon sans broyer. Après une minute de repos, on décante sur un filtre sans pli appliqué sur un entonnoir, reposant sur un ballon jaugé de 150 centimètres cubes. On renouvelle l'addition de l'eau et les décantations trois ou quatre fois en opérant très rapidement ; puis on broie très finement la matière ; on la recueille sur le filtre au moyen de la pissette et l'on continue le lavage jusqu'à parfaire le volume du ballon jaugé. Le contenu du ballon est versé après agitation dans un verre à pied.

On prélève, d'une part, 100 centimètres cubes de liqueur filtrée. D'autre part, on introduit le

filtre contenant la matière lavée dans un ballon jaugé avec 60 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque ; on laisse en digestion pendant une heure, en délayant la matière par l'agitation. On laisse reposer pendant douze heures, on amène le volume à 150 centimètres cubes ; on agite et on filtre le liquide sur un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. Les 100 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement par le citrate d'ammoniaque sont ajoutés aux 100 centimètres cubes restant dans le verre à dosage, et contenant le soluble à l'eau. On a ainsi réuni les deux formes solubles de l'acide phosphorique provenant de 1 gramme de superphosphate. On les précipite à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Le poids du superphosphate donne, par le calcul, l'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate. Le résultat est multiplié par 100.

117. Acide phosphorique insoluble. — On dose l'acide phosphorique total du superphosphate (§ 56) ; en retranchant du chiffre trouvé pour 100 celui qui est donné pour l'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate, on a, par différence, la quantité d'acide phosphorique insoluble ou inattaqué.

118. Phosphates précipités. — Lorsqu'on met les os dégraissés en digestion avec de l'acide chlorhydrique à 4° B, on dissout la partie mi-

nérale. Il reste la partie organique conservant la forme de l'os, et qui porte le nom d'osséine. En traitant l'osséine à chaud par l'eau, on la transforme en gélatine. En saturant la solution acide par un lait de chaux, on régénère le phosphate de chaux à l'état de précipité chimique. Ce précipité est du phosphate bicalcique ou tricalcique, ou un mélange des deux, suivant la proportion de chaux ajoutée.

Ce produit égoutté et séché à aussi basse température que possible, est blanc, pulvérulent ; c'est le phosphate précipité des fabriques de gélatine.

Les phosphates naturels (phosphorites) soumis au même traitement, abandonnent un résidu insoluble et fournissent une liqueur acide qui est précipitée par la chaux.

Le phosphate bicalcique précipité, bien fabriqué, titre de 35 à 40 % d'acide phosphorique. Il contient de l'eau de cristallisation.

Le phosphate bicalcique pur se dissout en totalité dans le citrate d'ammoniaque. S'il est mélangé de tricalcique, ce dernier reste insoluble.

Le phosphate précipité donne d'excellents résultats agricoles. Au point de vue cultural, il a la même valeur que le superphosphate.

119. Analyse. — On dose l'acide phosphorique total (§ 56) et l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque (§ 115).

CHAPITRE VIII

ENGRAIS AZOTÉS SALINS

120. Sulfate d'ammoniaque. — Le sulfate d'ammoniaque est l'engrais azoté le plus riche ; il contient en moyenne de 19 à 20,50 % d'azote.

En 1844, M. Kuhlmann expérimenta le sulfate d'ammoniaque comme source d'azote pour les prairies ; il émit l'opinion que la consommation de ce sel serait illimitée le jour où son prix de vente tomberait à 46 francs les 100 kilogrammes.

C'est seulement vers 1868 que l'agriculture a commencé à utiliser ce sel comme engrais. Il valait environ 50 francs les 100 kilogrammes. Actuellement, il est coté 28 à 30 francs, grâce à la concurrence du nitrate de soude, source abondante d'azote.

Le sulfate d'ammoniaque est aujourd'hui obtenu en grandes masses comme produit secondaire dans les usines à gaz, les hauts-fourneaux, la distillation des schistes et dans la distillation des eaux-vannes.

1 mètre cube d'eau-vanne rend 10 à 11 kilogrammes de sulfate titrant 20 % d'azote.

Ce sel est employé en couverture au printemps. Il est moins facilement entraîné par les eaux que le nitrate de soude.

121. Analyse. — Le sulfate bien fabriqué renferme comme matières étrangères une petite quantité d'eau, d'acide sulfurique libre et un peu de sulfate de fer apporté par la chaudière où se fait la saturation.

Le sulfate d'ammoniaque pur a pour composition :

AzH ³	25,76 = Azote 21,21
HO.SO ³	<u>74,24</u>
	100,00

Ce sel est vendu à sa richesse en azote. On dose l'azote à l'état d'ammoniaque par distillation avec la potasse (§ 37).

Il peut être utile de doser l'acide libre. Pour cela, on dissout 5 grammes de sel dans 100 centimètres cubes d'eau ; on colore avec du tournesol, et on sature avec une liqueur alcaline titrée.

On a dosé dans un échantillon de sulfate anglais :

Azote %	20 52
Acide sulfurique libre.	0,65 (HO.SO ³)

122. Falsifications. — On vend aux agriculteurs un sulfate d'ammoniaque noir, d'origine anglaise, sous le nom de *crud ammoniac*. Ce produit des usines à gaz est un mélange de sulfate d'ammoniaque, de matières goudroneuses et de sulfocyanure.

Ce sel impur entre souvent dans la composition des engrais désignés sous le nom de phospho-guano.

Les sulfocyanures étant des sels toxiques pour la végétation, on doit les rechercher dans le crud ammoniac. A cet effet, on traite le produit par l'eau, et on ajoute à la liqueur filtrée quelques gouttes de perchlorure de fer. La présence d'une très petite quantité de sulfocyanure est signalée par une belle coloration rouge.

Le crud ammoniac doit être vendu à la teneur en *azote ammoniacal* (dosé par distillation), et non en azote total (dosé par la chaux sodée).

On a dosé dans un échantillon de crud chargé de sulfocyanure :

Azote total	8,60 % ⁽¹⁾
et seulement	
Azote ammoniacal	2,82

123. Nitrate de soude. — L'azote nitrique est presque toujours introduit dans le sol à l'état

(1) Les combinaisons du cyanogène donnent de l'ammoniaque avec la chaux sodée (Will et Varrentrapp).

de nitrate de soude. Cet engrais chimique, à action éminemment rapide, augmente la vitalité de la plante et doit être utilisé en vue d'une action immédiate.

En raison de sa grande solubilité, ce sel demande à être employé d'une façon particulièrement raisonnée. On le mélange généralement avec une matière inerte, comme la terre sèche, le plâtre.

On le répand en couverture au printemps sur les céréales à la dose de 50 à 100 kilogrammes par hectare. Un excès de nitrate peut provoquer la verse. Les légumineuses n'ont pas besoin d'azote nitrique. Dans les engrais chimiques, pour la betterave, l'azote est introduit à l'état de nitrate de soude ou de sulfate d'ammoniaque. On a observé que le nitrate donne des rendements plus élevés que le sulfate d'ammoniaque, mais avec une richesse saccharine en sens inverse.

On ne doit pas mélanger le nitrate au superphosphate pour éviter une déperdition d'azote.

Le nitrate de soude raffiné, expédié en sacs au Havre arrive, pour la plus grande partie, du Chili.

Le *caliche* ou dépôt de nitrate brut a une richesse variable en sel pur qui oscille entre 15 et 65 %. Les matières étrangères sont constituées essentiellement par des matières ter-

reuses et des sels : sulfate, nitrates divers, sodate, borate, chlorure, etc. Le caliche est soumis à la lixiviation méthodique. La solution concentrée donne par cristallisation le nitrate commercial.

Voici la composition d'un nitrate du Chili.

Azotate de soude	96,75 = 15,93 Az
Eau	2,10
Chlorure de sodium	0,75
Sulfate de soude	0,30
Matières insolubles	0,10
	<hr/> 100,00

124. Analyse. — Le chimiste prélève à l'aide d'une sonde des échantillons dans les sacs. Toutes les prises étant mélangées forment un échantillon moyen qui est pulvérisé finement et renfermé dans un flacon.

Le nitrate du commerce renferme de 15,50 à 16 % d'azote.

A l'état de pureté il a pour composition :

NaO,	36,17
AzO ⁵	63,53 = 16,17 Azote
	<hr/> 100,00

On dose l'azote dans le nitrate de soude par le procédé de Schloësing (§ 40).

125. Essai commercial des nitrates (Joulié). — Ce procédé est basé sur une réaction indiquée par Rose (*Analyse qualitative*, p. 719). Il consiste à transformer les nitrates en chlo-

rures en les chauffant dans un creuset de porcelaine avec du chlorhydrate d'ammoniaque et à doser le chlore avant et après l'opération à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent et de chromate de potasse (procédé Mohr). La différence entre les deux résultats donne le chlore qui s'est substitué à l'acide azotique. Il suffit de multiplier le nombre trouvé par 0,395 pour avoir l'azote contenu dans le nitrate essayé.

RÉACTIFS

Chlorhydrate d'ammoniaque. -- La solution de ce sel ne doit pas troubler par le chlorure de baryum. Le sel calciné ne doit laisser aucun résidu.

Nitrate d'argent titré. -- On prend le nitrate fondu pur du commerce. Ce nitrate est vérifié en traitant 1 gramme par l'eau et l'acide chlorhydrique pour précipiter tout l'argent. La liqueur filtrée évaporée dans une capsule de porcelaine n'abandonne aucun résidu si le nitrate est chimiquement pur.

Dans une carafe jaugée de 1 litre on met :

Nitrate d'argent pur 47^{gr},930 et de l'eau distillée.

La dissolution opérée ou complète à 1000 centimètres cubes.

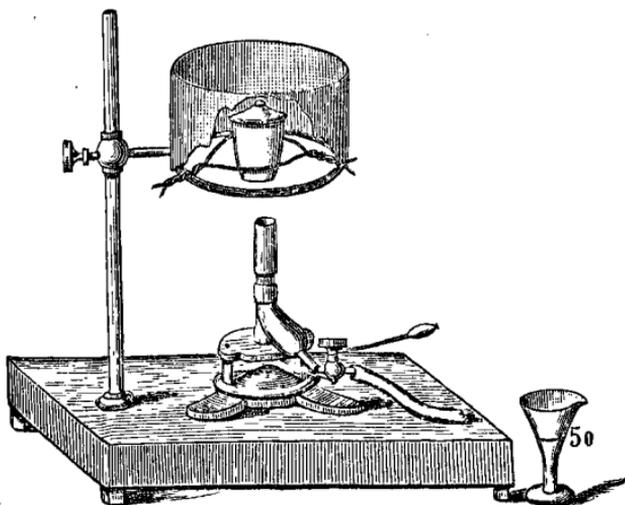
$$1 \text{ centimètre cube} = 0^{\text{gr}},04793 = 0,^{\text{gr}}01 = 0^{\text{gr}},0164$$

Chromate de potasse. — On prépare une dissolution à 5 % de chromate jaune pur dans l'eau distillée. Cette liqueur est conservée dans un flacon fermé par un bouchon dans lequel passe une pipette.

MODE OPÉRATOIRE

a) On dose d'abord le chlore existant dans le nitrate. Dans un verre gradué on dissout 2 grammes de nitrate dans 50 centimètres cubes

Fig. 17



d'eau ; on ajoute 3 gouttes de chromate puis on verse la liqueur titrée argentique, en agitant, on s'arrête lorsque le liquide a pris une coloration

franchement rouge de chromate d'argent. Le résultat calculé en chlore est multiplié par 50.

b) Dans un mortier d'agate, on mélange intimement 0^m,50 de nitrate avec 2 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque. Le mélange est versé dans un petit creuset de porcelaine muni de son couvercle et placé sur un triangle de platine. On chauffe avec un bec Bunsen. Pour concentrer la chaleur, tout en évitant une élévation de température qui volatiliserait du sel marin, on entoure le creuset d'un petit cylindre en tôle. Dans ces conditions, il n'y a aucune condensation de sel ammoniacal. Le creuset étant refroidi, on dissout le résidu dans l'eau distillée. La solution et l'eau de lavage sont décantées dans le verre à titrer. On étend jusqu'à 50 centimètres cubes, on ajoute 1 centimètre cube de chromate et on titre avec la solution d'argent. Le résultat calculé en chlore est multiplié par 200.

126. Exemple d'analyse. — Nitrate de soude. Échantillon prélevé au Havre.

a) Chlore existant dans le nitrate :

Nitrate 2^{gr} + Eau, versé 0^{cm}³,4 Nitr. d'arg^t = Cl 0,200 0/0

b) Nitrate transformé en chlorure :

Nitrate 0 ^{gr} ,50	}	versé 19 ^{cm} ³ ,8 nitr. d'arg ^t = Cl 39,600 0/0
Sel ammoniac 2 ^{gr} .		

$$39,40 \times 0,395 = 15,56.$$

Dans 100 de nitrâte tel quel : azote 15,56.

127. Traitement des résidus d'argent. —

On a récolté dans une conserve les précipités et les liqueurs provenant des titrages.

Le précipité de chlorure d'argent étant bien déposé on vérifie avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique que la liqueur surnageante ne contient pas d'argent en dissolution. Ce précipité est lavé par décantation avec de l'eau ordinaire, recueilli sur un filtre puis séché.

On pulvérise le précipité et on le mélange intimement avec du carbonate de soude sec.

Pour 100 de chlorure d'argent, on ajoute 75 de sel Solvay.

Le mélange est chauffé avec précaution dans un creuset jusqu'au rouge vif. Le creuset étant refroidi, on le brise pour séparer le culot d'argent.

L'argent est refondu dans un creuset plus petit avec du borax et une pincée de salpêtre. Ce nouveau culot bien nettoyé donne, par un traitement convenable à l'acide azotique, du nitrate d'argent fondu blanc.

128. Falsifications. — Le nitrate de soude est mélangé avec du sable ou du sel marin. Ce sont les falsifications les plus fréquentes parce qu'elles ne modifient pas sensiblement l'apparence du produit.

Le sable se reconnaît en traitant le nitrate par

l'eau. Le sel marin est constaté et dosé avec le nitrate d'argent.

Il faut que le nitrate fourni contienne réellement la teneur en azote garantie.

129. Nitrate de potasse. — Ce sel, appelé aussi salpêtre, s'extrayait autrefois des nitrères artificielles. Aujourd'hui, il est presque exclusivement fabriqué avec le nitrate de soude du Chili et le chlorure de potassium. En raison de son prix élevé, on ne l'emploie que lorsqu'il s'agit de fournir, en même temps au sol, de l'azote et de la potasse.

Voici la composition d'un échantillon de nitrate de potasse.

Azotate de potasse	95,45
Sulfate de potasse	0,52
Chlorure de sodium	0,91
Eau	2,60
Matières insolubles	0,52
Total	100,00

Dans 100 de nitrate :

Potasse	44,47
Azote	13,21

130. Analyse. — On dose les deux éléments utiles : Azote et Potasse.

Le nitrate de potasse pur a pour composition :

$$\begin{array}{r} \text{KO} \quad 46,59 \\ \text{AzO}^5 \quad 53,41 \\ \hline 100,00 \end{array} = 13,81 \text{ Az}$$

L'*azote* est dosé par les mêmes procédés que le nitrate de soude.

La *potasse* est pesée à l'état de chloroplatinate. On dissout 10 grammes de sel dans 200^{cm³} d'eau. 10^{cm³} de solution évaporés à sec dans une capsule de porcelaine laissent un résidu qui est transformé en chlorure et chauffé au rouge sombre. Le départ de l'acide azotique s'effectue avec l'acide chlorhydrique ou le sel ammoniac. Si on se sert de l'acide chlorhydrique, il faut reprendre deux fois le résidu par cet acide et évaporer finalement à sec. La solution de chlorure additionnée de bichlorure de platine est soumise aux mêmes opérations que le chlorure de potassium pour le dosage de la potasse (§ 62).

131. Falsifications. — On falsifie fréquemment le salpêtre avec du nitrate de soude. Dans ce cas, la teneur en azote est augmentée si l'on n'ajoute pas en même temps des matières inertes. Pour déceler cette fraude le dosage de la potasse est indispensable.

CHAPITRE IX

ENGRAIS POTASSIQUES

132. Engrais potassiques. — Ces engrais sont nombreux : cendres de bois, de tourbe, de plantes marines ; le carbonate de potasse, le chlorure, le sulfate, la kaïnite, et enfin l'azotate qui est la forme la plus assimilable. (Ce dernier sel a été étudié dans le chapitre précédent).

Nous ne parlerons que des sels de potasse les plus employés comme matières fertilisantes et qui entrent dans les mélanges vendus sous le nom d'engrais chimiques.

133. Chlorure de potassium. — Ce composé aussi appelé muriate de potasse est extrait des cendres de varech, du salin des betteraves, des eaux mères des salines du Midi et, depuis 1859, des mines de Stassfurt (Prusse septentrionale). C'est le sel qui livre l'unité de potasse au plus bas prix.

L'efficacité de ce sel pour provoquer la nitri-

fication est due à sa transformation en carbonate de potasse sous l'influence du calcaire, car son action est nulle dans les terres dépourvues de carbonate de chaux (Crochetelle et Dumont).

A l'état de pureté, il a pour composition :

K	52,45	= KO	63,17
Cl	47,55		
	100,00		

134. Analyse. — Ce sel est vendu au degré de pureté en chlorure de potassium % (80 à 90°) ou bien au titre en potasse (50 à 56 %).

Voici l'analyse complète d'un chlorure de potassium :

Chlorure de potassium	81,03
Chlorure de sodium	12,07
Sulfate de potasse	4,25
Silice et sable	0,36
Eau	2,29
Total	100,00

On dose la potasse par le procédé décrit (§62). Connaissant la composition en centièmes du chlorure pur, on transforme par le calcul en degré de pureté.

135. Sulfate de potasse. — On extrait ce sel des salins de betteraves et des soutes brutes de varech. On le fabrique par la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de potassium provenant de diverses sources.

Ce sel est vendu soit au degré de pureté, soit au titre en potasse.

A l'état pur, il a pour composition :

KO	54,08
SO ³	45,92
	100,00

136. Analyse. — On dose la potasse à l'état de chloroplatinate. Il faut préalablement transformer la potasse en chlorure en procédant comme suit :

I. — Déterminer d'abord la teneur du sulfate en acide sulfurique par le chlorure de baryum.

II. — Verser 10 grammes de sulfate dans une fiole graduée de 500^{cm}³. Dissoudre dans 210^{cm}³ d'eau distillée environ et 10^{cm}³ d'acide chlorhydrique pur. Faire chauffer et ajouter le poids de chlorure de baryum pur calculé pour précipiter tout l'acide sulfurique. Laisser déposer. Filtrer.

III. — Prendre 25^{cm}³ de liqueur filtrée (correspondant à 0^{gr},50 de sulfate) qu'on évapore à sec dans une capsule de porcelaine. Chauffer le résidu au rouge sombre. Reprendre le résidu par une petite quantité d'eau et, s'il y a un résidu, filtrer de nouveau sur un tout petit filtre.

IV. — Concentrer cette nouvelle liqueur. Ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique puis 10 centimètres cubes de liqueur titrée de bichlorure de platine.

V. — Continuer l'analyse comme pour le chlorure de potassium (§ 62).

Un échantillon de sulfate de potasse analysé complètement a donné :

Sulfate de potasse	73,77
Sulfate de soude	24,47
Chlorure de sodium	0,36
Silice et sable	0,37
Eau	0,35
Magnésie, oxyde de fer et pertes. . .	0,78
	<hr/>
	100,00

137. Kaïnite. — Ce produit est fourni par les mines de Stassfurt. C'est un mélange de sulfate de potasse et de magnésie, de chlorure de magnésium et de sodium. Il renferme 23 à 25 % de sulfate de potasse correspondant à 13 environ de potasse.

Si on considère la faible proportion de principe fertilisant qu'il contient, on voit que cet engrais potassique revient à un prix élevé eu égard aux frais de transport.

138. Analyse. — On procède au dosage de la potasse comme pour le sulfate de potasse.

CHAPITRE X

—

ENGRAIS CHIMIQUES

139. Nous avons dit dans un précédent chapitre que le fumier de ferme doit être considéré comme la base de toute culture intensive ; il modifie les propriétés physiques du sol et il apporte de la matière organique qui est nécessaire pour le développement des infiniment petits qui vivifient le sol. Mais avec ce fumier, on ne restitue au sol qu'une partie des éléments enlevés par les récoltes ; l'autre partie est passée dans les produits fournis par les animaux qui ont consommé les récoltes : viande, lait, laine, etc. Aussi les engrais chimiques interviennent-ils comme les compléments du fumier.

Il est évident que si la terre a une réserve abondante de matière organique on pourra pendant longtemps employer une fumure exclusivement minérale. Nous ajouterons qu'à défaut de fumier on combinera l'emploi des fumures vertes (légumineuses) avec les engrais chimiques.

Le nombre des formules d'engrais chimiques est assez considérable. Pour établir une formule il faut connaître la composition chimique du sol et le besoin de la plante. On vend des engrais chimiques pour les céréales, la betterave, la canne à sucre, la vigne, etc.

On désigne sous le nom d'*engrais complets* ceux qui contiennent les quatre éléments de fertilité : azote, acide phosphorique, potasse et chaux.

Les *engrais incomplets* sont ceux qui ne contiennent pas les quatre éléments. Les matières premières sont des engrais incomplets.

140. Analyse. — Nous prendrons comme exemple l'analyse chimique d'un engrais complet.

Avant de déterminer la proportion des différents éléments fertilisants il est nécessaire de soumettre l'engrais à un examen préliminaire qui éclaire sur la nature des matières premières qui le composent, en même temps qu'il renseigne le chimiste sur la méthode quantitative à suivre.

141. Analyse qualitative de l'engrais. —

a) On examine d'abord attentivement l'engrais à l'œil nu et à la loupe ; on distingue ainsi la matière organique (sang, corne) des sels chimiques (sulfate, nitrate, chlorure, superphosphate, etc.). A l'aide d'une petite pince on peut séparer plu-

sieurs éléments et les soumettre aux réactifs dans des verres de montre. Une ou deux gouttes d'eau distillée suffisent pour dissoudre certains sels et une goutte de réactif suffit pour les caractériser.

b) On traite l'engrais tel quel par les réactifs.

Recherche de l'azote ammoniacal. — L'engrais pulvérisé est mélangé intimement dans une petite soucoupe avec de la chaux sodée fine. L'ammoniaque qui se dégage se reconnaît à son odeur ; de plus, le papier de tournesol rouge est bleui et une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique produit des fumées blanches.

Recherche de l'azote nitrique. — On traite 5 grammes d'engrais par 20 centimètres cubes d'eau distillée.

Une petite quantité de liqueur filtrée chauffée dans un tube bouché avec des copeaux de cuivre et l'acide sulfurique dégage des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique.

Pour constater les nitrates on se sert fréquemment de la *liqueur de Desbassyns de Richemont* qui fait partie de la boîte à réactifs. On la prépare en ajoutant du sulfate de protoxyde de fer pur en cristaux et broyé à un mélange de 400 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et de 100 centimètres cubes d'eau. Le mélange est opéré dans un mortier de verre. Par le repos, le sulfate de fer en excès se précipite ; on décante

la liqueur, qui est une solution de sulfate de fer, dans l'acide sulfurique.

Si, dans un petit volume de réactif, on laisse tomber une ou deux gouttes de solution aqueuse de l'engrais, on obtient par l'agitation une coloration rose.

On peut également opérer dans un tube bouché au fond duquel on a mis 2 ou 3 centimètres cubes de réactif. On fait couler avec précaution contre les parois du tube 2 centimètres cubes de solution; on distingue alors entre les deux liquides un anneau rosé.

Recherche de l'azote organique. — On lave à l'eau distillée une petite quantité d'engrais en opérant par décantation. L'engrais lavé est jeté sur un filtre et séché. Le résidu est examiné à la loupe. En le chauffant avec une petite quantité de chaux sodée, dans un tube bouché, on a un dégagement d'ammoniaque.

Recherche de l'acide phosphorique soluble et insoluble. — Pour déceler et doser de petites quantités d'acide phosphorique on se sert du nitromolybdate d'ammoniaque (réactif de Svanberg et Struve).

Pour préparer ce réactif on prend :

Acide molybdique pur . . .	100 grammes
Ammoniaque pur à D 0,96 . .	400 "

Dans la solution froide on verse :

Acide azotique à D 1,20 . . .	1500 grammes
-------------------------------	--------------

On laisse reposer le mélange. La partie claire est décantée dans un flacon et constitue le réactif.

On constate l'acide phosphorique *soluble* en chauffant légèrement 2 centimètres cubes de liqueur filtrée (5 grammes engrais, 20 centimètres cubes eau) avec 1 centimètre cube de nitromolybdate.

Il se forme un précipité jaune soluble dans l'ammoniaque.

On constate l'acide phosphorique *insoluble* en traitant une petite quantité du résidu insoluble de l'engrais par l'acide azotique. La liqueur diluée et filtrée précipite en jaune par le nitromolybdate.

Recherche de la potasse. — 5 centimètres cubes de solution aqueuse sont évaporés à sec dans une capsule de porcelaine. Le résidu mouillé avec de l'acide chlorhydrique est séché puis calciné au rouge sombre, pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu final, traité par une petite quantité d'eau et quelques gouttes de bichlorure de platine, donne un précipité jaune de chloroplatinate.

142. Analyse quantitative de l'engrais.
Dosage de l'azote sous les trois états. —
a) Azote ammoniacal. — Mettre dans un col droit à l'émeri : engrais 10 grammes et eau 200 centimètres cubes : laisser digérer en agitant fréquemment.

Prendre 20 centimètres cubes (ou 1 gramme d'engrais). Distiller en présence de la magnésie dans l'appareil Boussingault ou Schlœsing (§ 36) (Mettre une quantité suffisante de magnésie pour que le mélange soit franchement alcalin).

b) Azote nitrique. — Doser par la méthode de Schlœsing en pesant 66 grammes d'engrais comme si l'on faisait un essai de nitrate de soude (§ 40) ou bien opérer sur une partie de la solution aqueuse de l'engrais (§ 41).

c) Azote organique. — Éliminer l'azote nitrique par un traitement au perchlorure de fer et à l'acide chlorhydrique. Évaporer à sec. Dans le résidu mélangé avec de la craie pulvérisée on dose l'azote par la chaux sodée. On a ainsi l'azote organique de l'azote ammoniacal. En retranchant l'azote ammoniacal, on a par différence l'azote organique.

On peut également doser l'azote total par le procédé Houzeau (§ 48). En retranchant du chiffre trouvé l'azote nitrique et l'azote ammoniacal on a par différence l'azote organique.

Dosage de l'acide phosphorique.

a) Acide phosphorique soluble dans l'eau. — (§ 114).

b) Acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque. — (§ 115).

c) Acide phosphorique total. — (§ 56).

Dosage de la potasse. — L'engrais complet

peut renfermer du superphosphate avec azote ammoniacal ou du phosphate précipité avec azote nitrique et azote ammoniacal. La potasse peut être à l'état de sulfate ou de chlorure. Dans tous les cas, il est nécessaire de faire un traitement à l'eau de baryte pour transformer la potasse en chlorure de potassium.

I. — Mettre 5 grammes d'engrais dans une fiole graduée de 100 centimètres cubes; ajouter eau distillée. Chauffer. Après refroidissement compléter à 100 centimètres cubes et filtrer.

II. — Liqueur filtrée 60 centimètres cubes (ou 3 grammes d'engrais) mise dans une éprouvette graduée à l'émeri. Ajouter eau de baryte jusqu'à 120 centimètres cubes. Agiter, filtrer.

III. — Liqueur filtrée 100 centimètres cubes additionnée de solution de carbonate d'ammoniaque pour précipiter l'excès de baryte. Séparer le carbonate de baryte par filtration. Laver le précipité.

IV. — Liqueur filtrée saturée par l'acide chlorhydrique. Évaporer à sec dans une capsule tarée de porcelaine à fond rond vernissé. Résidu chauffé au rouge sombre (recouvrir la capsule avec la feuille mince de platine pour éviter les projections), peser la capsule pour avoir le poids des chlorures. Dissoudre dans une petite quantité d'eau. Ajouter le bichlorure de platine en

quantité suffisante pour précipiter la potasse en admettant que tout le chlorure est du chlorure de potassium. Continuer l'opération d'après (§ 62).

Le poids du chloroplatinate donne par le calcul, le dosage de la potasse pour 2^{gr},50 d'engrais; multiplier le résultat par 40.

CHAPITRE XI

ENGRAIS DIVERS

143. Engrais animal. — On désigne sous ce nom le compost fabriqué avec les déchets animaux provenant des abattoirs et des clos d'équarrissage. Ces déchets mélangés à des absorbants sont disposés en tas qu'on recoupe souvent pour éviter une trop grande élévation de température provoquée par la fermentation.

Cet engrais exhale une odeur nauséabonde.

Un échantillon a donné à l'analyse pour cent.

Eau.	33,80
Acide phosphorique.	0,85
Azote	1,17

144. Analyse. — On dose l'eau, l'acide phosphorique et l'azote en opérant comme pour la poudrette (§ 75).

145. Superphosphate azoté. — Cet engrais a été d'abord fabriqué en Angleterre en mélan-

geant du phosphate au produit de l'attaque des matières animales par l'acide sulfurique.

MM. Langlade et Burnett à Newcastle ⁽¹⁾ utilisaient les déchets de gélatine, de tannerie, le sang des abattoirs et les chevaux privés des parties utilisables, crin, peau, corne, etc. La matière animale traitée par l'acide sulfurique à froid donnait un sirop noir azoté qui était additionné de coprolithes en poudre. Le produit était brassé. Les coprolithes transformés ainsi en superphosphate séchaient la matière.

En France, M. Aimé Girard (1883) a appliqué ce procédé à la destruction des animaux morts de maladies contagieuses et notamment du charbon. Dans une opération exécutée sur 9 moutons, 525 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° et 440 kilogrammes de phosphate des Ardennes, il a obtenu un superphosphate titrant 0,36 % d'azote, 5,86 d'acide phosphorique soluble, et 1,77 d'acide phosphorique insoluble.

146. Analyse. — On détermine l'azote, l'acide phosphorique soluble et insoluble par les procédés déjà décrits.

147. Phospho-guano. Phospho. Engrais organique. — On vend sous ces noms, à un prix élevé, des engrais complexes pauvres en

(1) *Fabrication et emploi des phosphates de chaux en Angleterre* par Ronna, 1864, p. 101.

principes fertilisants qui, souvent, sont nuisibles à la végétation.

Les matières premières entrant dans ces engrais sont : la viande desséchée, des déchets de fabriques de colle, des absorbants, du sang, du cuir, du sulfate d'ammoniaque, du crud ammoniac, des phosphates naturels, etc. Dans la fabrication du superphosphate mélangé à la matière azotée, on remplace quelquefois l'acide sulfurique des chambres par des acides résidus (raffineries de pétrole, fabriques de nitrobenzine). On voit fréquemment des marchés ainsi libellés :

« L'engrais doit doser 2 à 3 % d'azote organique et ammoniacal, 10 % d'acide phosphorique dont la grande partie soluble et assimilable ».

L'analyse révèle bien le minimum d'azote et d'acide phosphorique garanti.

Un pareil engrais, dont la valeur vénale est de 5 à 6 francs, est vendu 22 et 23 francs aux agriculteurs. S'il n'y a pas tromperie sur la qualité de la marchandise vendue, il a y tromperie sur le prix de cette marchandise.

148. Analyse qualitative. — Ces engrais doivent être examinés à la loupe et au microscope de façon à isoler autant que possible les différents éléments et vérifier si la matière organique est du cuir dont l'assimilabilité est presque nulle, ou bien du sang, de la viande,

du goudron, etc, et si le phosphate est à l'état d'os ou de phosphate minéral.

Dans la plupart de ces engrais, on trouve des déchets de viande et des absorbants mélangés à du phosphate minéral et du crud ammoniac.

Le crud ammoniac apporte dans ces composts du sulfocyanure composé toxique pour la végétation.

On constate le sulfocyanure en traitant 5 grammes d'engrais par 20 centimètres cubes d'eau. La liqueur filtrée additionnée de perchlorure de fer se colore en rouge. La couleur ne disparaît pas par l'addition de l'acide chlorhydrique; de plus, elle est soluble dans l'éther (Cette expérience se fait dans un tube bouché).

Les formiates ⁽¹⁾ ne peuvent pas être confondus avec les sulfocyanures; ils donnent bien une coloration rouge avec le perchlorure de fer mais qui vire au jaune avec l'acide chlorhydrique. L'éther ne dissout pas la matière colorante.

149. Analyse quantitative. — L'azote est dosé par la chaux sodée (§ 25).

Nous devons signaler à ce sujet une précaution à observer. Lorsque l'engrais contient de l'azote ammoniacal et dégage, par conséquent, de

(1) Parmi les produits de la décomposition spontanée des matières végétales ou animales on trouve l'acide formique.

l'ammoniaque à froid avec la chaux sodée il ne faut pas faire le mélange avec l'alcali solide dans le mortier mais dans le tube à analyse. On verse dans le tube, avec la main en cuivre, une petite colonne de chaux sodée fine, puis une petite colonne d'engrais et on fait le mélange en agitant légèrement dans le tube qu'on a eu soin de boucher. Il faut faire les manipulations de remplissage rapidement pour ne pas perdre d'alcali volatil.

L'acide phosphorique soluble est dosé avec le citrate d'ammoniaque (§ 115).

L'acide phosphorique insoluble s'obtient en retranchant de l'acide phosphorique total (§ 56) l'acide phosphorique soluble.



CHAPITRE XII

PRIX DES ENGRAIS

150. — La loi du 4 février 1888 concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais exige la désignation sur la facture remise à l'acheteur de la teneur en éléments fertilisants Az, PhO^3 , KO, ainsi que leur état chimique.

Il ne suffit pas pour le cultivateur que la garantie portée sur la facture soit conforme, il faut qu'il soit renseigné sur la valeur agricole de l'engrais c'est-à-dire sur son analyse immédiate. En effet, il n'est pas indifférent que l'azote organique soit apporté par du sang, du cuir ou de la corne, que l'acide phosphorique soit à l'état de phosphate précipité, de phosphate naturel ou de poudre d'os, que la potasse soit à l'état de sulfate ou de chlorure, etc. Enfin le cultivateur doit être éclairé sur la valeur marchande de l'engrais.

Pour établir le prix d'un engrais, on consulte

les mercuriales que l'on trouve à la fin des journaux hebdomadaires d'agriculture.

Au cours actuel (1895), on prend comme base les chiffres suivants :

Azote organique	1 ^{fr} ,65	le kilogramme
Azote ammoniacal.	1 ^{fr} ,40	//
Azote nitrique	1 ^{fr} ,40	//
Acide phosphorique soluble .	0 ^{fr} ,65	//
Acide phosphorique insoluble	0 ^{fr} ,30	//
Potasse.	0 ^{fr} ,00	//

On a analysé un engrais chimique qui a donné :

	Pour ‰	
Azote organique	1,12	
Azote ammoniacal	3,26	
Acide phosphorique soluble	5,30	
Acide phosphorique insoluble.	0,84	
Potasse.	9,92	

Le calcul suivant indiquera la valeur vénale :

1,12 Azote organique à 1,65 le kilogr.	=	1 ^{fr} ,85
3,26 Azote ammoniacal à 1,40 //	=	4,56
5,30 Acide phosphorique soluble à 0,65 //	=	3,44
0,84 Acide phosphorique insoluble à 0,30 //	=	0,25
9,92 Potasse à 0,40 //	=	<u>3,97</u>
Total		14 ^{fr} ,07

D'après l'analyse : Prix des 100 kilogrammes d'engrais 14^{fr},07. En consultant les termes du marché, on voit de combien cette somme s'éloigne du prix offert par le vendeur.

ANNEXE

LOI CONCERNANT LA RÉPRESSION DES FRAUDES DANS LE COMMERCE DES ENGRAIS

Le Sénat et la Chambre des députés ont adopté,

Le Président de la République promulgue la loi
dont la teneur suit :

ART. 1^{er}. — Seront punis d'un emprisonnement de six jours à un mois et d'une amende de 50 à 2000 francs, ou de l'une de ces deux peines seulement : Ceux qui, en vendant ou en mettant en vente des engrais ou amendements, auront trompé ou tenté de tromper l'acheteur, soit sur leur nature, leur composition ou le dosage des éléments utiles qu'ils contiennent, soit sur leur provenance, soit par l'emploi, pour les désigner ou les qualifier, d'un nom qui, d'après l'usage, est donné à d'autres substances fertilisantes.

En cas de récidive, dans les trois ans qui ont suivi la dernière condamnation, la peine pourra être élevée à deux mois de prison et 4 000 francs d'amende.

Le tout sans préjudice de l'application du paragraphe 3 de l'article 1^{er} de la loi du 27 mars 1851, relatif aux fraudes sur la quantité des choses livrées, et des

articles 7, 8 et 9 de la loi du 23 juin 1857 concernant les marques de fabrique et de commerce.

ART. 2. — Dans les cas prévus à l'article précédent, les tribunaux peuvent, en outre des peines ci-dessus portées, ordonner que les jugements de condamnation seront, par extraits ou intégralement, publiés dans les journaux qu'ils détermineront, et affichés sur les portes de la maison et des ateliers ou magasins du vendeur, et sur celle des mairies de son domicile et de celui de l'acheteur.

En cas de récidive dans les cinq ans, ces publications et affichages seront toujours prescrits.

ART. 3. — Seront punis d'une amende de 11 à 15 francs inclusivement ceux qui, au moment de la livraison, n'auront pas fait connaître à l'acheteur, dans les conditions indiquées à l'article 4 de la présente loi, la provenance naturelle ou industrielle de l'engrais ou de l'amendement vendu et sa teneur en principes fertilisants.

En cas de récidive dans les trois ans, la peine de l'emprisonnement pendant cinq jours au plus pourra être appliquée.

ART. 4. — Les indications dont il est parlé à l'article 3 seront fournies, soit dans le contrat même, soit dans le double de commission délivré à l'acheteur au moment de la vente, soit dans la facture remise au moment de la livraison.

La teneur en principes fertilisants sera exprimée par les poids d'azote, d'acide phosphorique et de potasse contenus dans 100 kilogrammes de marchandise facturée telle qu'elle est livrée, avec l'indication de la nature ou de l'état de combinaison de ces corps, sui-

vant les prescriptions du règlement d'administration publique dont il est parlé à l'article 6.

Toutefois, lorsque la vente aura été faite avec stipulation du règlement du prix d'après l'analyse à faire sur échantillon prélevé au moment de la livraison, l'indication préalable de la teneur exacte ne sera pas obligatoire, mais mention devra être faite du prix du kilogramme de l'azote, de l'acide phosphorique et de la potasse contenus dans l'engrais, tel qu'il est livré, et de l'état de combinaison dans lequel se trouvent ces principes fertilisants, la justification de l'accomplissement des prescriptions qui précèdent sera fournie, s'il y a lieu, en l'absence de contrat préalable ou d'ac cusé de réception de l'acheteur, par la production, soit du copie de lettres du vendeur, soit de son livre de factures régulièrement tenu à jour et contenant l'énoncé prescrit par le présent article.

ART. 5. — Les dispositions des articles 3 et 4 de la présente loi ne sont pas applicables à ceux qui auront vendu, sous leur dénomination usuelle, des fumiers, des matières fécales, des composts, des gadones ou boues de ville, des déchets de marchés, des résidus de brasserie, des varechs et autres plantes marines pour engrais, des déchets frais d'abattoirs, de la marne, des faluns, de la tangué, des sables coquilliers, des chaux, des plâtres, des cendres ou des suies provenant des houilles ou autres combustibles.

ART. 6. — Un règlement d'administration publique prescrira les procédés d'analyse à suivre pour la détermination des matières fertilisantes des engrais; et statuera sur les autres mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi.

ARR. 7. — La loi du 27 juillet 1867 est et demeure abrogée.

ARR. 8. — La présente loi est applicable à l'Algérie et aux Colonies.

La présente loi, délibérée et adoptée par le Sénat et par la Chambre des députés, sera exécutée comme loi de l'État.

Fait à Paris, le 4 février 1888.

Signé : CARNOT.

Par le Président de la République :

Le ministre de l'Agriculture,

Signé : VIETTE.

RÈGLEMENT D'ADMINISTRATION PUBLIQUE
 POUR L'APPLICATION DE LA LOI
 RELATIVE A LA RÉPRESSION DES FRAUDES
 DANS LE COMMERCE DES ENGRAIS (1)

Le Président de la République Française,
 Sur le rapport du ministre de l'Agriculture,
 Vu la loi du 4 février 1888 concernant la répression
 des fraudes dans le commerce des engrais, et notam-
 ment l'article 6, ainsi conçu :

« ART. 6. — Un règlement d'administration publi-
 que prescrira les procédés d'analyse à suivre pour
 la détermination des matières fertilisantes des engrais,

(1) Voir le texte de la loi, *Bull.* 1888, p. 176.

et statuera sur les autres mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi »;

Le Conseil d'État entendu,

DÉCRÈTE :

ART. 1^{er}. — Tout vendeur d'engrais ou amendement, autre que l'un de ceux mentionnés à l'article 5 de la loi du 4 février 1888, est tenu d'indiquer soit dans le contrat de vente, soit dans le double de la commission délivré à l'acheteur au moment de la vente, soit dans une facture remise ou envoyée à l'acheteur au moment de la livraison ou de l'expédition de l'engrais ou amendement :

1^o Le nom dudit engrais ou amendement;

2^o Sa nature ou la désignation permettant de le différencier de tout autre engrais ou amendement;

3^o Sa provenance, c'est-à-dire le nom de l'usine ou de la maison qui l'a fabriqué ou fait fabriquer, s'il s'agit d'un produit industriel, ou le lieu géographique d'où il est tiré, s'il s'agit d'un engrais naturel, soit pur, soit simplement trié et pulvérisé.

: ART. 2. — Les indications prescrites par l'article qui précède doivent être complétées par la mention de la composition de l'engrais ou amendement.

Cette composition doit être exprimée par les poids des éléments fertilisants contenus dans 100 kilogrammes de la marchandise facturée, telle qu'elle est livrée, et dénommés ci-après :

Azote nitrique;

Azote ammoniacal;

Azote organique;

Acide phosphorique en combinaison soluble dans l'eau ;

Acide phosphorique en combinaison soluble dans le citrate d'ammoniaque ;

Acide phosphorique en combinaison insoluble ;

Potasse en combinaison soluble dans l'eau ;

Pour l'azote organique et la combinaison soluble dans l'eau, l'origine ou l'indication de la matière première dont ils proviennent doit être mentionnée.

Dans tous les cas, la teneur par 100 kilogrammes d'engrais ou amendement est exprimée en azote élémentaire (Az), en acide phosphorique anhydre (PhO^3) et en potasse anhydre (KO).

Les mots « pour cent » dans l'indication du dosage doivent être exprimés en toutes lettres.

ART. 3. — Lorsque la vente est faite avec stipulation du règlement du prix d'après l'analyse à faire sur un échantillon prélevé au moment de la livraison, l'indication de la composition de l'engrais ou amendement telle qu'elle est exigée par l'article 2 qui précède, n'est pas obligatoire ; mais le vendeur est tenu de mentionner, en outre des prescriptions de l'article 1^{er} :

Le prix du kilogramme d'azote nitrique ;

Le prix du kilogramme d'azote ammoniacal ;

Le prix du kilogramme d'azote organique ;

Le prix du kilogramme d'acide phosphorique en combinaison soluble dans l'eau ;

Le prix du kilogramme d'acide phosphorique en combinaison soluble dans le citrate d'ammoniaque ;

Le prix du kilogramme d'acide phosphorique en combinaison insoluble ;

Le prix du kilogramme de potasse en combinaison soluble dans l'eau ;

Pour l'azote organique et la potasse en combinaison soluble dans l'eau, l'origine ou l'indication de la matière dont ils proviennent doit être mentionnée.

Les prix se rapportent toujours au kilogramme d'azote élémentaire (Az), d'acide phosphorique anhydre (P_2O_5) et de potasse (KO).

Arr. 4. — Les infractions aux dispositions de la loi du 4 février 1888 et à celles du présent règlement d'administration publique seront constatées par tous officiers de police judiciaire et agents de la force publique.

S'il y a doute ou contestation sur l'exactitude des indications mentionnées dans les contrats de vente, factures ou commissions destinés à l'acheteur, il peut être procédé, soit d'office, soit à la demande des parties intéressées, à la prise d'échantillon et à l'expertise de l'engrais ou amendement vendu.

Arr. 5. — Quand il est procédé d'office à la prise d'échantillon, celle-ci est faite par le maire de la localité ou son adjoint ou le commissaire de police, soit dans les magasins ou entrepôts, soit dans les gares ou ports de départ ou d'arrivée.

Arr. 6. — Au cas où il est procédé à la prise des échantillons, à la demande des parties intéressées, les échantillons sont prélevés contradictoirement par les parties au lieu de la livraison.

Si le vendeur refuse d'assister à la prise d'échantillon ou de s'y faire représenter, il y est procédé, à la requête et en présence de l'acheteur ou de son représentant, par le maire ou le commissaire de police du lieu de la livraison.

ART. 7. — Les échantillons sont toujours pris en trois exemplaires; chacun d'eux est enfermé dans un vase en verre ou en grès vernis, immédiatement bouché avec un bouchon de liège sur lequel le magistrat qui aura procédé à la prise d'échantillon attachera une bande de papier qu'il scellera de son sceau.

Une étiquette engagée dans l'un des cachets porte le nom de l'engrais ou amendement, la date de la prise d'échantillon et le nom de la personne ou du fonctionnaire ou agent qui requiert l'analyse.

ART. 8. — Chaque prise d'échantillon est constatée par un procès-verbal qui relate :

- 1° La date et le lieu de l'opération;
- 2° Les noms et qualités des personnes qui y ont procédé;
- 3° La copie des marques et étiquettes apposées sur les enveloppes de l'engrais ou amendement;
- 4° La copie du contrat de vente, du double de la commission ou de la facture;
- 5° La marque imprimée sur les cachets et la couleur de la cire,
- 6° Le nombre des colis dans lesquels ont été prélevés des échantillons, ainsi que le nombre total des colis composant le lot échantillonné.
- 7° Enfin toutes les indications jugées utiles pour établir l'authenticité des échantillons prélevés et l'identité industrielle de la marchandise vendue.

ART. 9. — Des trois exemplaires de chaque échantillon d'engrais ou d'amendement, l'un est remis ou envoyé au vendeur, l'autre est transmis à un chimiste expert pour servir à l'analyse, le troisième est con-

servé, en dépôt, au greffe du tribunal de l'arrondissement, pour servir, s'il y a lieu, à de nouvelles vérifications ou analyses.

Dans le cas où la prise d'échantillon a lieu d'un commun accord ou à la requête de l'acheteur, les parties peuvent convenir du choix du chimiste expert.

En cas de désaccord, ou en cas de prise d'échantillon d'office, le chimiste expert est désigné par le juge de paix du canton, sur la réquisition du magistrat qui a procédé à l'opération, ou, à son défaut, de la partie la plus diligente.

L'échantillon est remis au chimiste expert ; en même temps transmission est faite à celui-ci de la copie des énonciations de provenance et de dosage formulées par le vendeur, conformément aux articles 1, 2 et 3 du présent décret.

ART. 10. — L'expertise est faite par l'un des chimistes experts désignés par le ministre de l'agriculture et dont la liste est révisée tous les ans dans le courant du mois de janvier.

Les frais de l'expertise sont réglés d'après un tarif arrêté par le ministre.

ART. 11. — L'analyse de l'échantillon doit être effectuée dans un délai de dix jours, au plus, à partir de la remise de l'échantillon au chimiste expert.

ART. 12. — L'analyse doit être faite d'après les procédés indiqués ci-après :

I. Préparation de l'échantillon.

L'échantillon doit être amené à un état d'homogénéité parfaite.

II. Dosage des éléments utiles.

1° AZOTE.

a) *Azote nitrique*. — On transforme l'acide nitrique en bioxyde d'azote au moyen de l'ébullition avec du protochlorure de fer, et on compare le volume du bioxyde d'azote obtenu au volume que donne une quantité connue de nitrate pur.

b) *Azote ammoniacal*. — On distille en présence d'un alcali la matière additionnée d'eau, en se servant d'un appareil à serpentín ascendant.

L'ammoniaque est recueillie dans l'acide titré.

c) *Azote organique*. — On le détermine par le chauffage de la matière avec la chaux sodée, qui le transforme en ammoniaque qu'on reçoit dans une liqueur titrée. Les nitrates qui peuvent se trouver dans l'engrais sont préalablement enlevés.

On dose encore l'azote organique en traitant la matière par l'acide sulfurique additionné d'un peu de mercure; l'azote, amené ainsi à l'état de sulfate d'ammoniaque, est dosé comme il est dit au paragraphe qui précède; il y a lieu aussi d'exclure l'azote nitrique.

2° ACIDE PHOSPHORIQUE.

a) Acide phosphorique total. — On dissout l'engrais ou amendement dans l'acide chlorhydrique et on maintient en dissolution l'oxyde de fer et l'alumine ainsi que la chaux par du citrate d'ammoniaque. On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on calcine pour le transformer en pyrophosphate, et on pèse.

Si la chaux est en trop forte proportion, on l'élimine au préalable par l'oxalate d'ammoniaque.

b) Acide phosphorique en combinaison soluble dans l'eau. — On traite la matière par l'eau distillée en évitant un contact prolongé; on filtre et, dans la solution filtrée, on précipite l'acide phosphorique et on dose celui-ci comme il est dit dans le paragraphe précédent (*a*).

c) Acide phosphorique en combinaison soluble dans le citrate d'ammoniaque. — On traite la matière à froid par le citrate d'ammoniaque alcalin, en laissant le contact se prolonger pendant douze heures, et on précipite dans la solution l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour les trois dosages *a*, *b* et *c*, au lieu de précipiter directement l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on peut, au préalable, le précipiter par le nitromolybdate d'ammoniaque en dissolution nitrique. Le précipité obtenu est dissous dans l'ammoniaque et on détermine l'acide phosphorique en le transformant, comme dans les cas précédents, en phosphate ammoniaco-magnésien.

3° POTASSE EN COMBINAISON SOLUBLE DANS L'EAU.

a) Dosage à l'état de perchlorate. — La potasse est amenée à l'état de perchlorate; celui-ci est lavé à l'alcool, séché et pesé.

b) Dosage par le platine réduit. — La potasse est précipitée à l'état de chlorure doublé de platine et de potassium; ce précipité, lavé à l'alcool, est traité par le formiate de soude, qui précipite le platine métallique dont on prend le poids après lavage et calcination.

De la quantité du platine, on déduit le poids de la potasse.

c) Dosage à l'état de chlorure double de platine de potassium. — On amène les sels de potasse à l'état de chloroplatinate qu'on pèse après lavage à l'alcool et dessiccation.

Le ministre de l'agriculture règle, par une instruction, sur l'avis conforme du Comité consultatif des stations agronomiques et des laboratoires agricoles, les détails de chacun des procédés d'analyse mentionnés comme ci-dessus.

ART. 13. — Le chimiste expert, dans son rapport, indique les tolérances d'écart qui lui paraissent admissibles, en tenant compte :

1° Du degré d'homogénéité dont l'engrais est susceptible;

2° Des changements qu'il a pu subir suivant sa nature entre la livraison et l'analyse;

3° Et enfin du degré de précision des procédés d'analyse suivis.

Il conclut en donnant son avis sur les circonstances

qui ont pu, indépendamment de la volonté du vendeur, modifier la composition de l'engrais.

ART. 14. — Le rapport du chimiste expert est déposé au greffe du tribunal qui a procédé à la désignation de l'expert. Avis du dépôt est donné par l'expert aux parties intéressées, au moyen d'une lettre recommandée.

Si le vendeur conteste l'analyse, il doit faire la déclaration dans un délai de huit jours à partir du jour du dépôt, le jour de la notification non compris. Dans ce cas, le troisième exemplaire de l'échantillon est soumis à une contre-expertise par un chimiste expert choisi sur la liste dressée par le ministre et désigné par le président du tribunal de l'arrondissement où il a été procédé à la prise d'échantillon.

ART 15. — Le chimiste expert chargé de la contre-expertise, fait, dans les huit jours à partir de celui où l'échantillon lui a été remis, l'analyse de l'engrais ou de l'amendement et rédige son rapport dans les formes indiquées à l'article 13 ci-dessus.

ART. 16. — Le rapport du chimiste expert chargé de la contre-expertise est déposé au greffe du tribunal civil où il a été procédé à la prise d'échantillon.

Avis du dépôt est donné par l'expert aux parties intéressées au moyen d'une lettre recommandée.

ART. 17. — Les rapports des chimistes experts, l'ensemble des procès-verbaux de prise d'échantillon, sont transmis au procureur de la République pour y être donné telle suite que de droit.

ART. 18. — Cette transmission a lieu, par les soins du chimiste expert, dans les huit jours qui suivent l'expiration du délai imparti par l'article 15

pour contester l'analyse, quand l'analyse n'a pas été contestée par le vendeur, et par ceux du chimiste chargé de la contre-expertise, au cas où il a été procédé à cette opération, dans les quarante-huit heures qui suivent la clôture du rapport.

ART. 19. — Le ministre de l'agriculture est chargé de l'exécution du présent décret, qui sera inséré au *Bulletin des Lois*.

Fait à Paris, le 10 mars 1889.

Signé : CARNOT.

Par le Président de la République :

Le ministre de l'Agriculture,

Signé : Léopold FAYE.

BIBLIOGRAPHIE

- ÉLIE DE BEAUMONT. — *Étude sur l'utilité agricole et sur les gisements géolog. du phosphore.* Paris, 1857.
- BOBIERRE. — *Le noir animal.* Paris, 1856.
- *Leçons de chimie agricole.* Paris, 1872.
- *Du phosphate de chaux et de son emploi agricole.* Paris, 1858.
- BOUSSINGAULT. *Économie rurale.* Paris, 1851.
- *La fosse à fumier.* Paris, 1858.
- *Agronomie, Chimie agricole et physiologie.* Paris, 1860-1891.
- BRASSIER. — *Sur le dosage de l'acide phosphorique.* An. Ch. et Ph. 4^e S. t. VII, p. 355.
- CHEVREUL. — *Sur la présence de l'acide avique dans un échantillon de guano et réflexions sur l'estimation de la valeur vénale des engrais d'après leur analyse élémentaire.* C. R. t. LXXVI, p. 1285, 1313, 1376, 1505.
- CHODZKO. — *Mémoire sur la production de l'engrais atmosphérique.* Paris, 1858.
- CROCHETELLE et DUMONT. — *De l'influence des chlorures sur la nitrification.* C. R. t. CXIX, p. 93.
- DEHÉRAIN. — *Recherches sur l'emploi agricole des phosphates.* Paris, 1860.
- *Traité de chimie agricole.* Paris, 1892.
- *Le fumier de ferme.* Rev. scientifique, t. LII, p. 289.
- DUPONT. — *Jaugeage, graduation et vérification des instruments de chimie.* Bulletin de l'association des chimistes, de sucrerie et de distillerie. Sept. 1894.
- ROBERT FORTUNE. — *Voyage agricole et horticole en Chine.* Traduit de l'anglais par le baron de Lagarde Montlezun. Paris, 1853.
- GARCILASSO DE LA VEGA. — *Histoire des Incas du Pérou.* Paris, 1830.

AIMÉ GIRARD. — *Recherches sur la destruction et l'utilisation des cadavres des animaux morts de maladies contagieuses et notamment du charbon.* C. R. t. XCVII, p. 74.

GIRARDIN. — *Des fumiers et engrais animaux.* Paris, 1876.

GUEYMARD. — *Recueil d'analyses chimiques à l'usage de l'agriculture moderne.* Grenoble, 1868.

HOUCHEAU. — *Sur un azotimètre pour le dosage des engrais,* C. R. t. LXXIII, p. 1114.

— *Sur le dosage rapide de l'azote total dans les substances qui le contiennent à la fois sous les trois états organique, ammoniacal et nitrique.* C. R. t. C. p. 1445.

JOULIE. — *Sur l'essai commercial des nitrates.* C. R. t. LXXVI, p. 230.

— *Dosage de l'acide phosphorique dans tous les produits qui intéressent l'agriculture et la physiologie.* M. Q. 1872-1873.

— *Guide pour l'achat et l'emploi des engrais chimiques.* Paris, 1876.

— *Sur la composition et les exigences des céréales.* M. Q. 1894.

KUHLMANN. — *Expériences sur la fertilisation des terres par les sels ammoniacaux, les nitrates et d'autres composés azotés.* C. R. t. XVII, p. 1118.

— *Expériences concernant la théorie des engrais.* An. Ch. et Ph. 3^e série, t. XVIII, p. 138.

L'HÔTE. — *Analyses comparées des eaux-vannes et de la poudrette provenant des vidanges de Paris.* A. Ch. et Ph. 3^e série, t. LX, p. 197.

— *Sur la fabrication du sulfate d'ammoniaque à l'aide des déchets azotés.* C. R. T. LXXVI, p. 1085.

— *Sur un procédé d'enrichissement des phosphates à gangue carbonatée.* C. R. t. LXXXVIII, p. 295.

- LIEBIG. — *Les lois naturelles de l'agriculture*. Paris, 1862.
- MILLOT. — *Phosphates et superphosphates*. Dictionnaire d'agriculture de Barral, t. IV, p. 121.
- MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE, DU COMMERCE ET DES TRAVAUX PUBLICS. — *Enquête sur les engrais industriels*. Imprimerie impériale, 1865.
- MÜNTZ. — *Analyse chimique. Méthodes analytiques appliquées aux substances agricoles*, Encyclopédie de Frémy. Paris, 1888.
- MÜNTZ et A. CH. GIRARD. — *Les engrais*. Paris, 1888 gr.
- *Sur la valeur comparée des engrais organiques comme fumures azotées*. An. agron. t. XVII, p. 289.
- PAULET. — *L'engrais humain*. Paris, sans date.
- PELIGOT. — *Sur un procédé propre à déterminer d'une manière rapide la quantité d'azote contenue dans les substances organiques*. C. R. t. XXIV, p. 550.
- *Traité de chimie analytique appliquée à l'agriculture*. Paris, 1883.
- REISET. — *Observations sur le procédé analytique proposé par MM. Varrentrapp et Will pour la détermination de l'azote dans les substances organiques et sur quelques circonstances nouvelles de la formation de l'ammoniaque*. C. R. t. XV, p. 154.
- *Recherches pratiques et expérimentales sur l'agronomie*. Paris, 1863.
- ROHART. — *Guide de la fabrication économique des engrais*. Paris, 1858.
- RONNA. — *Fabrication et emploi des phosphates de chaux en Angleterre*. Paris, 1864.
- SCHLÆSING. — *Contribution à l'étude de la chimie agricole*. Encyclopédie Fremy. Paris, 1885.
- SCHWERTZ. — *Préceptes d'agriculture pratique*. Traduits par de Schauenburg. Paris 1839.
- WOLFF. — *Les engrais*. Trad. par Damseaux. Paris, 1887.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	5

CHAPITRE PREMIER

<i>Laboratoire, balances, matériel</i>	7
Laboratoire.	7
Balances. Pesées	8
Matériel de platine	9
Porcelaine. Verrerie	11
Instruments gradués	12
Papier à filtrer	15
Mortiers. Tamis. Appareils de chauffage . . .	17

CHAPITRE II

<i>Dosage de l'eau</i>	20
Étuve de Gay-Lussac. Étuve de Wiesnegg . . .	20

CHAPITRE III

	Pages
<i>Dosage de l'azote sous ses différents états</i> . . .	22
Dosage de l'azote organique	22
Procédé de la chaux sodée	23
Azotimètre de M. Houzeau	40
Procédé de Kjeldahl	42
Dosage de l'azote ammoniacal	44
Procédé Boussingault. Procédé Schløsing.	45
Dosage de l'azote nitrique	49
Procédé Schløsing. Essai des nitrates	51
" Dosage d'une petite quan- tité d'azote nitrique	53
Dosage de l'azote total	56
Méthode de Dumas	56
Procédé de M. Houzeau	66

CHAPITRE IV

<i>Dosage de l'acide phosphorique</i>	68
Procédé à l'ammoniaque	68
Procédé au citrate. Réactifs.	70
Liqueurs titrées	71
Dosage par pesée.	74
Dosage par liqueur titrée.	77

CHAPITRE V

	Pages
<i>Dosage de la potasse</i>	82
Réactifs. Eau de Baryte. Carbonate d'ammonia- que. Bichlorure de platine.	84
Dosage à l'état de chloroplatinate.	86

CHAPITRE VI

<i>Examen et analyse des différents engrais</i>	89
Prise des échantillons. Pulvérisation.	89
Engrais organiques azotés	91
Fumier de ferme.	91
Guano du Pérou	96
Guano de chauve-souris	101
Colombine. Poulaitte	103
Eaux-Vannes. Poudrette	104
Engrais Goux (fumier humain).	113
Sang desséché	114
Viande desséchée.	118
Corne broyée	119
Déchets de laine, de cuir, de plumes	120
Déchets de poissons.	122

CHAPITRE VII

<i>Matières phosphatées</i>	126
Phosphates d'origine animale	129
Os verts	127
Os dégelatinés.	128
Noir animal.	128

	Pages
Phosphates minéraux	129
Des gisements du phosphore d'après Elie de Beaumont.	129
Phosphate cristallisé, Phosphorite.	133
Composition des phosphates naturels	134
Enrichissement des phosphates.	134
Thermophosphate.	136
Détermination de l'assimilabilité relative des phosphates	136
Analyse des phosphates	139
Scories de déphosphoration	143
Superphosphates	146
Superphosphate d'os verts.	147
Superphosphate d'os dégelatinés	148
Superphosphate minéral	149
Analyse des superphosphates	151
Phosphates précipités	155

CHAPITRE VIII

<i>Engrais azotés salins</i>	157
Sulfate d'ammoniaque	157
Nitrate de soude	159
Nitrate de potasse	166

CHAPITRE IX

<i>Engrais potassiques</i>	168
Chlorure de potassium.	168
Sulfate de Potasse	169
Kaïnite	171

CHAPITRE X

<i>Engrais chimiques</i>	172
Analyse d'un engrais complet	175

CHAPITRE XI

<i>Engrais divers</i>	180
Engrais animal	180
Superphosphate azoté	180
Phospho-guano. Phospho. Engrais organique.	181

CHAPITRE XII

<i>Prix des engrais</i>	185
-----------------------------------	-----

ANNEXE

Loi concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais	187
Règlement d'administration publique	190
BIBLIOGRAPHIE	201

(ST-AMAND CHER). IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES

Vient de Paraître

Cours
de Chimie

Minérale, Organique
et Biologique

Par Armand GAUTIER

Membre de l'Institut
Professeur de chimie à la Faculté
de Médecine de Paris
Membre de l'Académie
de Médecine

Tome II. — Chimie Organique

2^e ÉDITION

1 vol. gr. in-8° avec 72 figures dans le texte . . . 16 fr.

TOME I. — *Chimie Minérale*. 2^e édition revue et mise au courant des travaux les plus récents. 1 vol. gr. in-8° avec 244 figures. 16 fr.

TOME III. — *Chimie Biologique*. 1 vol. in-8° avec 122 figures 18 fr.

Ouvrages
de M. TROOST

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Précis de Chimie 28^e édition, entièrement refondue
(notation atomique) 1 vol. in-18 avec 222 fig., cartonné. 3 fr.

Traité élémentaire de Chimie (2 éditions
sont simultanément en vente).

10 ^e édition, notation en équivalents. 1 volume in-8, avec 473 figures. 8 fr.	11 ^e édition, <u>notation atomique</u> . 1 vol. in-8, avec 532 figures. 8 fr.
--------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------

TRAITÉ
DE
PATHOLOGIE GÉNÉRALE

PUBLIÉ PAR

Ch. BOUCHARD

Membre de l'Institut

Professeur de Pathologie générale à la Faculté de Médecine de Paris

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

G.-H. ROGER

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris

Médecin des Hôpitaux

COLLABORATEURS

MM. Arnozan — D'Arsonval — Benni — R. Blanchard — Bourcy — Brun — Cadiot — Chabrié — Chantemesse — Charrin — Chauffard — Courmont — Déjerine — Pierre Delbet — Derignac — Devic — Ducamp — Mathias Duval — Féré — Frémy — Gaucher — Gilbert — Girode — Gley — Guignard — Louis Guinon — A. F. Guyon — Hallé — Hénocque — Hugounenq — Lambling — Landouzy — Laveran — Lebreton — Le Gendre — Lejars — Le Noir — Lermoyez — Letulle — Lubet-Barbon — Marfan — Mayor — Ménétrier — Nicaise — Pierret — G.-H. Roger — Gabriel Roux — Ruffer — Raymond — Tripier — Vuillemin — Fernand Vidal.

Conditions de la publication :

Le Traité de Pathologie générale sera publié en 6 volumes grand in-8°. Chaque volume comprendra environ 900 pages, avec nombreuses figures dans le texte.

Le tome I est en vente; le tome II sera mis en vente très prochainement. Les autres volumes seront mis en vente successivement et à des intervalles rapprochés.

L'éditeur accepte jusqu'à la publication du second volume des souscriptions au prix à forfait de **102 francs**, quels que soient l'étendue de l'ouvrage et le prix définitif de la publication terminée.

DIVISIONS DU TOME PREMIER

1 vol. gr. in-8° de 1018 pages avec figure dans le texte. 48 fr.

- H. ROGER**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — Introduction à l'étude de la pathologie générale.
- H. ROGER ET P.-J. CADIOT**. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux.
- P. VUILLEMIN**, chargé de cours à la Faculté de médecine de Nancy. — Considérations générales sur les maladies des végétaux.
- MATHIAS DUVAL**, professeur à la Faculté de médecine de Paris — Pathogénie générale de l'embryon. Tératogénie.
- LE GENDRE**, médecin des hôpitaux. — L'hérédité et la pathologie générale.
- BOURCY**, médecin des hôpitaux. — Prédilection et immunité.
- MARFAN**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — La fatigue et le surmenage.
- LEJARS**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, chirurgien des hôpitaux. — Les Agents mécaniques.
- LE NOIR**. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son.
- D'ARSONVAL**, membre de l'Institut, professeur au Collège de France. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante.
- LE NOIR**. — Les Agents chimiques : les caustiques.
- H. ROGER**. — Les intoxications.

DIVISIONS DU TOME II

- CHARRIN**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — L'infection.
- GUIGNARD**, membre de l'Institut, professeur à l'Ecole de pharmacie. — Notions générales de morphologie bactériologique.
- HUGOUNENQ**, professeur à la Faculté de médecine de Lyon. — Notions de chimie bactériologique.
- ROUX**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon. — Les microbes pathogènes.
- CHANTEMESSE**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — Habitat des microbes.
- LAVERAN**, membre de l'Académie de médecine. — Des maladies épidémiques.
- R. BLANCHARD**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine. — Les parasites.
- RUFFER**. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes.

Le Traitement
DE
LA COXALGIE

PAR

Le Dr F. CALOT

Chirurgien en chef de l'Hôpital Rothschild
de l'Hôpital Cazin-Perrochaud et du dispensaire de Berck

1 vol. in-18 avec 41 figures en photogravure. Relié, peau
pleine 5 fr.

Traitement Rationnel
DE
LA PHTISIE

PAR

Le Dr Ch. SABOURIN

Ancien interne des Hôpitaux de Paris
Lauréat de l'Académie des Sciences et de la Faculté de Paris
Directeur de la station climatérique de Vernet-les-Bains (Pyr.-Or.)

1 vol. in-16 relié peau pleine 4 fr.

TRAITÉ PRATIQUE DE PRÉVISION DU TEMPS

Par **J.-R. PLUMANDON**

Météorologiste à l'Observatoire du Puy-de-Dôme
Officier de l'Instruction publique

1 vol. in-8° avec fig. et cartes en couleur, cartonné. **2 fr.**
franco par poste. **2 fr. 50**

Prévoir le temps, ne serait-ce que celui du lendemain, c'est un peu le rêve de tout le monde, et surtout celui des agriculteurs. C'est qu'en effet, tous les travaux agricoles : labourage, semailles, fauchaison, moisson, vendanges, etc., produisent plus ou moins selon qu'ils seront exécutés par un temps favorable ou défavorable. Comment le savoir ? Cela ne se devine pas ; mais c'est un problème qu'on peut résoudre, sinon avec une rigueur mathématique, du moins avec de grandes probabilités d'exactitude. Les connaissances nécessaires sont simples et faciles à acquérir. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à lire le traité de M. Plumandon. C'est même une des grandes qualités de l'ouvrage d'être à la portée de tout le monde.

DEUX ANNÉES

AU

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

(11 Janvier 1893 — 27 Janvier 1895)

Par **Albert VIGER**

1 vol. in-16. **3 fr. 50**

L'auteur n'a pas eu la prétention de faire de ce livre un exposé de doctrines politiques, ni un prétexte de polémiques économiques. Il a tenu simplement à constituer une collection de documents établissant la synthèse d'une série de faits administratifs. Durant deux années, soit du 11 janvier 1893 au 27 janvier 1895, M. Viger a été appelé à occuper le Département de l'agriculture dans les ministères Ribot, Charles Dupuy et Casimir-Périer. Il a donc partagé avec ses prédécesseurs, MM. Méline et Develle, le privilège de conserver la direction du Ministère de l'Agriculture pendant une longue période, malgré la répercussion des événements politiques.

Au cours de ces deux années, des faits importants se sont succédé, des événements touchant gravement notre production agricole se sont présentés, des mesures intéressantes ont dû être prises, quelques réformes furent accomplies, dont il nous a semblé utile de rappeler la nature et la portée.

REVUE DES SCIENCES

Et de leurs Applications aux Arts et à l'Industrie

Journal Hebdomadaire Illustré

RÉDACTEUR EN CHEF

Gaston TISSANDIER



Succès par Succès

Recettes et Procédés Utiles

Récréations Scientifiques

Actualités Scientifiques

Boîte aux Lettres

44 VOLUMES

PUBLIÉS

Les Abonnements et Renouvellements sont reçus

à la Librairie G. MASSON

120, BOULEVARD ST-GERMAIN, PARIS



Vingt-Trois Années

Un an : Paris, 20 fr. Départements, 25 fr. Union postale, 26 fr.

Six mois — 10 fr. — 12 fr. 50 — 13 fr.

PRIX

d'Abonnements :

Le Numéro : 50 Centimes



RECETTES
DE
L'ÉLECTRICIEN

Colligées et mises en ordre

Par **E. HOSPITALIER**

Ingénieur des Arts et Manufactures
Professeur à l'École de physique et de chimie industrielles
de la Ville de Paris

Rédacteur en chef de l'*Industrie Électrique*

1 vol. in-18 avec figures dans le texte, cartonné toile anglaise 4 fr.

DU MÊME AUTEUR

FORMULAIRE

DE

L'ÉLECTRICIEN

Treizième Année — 1895

1 vol. in-18 avec figures dans le texte, cartonné toile anglaise 5 fr.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
D'ÉLECTRICITÉ

Par **J. JOUBERT**

Inspecteur général de l'Instruction publique

3^e édition. 1 vol. petit in-8°, avec 379 figures 8 fr.

SYSTÈMES COLONIAUX

ET

PEUPLES COLONISATEURS

DOGMES ET FAITS

Par Marcel DUBOIS

Professeur de Géographie coloniale à la Sorbonne

1 vol. in-18. 3 fr. 50

C'est l'évolution des systèmes coloniaux, ce sont les modifications apportées par chaque peuple dans sa manière de coloniser que M. Marcel Dubois a voulu brièvement retracer dans son livre. On y trouvera une rapide histoire de la colonisation depuis l'antiquité jusqu'à notre époque, non seulement chez les peuples qu'on est convenu de regarder comme des peuples colonisateurs, mais chez d'autres qu'on oublie à tort, les Russes par exemple. L'auteur termine son travail en énonçant des idées forts justes sur la continuité des doctrines et des pratiques coloniales en France, et en mettant en relief quelques mérites trop rabaisés de nos hommes d'État et de nos institutions.

Recettes et

Procédés utiles

RECUEILLIS PAR

GASTON TISSANDIER

RÉDACTEUR EN CHEF DU JOURNAL « LA NATURE »

QUATRE SÉRIES PUBLIÉES

Formant 4 volumes in-18 avec figures

Chaque volume est vendu séparément :

Broché. . . . 2 fr. 25 | Cartonné 3 fr.

Ces quatre volumes contiennent une mine inépuisable de renseignements et de documents que l'auteur a compulsés et méthodiquement réunis. Ils seront utilement consultés par les personnes appartenant aux professions les plus différentes : femmes de ménage, chimistes, physiciens, industriels, et généralement tous les amateurs et amis des sciences.

En outre, on trouve dans cet ouvrage la description de petits appareils domestiques, de systèmes bien conçus que le lecteur aura intérêt à connaître, et dont il aura occasion de se servir avec profit.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS
Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris

COURS DE PHYSIQUE

DE
L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

PAR M. J. JAMIN

QUATRIÈME ÉDITION

AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE,

PAR

M. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre Tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et 14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE COMPLET) 72 fr.

On vend séparément :

TOME I. — 9 fr.

- (*) 1^{er} fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec 150 fig. et 1 planche 5 fr.
2^e fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

- (*) 1^{er} fascicule. — *Thermométrie. Dilatations*; avec 98 fig. 5 fr.
(*) 2^e fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches 5 fr.
3^e fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la chaleur*; avec 47 figures 5 fr.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures. 4 fr.
(*) 2^e fascicule. — *Optique géométrique*; avec 139 figures et 3 planches. 4 fr.
3^e fascicule. — *Étude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur 14 fr.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1^{er} fascicule ; Tome II, 1^{er} et 2^e fascicules ; Tome III, 2^e fascicule.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

TOME IV (1^{re} Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

1^{er} fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 fig. et 1 planche 7 fr.

2^e fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 fig. et 1 planche 6 fr.

TOME IV. — (2^e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

3^e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Electromagnétisme. Induction*; avec 240 figures. 8 fr.

4^e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 fig. et 1 pl. 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs, des quatre volumes du Cours de Physique. In-8; 1891 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viendront compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux. Le 1^{er} supplément (Chaleur. Acoustique. Optique) paraîtra au commencement de 1896.

ANDRIEU (Pierre), Chimiste agronome. — *Le vin et les vins de fruits. Analyse du moût et du vin. Vinification. Sucrage. Maladies du vin. Etude sur les levures de vin cultivées. Distillation.* In-8 de 380 pages, avec 78 figures; 1894. 6 fr. 50

APPEL (Paul), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, et **GOURSAT (Edouard)**, Maître de Conférences à l'École Normale supérieure. — *Théorie des fonctions algébriques et de leurs intégrales. Etude des fonctions analytiques sur une surface de Riemann*, avec une Préface de M. HERMITE. Grand in 8, avec 91 figures; 1895 16 fr.

BRUNHES (Bernard), Docteur ès Sciences, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille. — *Cours élémentaire d'Électricité. Lois expérimentales et principes généraux. Introduction à l'Electrotechnique. LEÇONS PROFESSÉES A L'INSTITUT INDUSTRIEL DU NORD DE LA FRANCE.* In-8, avec 137 figures; 1895. 5 fr.

GÉRARD (Éric), Directeur de l'Institut électro-technique Montflore. — *Leçons sur l'Électricité*, professées à l'Institut électro-technique. 4^e édition, revue et notablement augmentée, 2 volumes se vendant séparément :

TOME I : *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Electrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques*, avec 269 figures; 1893. 12 fr.

TOME II : *Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Application de l'électricité à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à la télégraphie et à la téléphonie, à l'éclairage et à la métallurgie*, avec 263 figures; 1895. 12 fr.

MANNHEIM (Le Colonel A.), Professeur à l'École Polytechnique. — *Principes et Développements de la Géométrie cinématique. Ouvrage contenant de nombreuses applications à la théorie des surfaces.* In-4, avec 186 figures; 1894. 25 fr.

MONOD (Édouard-Gabriel). — *Stéréochimie. Exposé des théories de LE BEL et VAN'T HOFF*, complétées par les travaux de MM. FISCHER, BÉYER, GUYE et FRIEDEL, avec une Préface de M. C. FRIEDEL. In 8, avec nombreuses figures; 1895 5 fr.

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS

ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE

Fondées par M.-C. LECHALAS, Inspecteur général des Ponts et Chaussées

ALHEILIG, Ingénieur de la Marine, Ex-Professeur à l'École d'application du Génie maritime, et **ROCHE (Camille)**, Industriel, ancien Ingénieur de la Marine. — **Traité des machines à vapeur**, rédigé conformément au programme du *Cours de machines à vapeur de l'École centrale*. Deux volumes grand in-8°, se vendant séparément (E. I).

TOME I : *Thermodynamique théorique et applications. La machine à vapeur et les métaux qui y sont employés. Puissance des machines, diagrammes indicateurs. Freins. Dynamomètres. Calcul et dispositions des organes d'une machine à vapeur. Régulation, détente et changement de marche. Condensation, alimentation, Pompes de service.* Volume de xi-604 pages, avec 412 fig., 1895. 20 fr.

TOME II : *Forces d'inertie. Moments moteurs. Volants régulateurs. Description et classification des machines. Machines marines. Propulsion des navires. Moteurs à gaz et à air chaud. Graissage, joints et presse-étoupes. Montage des machines et essais des moteurs. Prix de revient d'installation et d'exploitation. Amortissements. Frais divers. Historique des machines à vapeur. Tables numériques.*
(Sous presse).

APPERT (Léon) et HENRIVAUX (Jules), Ingénieurs. — **Verre et Verrerie**. Grand in-8° de 460 p. avec 130 fig. et un Atlas de 14 planches in-4° ; 1894 (E. I.). 20 fr.

Historique. — Classification. — Composition des agents physiques et chimiques. — Produits réfractaires. — Four de verrerie. — Combustibles. — Verres ordinaires. — Glaces et produits spéciaux. — Verre de Bohême. — Cristal. — Verres d'optique. — Phares. — Strass. — Email. — Verres colorés. — Mosaïque. — Vitraux. — Verres durs. — Verres malléables. — Verres durcis par la trempe. — Etude théorique et pratique des défauts du verre.

BRICKA (C.), Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'Etat. — **Cours de Chemins de fer**, professé à l'École nationale des Ponts et Chaussées. 2 beaux volumes grand in-8°, se vendant séparément. (E. T. P.)

TOME I : *Etudes. — Construction. — Voie et appareils de voie.* Volume de viii-634 pages avec 326 figures, 1894 20 fr.

TOME II : *Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers.* Volume de 709 pages avec 177 figures ; 1894. 20 fr.

L'éminent ingénieur Svèné, qui a longtemps professé le Cours de Chemins de fer à l'École des Ponts et Chaussées, avait fait autographier ses Leçons ; mais cet Ouvrage est épuisé depuis longtemps, — et d'ailleurs, si grande qu'ait été sa valeur, il ne serait plus au courant des progrès réalisés depuis cette époque. Aussi M. Bricka a-t-il rendu un service signalé à tous ceux qui s'intéressent à l'art de l'Ingénieur en publiant l'Ouvrage considérable que nous annonçons et qui contient non seulement les matières du cours oral, mais beaucoup de questions et bien des détails que les Leçons ne peuvent donner.

Cette œuvre émane d'un homme qui a beaucoup fait, beaucoup vu faire, et qui maintenant dirige l'un des grands services des Chemins de fer de l'Etat, en même temps qu'il enseigne à nos futurs ingénieurs la plus difficile des parties de leur art. C'est dire qu'elle apporte une puissante contribution à toutes les questions relatives aux Chemins de fer.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

CRONEAU (A.), Ingénieur de la Marine, Professeur à l'École d'application du Génie maritime. — **Architecture navale. — Construction pratique des navires de guerre.** 2 volumes gr. in-8° se vendant séparément (E. T. P.)

TOME I : *Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de navires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts.* Gr. in-8, de 379 pages avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4° doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II : *Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouvertures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et suture. — Poids et résistance des coques.* Grand in-8, de 616 pages avec 359 figures; 1894 15 fr.

DEHARME (E.), Ingénieur principal du Service central de la Compagnie du Midi, Professeur du Cours de Chemins de fer à l'École Centrale des Arts et Manufactures, et **PULIET (A.)**, Ingénieur des Arts et Manufactures, Ingénieur-Inspecteur principal de l'Atelier central du Chemin de fer du Nord. — **Chemins de fer. Matériel roulant. Résistance des trains. Traction.** Un volume grand in-8 de xxii-441 pages, avec 95 figures et 1 planche; 1895. (E. I.) 15 fr.

DENFER (J.), Architecte, Professeur à l'École Centrale. — **Architecture et constructions civiles. — Couvertures des édifices. — Ardoises, tuiles, métaux, matières diverses, chéneaux et descentes.** Grand in-8 de 469 pages, avec 423 figures; 1893. (E. T. P.) 20 fr.

CHAP. I : *Considérations générales.* — CHAP. II : *Couvertures en ardoises.* — CHAP. III : *Couvertures en pierres, ciments et asphaltes.* — CHAP. IV : *Couvertures en tuiles.* — CHAP. V : *Couvertures en verre.* — CHAP. VI : *Couvertures métalliques.* — CHAP. VII : *Couvertures en matériaux ligneux.* — CHAP. VIII : *Gouttières, chéneaux et accessoires de couverture.*

DENFER (J.), Architecte, professeur à l'École Centrale. — **Architecture et constructions civiles. — Charpenterie métallique. Menuiserie en fer et serrurerie.** — 2 beaux volumes se vendant séparément. (E. T. P.)

TOME I : *Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poutres. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer.* Grand in-8 de 584 pages, avec 479 figures; 1894. 20 fr.

TOME II : *Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferrements des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas).* Grand in-8, de 626 pages, avec 571 figures; 1894 20 fr.

GOUILLY (Alexandre), Ingénieur des Arts et Manufactures, Répétiteur de mécanique appliquée à l'École Centrale. — **Éléments et organes des machines.** Grand in-8, de 406 pages avec 710 figures; 1894 (E. I.) 12 fr.

Généralités. La fonte et les principes du moulage. L'acier et le fer fondu. Le fer, cuivre, zinc, étain, nickel, plomb, bronzes, laitons. Le bois, caoutchouc, lubrifiants, etc. Rivure, boulons, écrous et vis. Vis à bois et à métaux, tirefonds, clavettes. Assemblages des bois et ferrures, assemblages des tuyaux. Robinets Valves, clapets, soupapes, ventouses. Appareils de graissage. Généralités sur les machines à vapeur. Cylindres et presse-étoupe. Pistons et tiges de pistons, bielles. Balancier et parallélogramme de Watt. Manivelles, excentriques, arbres, engrenages, poulies, volants. Mécanismes de modifications de mouvements, paliers, chaises. Travail des forces, rendement des machines, formulaire pour le calcul des organes de machines.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

GUIGNET (Ch.-Er), Ingénieur (Ecole Polytechnique), Directeur des teintures aux Manufactures nationales des Gobelins et de Beauvais ; **DOMMER (F.)**, Ingénieur des Arts et manufactures, Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles de la ville de Paris, et **GRANDMOUGIN (E.)**, Chimiste, Ancien préparateur à l'Ecole de Chimie de Mulhouse. — **Industries textiles. Blanchiment et apprêts. Teinture et impression. Matières colorantes.** Un volume grand in-8 de 674 pages, avec 345 figures et échantillons de tissus imprimés ; 1895. (E. I.) 30 fr.

Cet important ouvrage, avec 345 figures dans le texte, et un choix d'échantillons de tissus, s'adresse surtout aux industriels ; mais il sera aussi très apprécié par ceux qui désirent connaître l'état actuel des grandes industries textiles. Rien n'a été négligé par les auteurs pour donner une idée aussi exacte que possible des merveilleuses machines récemment créées pour le traitement des fibres textiles à l'état brut ou sous la forme de fils et de tissu. L'emploi des matières colorantes nouvelles est décrit avec tous les détails nécessaires pour guider les praticiens.

HENRY (Ernest), Inspecteur général des Ponts et Chaussées. Directeur du personnel du Ministère des Travaux-Publics. — **Ponts sous-rails, Ponts-routes à travées métalliques indépendantes, Formules, Barèmes et Tableaux.** *Calculs rapides des moments fléchissants et efforts tranchants pour les ponts supportant des voies ferrées de largeur normale, des voies de un mètre, des routes et chemins vicinaux.* Gr. in-8 de viii-632 pages avec 267 fig. ; 1894. (E. T. P.) 20 fr.

Cet ouvrage a pour but de supprimer les recherches, les calculs ou les épures que comporte actuellement la détermination des moments fléchissants et des efforts tranchants. Les charges roulantes prévues, tant pour les ponts sous-rails que pour les ponts-routes, sont celles qui ont été prescrites par le règlement ministériel du 29 août 1891. Les moments fléchissants et les efforts tranchants sont fournis, suivant les cas, soit par des formules simples ou des constructions faciles, soit par des tableaux qui donnent tout calculés, à des intervalles égaux au dixième de la longueur de la poutre, pour des portées variant de mètre en mètre jusqu'à 100^m, en ce qui concerne les chemins de fer à voie large, et jusqu'à 75^m en ce qui concerne les chemins de fer à voie de 1^m ainsi que les voies de terre.

LAPPARENT (Henri de), Inspecteur général de l'Agriculture. — **Le Vin et l'Eau-de-vie de vin.** Grand in-8 de 542 pages, avec 111 figures et 28 cartes dans le texte ; 1895. (E. I.) 12 fr.

Dans cet excellent Ouvrage, qui sera lu par tous les viticulteurs soucieux de leurs intérêts, l'Auteur a retracé les progrès les plus récents dans l'art de fabriquer le vin et l'eau-de-vie. Après une impartiale appréciation des territoires vinicoles, question délicate, que sa position et l'affectueuse estime du monde agricole lui permettaient de faire, l'Auteur passe en revue les diverses opérations qui constituent l'art de fabriquer le vin ; le raisin, les vendanges, la vinification, les caves et chais, le vin après le décuvaie, le vin en bouteilles sont l'objet d'autant de Chapitres ou les propriétaires trouveront le moyen de réaliser de grandes améliorations et de réelles économies.

Vient ensuite la fabrication de l'eau-de-vie, la statistique de la production et de la consommation (vins et eaux-de-vie) les prix de revient, l'étude détaillée du commerce et du transport des vins, la législation fiscale, le régime douanier, les tarifs des chemins de fer, etc. Vingt-huit Cartes détaillées et minutieusement exactes des régions vinicoles accompagnent et complètent cette œuvre magistrale.

LECHALAS (Georges), Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées. — **Manuel de droit administratif. Service des Ponts et Chaussées et des chemins vicinaux.** 2 volumes grand in-8, se vendant séparément. (E. T. P.).

TOME I : Notions sur les trois pouvoirs. Personnel des Ponts et Chaussées. Principe d'ordre financier. Travaux intéressant plusieurs services. Expropriations. Donmages et occupations temporaires. Volume de cxlvii-536 pages ; 1889. 20 fr.

TOME II (I^{re} PARTIE) : Participation des tiers aux dépenses des travaux publics. Adjudications. Fournitures. Régie. Entreprises. Concessions. Volume de viii-399 pages ; 1893 10 fr.

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la science, de l'art et des applications pratiques.

A côté d'ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fourtier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

EXTRAIT DU CATALOGUE.

Berthier (A.). — *Manuel de Photochromie interférentielle. Procédés de reproduction directe des couleurs.* In-18 jésus, avec 25 figures ; 1895. 2 fr. 50

Courrèges (A.), Praticien. — *Ce qu'il faut savoir pour réussir en Photographie.* Petit in-8 ; 1894 2 fr. 50

Davanne. — *La Photographie. Traité théorique et pratique.* 2 beaux volumes grand in-8, avec 234 figures et 4 planches spécimens. 32 fr. Chaque volume se vend séparément 16 francs

Fabre (C.), Docteur ès sciences. — *Traité encyclopédique de Photographie.* 5 beaux volumes gr. in-8, avec 900 figures et 2 planches ; 1889-1891 60 fr. »

Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Fourtier (H.), Bourgeois et Bucquet. — *Le Formulaire classé du Photo-club de Paris.* Collection de formules sur fiches, renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois parties : *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et Renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections.

Première Série, 1892. 4 fr. ; Deuxième série, 1894. 3 fr. 50.

Guerronnan (Anthonny). — *Dictionnaire synonymique français, allemand, anglais, italien et latin des mots techniques et scientifiques employés en photographie.* In-8° jésus ; 1895. 5 fr.

Mullin (A.), Professeur de Physique au Lycée de Grenoble. — *Instructions pratiques pour produire des épreuves irréprochables au point de vue technique et artistique.* In-18 jésus, avec figures ; 1895. 2 fr. 75

Trutat (E.). — *La Photographie en montagne.* In-18 jésus, avec figures et 1 planche ; 1894 2 fr. 75

Verfasser (Julius). — *La Phototypogravure à demi-teintes. Manuel pratique des procédés de demi-teintes, sur zinc et sur cuivre.* Traduit de l'anglais par M. E. COUSIN, Secrétaire-agent de la Société française de Photographie. 1 vol. in-18, avec 36 fig. et 3 pl. ; 1895. 3 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris

Appell (Paul), Membre de l'Institut. — **Traité de Mécanique rationnelle.** (Cours de Mécanique de la Faculté des Sciences). 3 volumes grand in-8, se vendant séparément.

TOME I : *Statique. Dynamique du point*, avec 178 fig. ; 1893. 16 fr.

TOME II : *Dynamique des systèmes, mécanique analytique*, avec figures, 1895. Prix pour les souscripteurs 14 fr.

Un premier fascicule (192 p.) a paru.

TOME III : (*sous presse*).

Brisse (Ch.). — **Cours de géométrie descriptive** à l'usage des *Elèves de l'Enseignement secondaire moderne*. Grand in-8, avec 345 figures ; 1895 7 fr.

Chappuis (J.), Professeur de Physique générale à l'Ecole Centrale, et **Berget (A.)**, Docteur ès sciences, attaché au laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne. — **Leçons de Physique générale.** Cours professé à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures et complété suivant le programme de la Licence ès sciences physiques. 3 volumes grand in-8 se vendant séparément.

TOME I : *Instruments de mesure. Chaleur*. Avec 175 figures ; 1891. 13 fr.

TOME II : *Electricité et Magnétisme*. Avec 305 figures ; 1891. . 13 fr.

TOME III : *Acoustique. Optique ; Electro-optique*. Avec 193 figures ; 1892. 10 fr.

Darboux (G.), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences. — **Leçons sur la théorie générale des surfaces et les applications géométriques du Calcul infinitésimal.** 4 volumes grand in-8 avec figures, se vendant séparément :

I^{re} PARTIE : *Généralités. — Coordonnées curvilignes. Surfaces minima* ; 1887. 15 fr.

II^e PARTIE : *Les congruences et les équations linéaires aux dérivées partielles. — Des lignes tracées sur les surfaces* ; 1889. . . . 15 fr.

III^e PARTIE : *Lignes géodésiques et courbure géodésique. Invariants différentiels. Déformation des surfaces* ; 1894 15 fr.

IV^e PARTIE : *Déformation infiniment petite, représentation graphique* ; 1895. Prix pour les souscripteurs 15 fr.

Un premier fascicule (352 p.) a paru.

Gautier (Henri), et **Charpy (Georges)**, Anciens élèves de l'École Polytechnique, Docteurs ès-Sciences. — **Leçons de Chimie, à l'usage des élèves de Mathématiques spéciales.** 2^e édition entièrement refondue (notation atomique). Gr.in-8, avec 92 fig. ; 1894. 9 fr.

Garçon (Jules). — **La pratique du teinturier.** 3 volumes in-8, se vendant séparément.

TOME I : *Les méthodes et les essais de teinture. Le succès en teinture* ; 1893. 3 fr. 50

TOME II : *Le matériel de teinture avec 245 figures* 40 fr.

TOME III : *Les recettes et procédés spéciaux de teintures.* (S. P.).

Laisant (C.-A.), et **Lemoine (E.)**, Directeurs de l'Intermédiaire des Matématiciens. — **Traité d'Arithmétique**, suivi de Notes sur l'Orthographe simplifiée, par P. MALVEZIN, Directeur de la Société philologique française. Petit in-8, en caractères élzévirs et titre en deux couleurs ; 1895 5 fr.
(Ouvrage imprimé avec l'orthographe adoptée par la Société philologique française).

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris

Lucas (Édouard). — **L'Arithmétique amusante.** *Amusements scientifiques pour l'enseignement et la pratique du Calcul.* (Introduction aux RÉCRÉATIONS MATHÉMATIQUES). Petit in-8, en caractères elzéviens et titres en deux couleurs; 1895. 7 fr. 50

Michaut, Commis principal à la Direction technique des Télégraphes de Paris; et **Gillet,** Commis principal au poste central des Télégraphes de Paris. — **Leçons élémentaires de Télégraphie électrique.** *Système Morse. Manipulation. Notions de Physique et de Chimie. Piles. Appareils et accessoires. Installation des Postes.* 2^e édition. In-18 jésus, avec 86 figures; 1895. 3 fr. 75

Niewenglowski (B.), Professeur de Mathématiques au Lycée Louis-le-Grand, Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique. — **Cours de Géométrie analytique,** à l'usage des Elèves de la classe de Mathématiques spéciales et des Candidats aux Ecoles du Gouvernement. 3 volumes grand in-8, avec de nombreuses figures.

TOME I : *Sections coniques*; 1894. 10 fr.

TOME II : *Construction des courbes planes. Compléments relatifs aux coniques*, 1895. 8 fr.

TOME III : *Géométrie dans l'espace avec une Note sur les transformations en géométrie*; par E. Borel. (Sous presse.)

Picard (Émile), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences. — **Traité d'Analyse** (Cours de la Faculté des Sciences). 4 volumes grand in-8, se vendant séparément.

TOME I : *Intégrales simples et multiples. L'équation de Laplace et ses applications. Développements en séries. Applications géométriques du Calcul infinitésimal*; 1891. 15 fr.

TOME II : *Fonctions harmoniques et fonctions analytiques. Introduction à la théorie des équations différentielles. Intégrales abéliennes et surfaces de Riemann*, avec figures; 1893. 15 fr.

TOME III : *Des singularités des intégrales des équations différentielles ordinaires. Étude du cas où la variable reste réelle. Courbes définies par des équations différentielles. Équations linéaires*, avec figures; 1895. Prix de souscription 14 fr.

Deux fascicules (390 pages) ont paru.

TOME IV : *Équations aux dérivées partielles*. . . (Sous presse.)

Poincaré (H.), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences. — **Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste.** 2 volumes grand in-8, se vendant séparément.

TOME I : *Solutions périodiques. Non-existence des intégrales uniformes. Solutions asymptotiques*; 1892. 12 fr.

TOME II : *Méthodes de MM. Newcomb, Gylden, Lindstedt et Bohlin*; 1894. 14 fr.

Witz (Aimé), Docteur ès-sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures, Professeur aux Facultés catholiques de Lille. — **Cours élémentaire de manipulations de Physique à l'usage des candidats aux écoles et au certificat des études physiques et naturelles.** (L'ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE). 2^e édition revue et augmentée. In-8, avec 77 figures; 1895. 5 fr.

Witz (Aimé). — **Problèmes et calculs pratiques d'électricité.** — (L'ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE). In-8, avec 51 figures; 1893. 7 fr. 50

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

DIRIGÉE PAR M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Collection de 300 volumes petit in-8 (30 à 40 volumes publiés par an)

CHAQUE VOLUME SE VEND SÉPARÉMENT : BROCHÉ, 2 FR. 50; CARTONNÉ, 3 FR.

Ouvrages parus

Section de l'Ingénieur

- R.-V. PICOU. — Distribution de l'électricité. — I. Installations isolées. II. Usines centrales.
- A. GOUILLY. — Transmission de la force par air comprimé ou raréfié.
- DUQUESNAY. — Résistance des matériaux.
- DWELSHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale calorimétrique de la machine à vapeur.
- A. MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur.
- MAGNIER DE LA SOURCE. — Analyse des vins.
- ALHEILIG. — Recette, conservation et travail des bois.
- AIMÉ WITZ. — Thermodynamique à l'usage des Ingénieurs.
- LINDET. — La bière.
- TH. SCHLÖSSING fils. — Notions de chimie agricole.
- SAUVAGE. — Divers types de moteurs à vapeur.
- LE CHATELIER. — Le Grisou.
- MADAMET. — Détonne variable de la vapeur. Dispositifs qui la produisent.
- DUDEBOUT. — Appareils d'essai des moteurs à vapeur.
- CRONEAU. — Canon, torpilles et cuirasse.
- H. GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.
- LECOMTE. — Les textiles végétaux.
- ALHEILIG. — Corderie. Cordages en chanvre et en fils métalliques.
- DE LAUNAY. — I. Formation des gîtes métallifères. — II. Statistique de la production des gîtes métallifères.
- BERTIN. — État actuel de la marine de guerre.
- FERDINAND JEAN. — L'industrie des peaux et des cuirs.
- BERTHELOT. — Traité pratique de calorimétrie chimique.
- DE VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.
- MADAMET. — Epures de régulation.
- GUILLAUME. — Unités et étalons.
- WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.
- MINEL (P.). — Électricité industrielle. (2 vol.).

Section du Biologiste

- FAISANS. — Maladies des organes respiratoires. Méthodes d'exploration. Signes physiques.
- MAGNAN et SÉRIEUX. — Le délire chronique à évolution systématique.
- AUVARD. — Gynécologie. — Séméiologie génitale.
- G. WEISS. — Technique d'électrophysiologie.
- BAZY. — Maladies des voies urinaires. — Urètre. Vessie.
- WURTZ. — Technique bactériologique.
- TROUSSEAU. — Ophtalmologie. Hygiène de l'œil.
- FÈRE. — Epilepsie.
- LAVERAN. — Paludisme.
- POLIN et LABIT. — Examen des aliments suspects.
- BERGONNIÉ. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine.
- AUVARD. — Menstruation et fécondation.
- MEGNIN. — Les acariens parasites.
- DEMELIN. — Anatomie obstétricale.
- CUÉNOT. — Les moyens de défense dans la série animale.
- A. OLIVIER. — La pratique de l'accouchement normal.
- BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.
- CHARREIN. — Les poisons de l'organisme. I. Poisons de l'urine. — II. Poisons du tube digestif.
- ROGER. — Physiologie normale et pathologique du foie.
- BROcq et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie. — I. Pathologie générale cutanée. — II. Maladies en particulier. — III. Dermatoses microbiennes et néoplasies. — IV. Dermatoses inflammatoires. Dermato-neuroses.
- HANOT. — De l'endocardite aiguë.
- WEILL-MANTOU. — Guide du médecin d'assurances sur la vie.
- LANGLOIS. — Le lait.
- DE BRUN. — Maladies des pays chauds. — I. Maladies climatériques et infectieuses. — II. Maladies de l'appareil digestif, des lymphatiques et de la peau.
- BROCA. — Le traitement des ostéo-arthrites tuberculeuses des membres chez l'enfant.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

Ouvrages parus et en cours de publication

Section de l'Ingénieur

LAVERGNE (Gérard). — Turbines.
HEBERT. — Boissons falsifiées.
NAUDIN. — Fabrication des vernis.
SINGAGLIA. — Accidents des chaudières.
H. LAURENT. — I. Théorie des jeux de hasard. — II. Assurances sur la vie.
GUENZ. — Décoration de la porcelaine au feu de moufle.
VERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.
MEYER (Ernest). — L'utilité publique et la propriété privée.
WALLON. — Objectifs photographiques.
BROCH. — Eau sous pression.
CRONKAU. — Construction du navire.
DR MARCHENA. — Machines frigorifiques (2 vol.)
PRUD'HOMME. — Teinture et impressions.
ALPHILIG. — Construction et résistance des machines à vapeur.
SORREL. — La rectification de l'alcool.
P. MINEL. — Électricité appliquée à la marine.
DWELSHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale dynamique de la machine à vapeur.
AIME WITZ. — Les moteurs thermiques.
DE BILLY. — Fabrication de la fonte.
P. MINEL. — Régularisation des moteurs des machines électriques
HENNEBERT (C). — I. La fertilisation. — II. Les torpilles sèches. — III. Bouches à feu.
CASPARI. — Chronomètres de marine
LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.
DUBREBOUT et CRONKAU. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.
C. BOURLET. — Traité des bicyclettes et bicyclettes.
H. LEAUTE et A. BÉRARD. — Transmissions par câbles métalliques.
DE LA BAUME PLUVINEL. — La théorie des procédés photographiques.
HATT. — Les marées.
C. VALLIER. — Balistique (2 vol.)
SORREL. — La distillation.
LELOUTRE. — Le fonctionnement des machines à vapeur.
DARIÉS. — Cabature des terrasses et mouvement des torres.
SIDERSKY. — Polarisation et saccharimétrie.
MOESSARD. — La topographie.
GOUILLY. — Géométrie descriptive (3 v.)
LE VERRIER. — La fonderie.
EMILE ROBERT. — La sucrerie.
RASSOT et DESFORGES. — Géodésie.
SEVRIE. — Statique graphique.
ROUCHE. — La perspective
MOISAN et OUVRARD. — Le nickel.
HOSPITALIER (E.). — Les compteurs d'électricité.
GUYE (PH. A.). — Matières colorantes.

Section du Biologiste

DU CAZAL ET CATRIN. — Médecine légale militaire.
LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières et des membranes externes de l'œil.
KÖHLER. — Application de la Photographie aux Sciences naturelles.
BEAUREGARD. — Le microscope et ses applications.
LESAGE. — Le Choléra.
LANNELONGUE. — La Tuberculose chirurgicale.
CORNEVIN. — Production du lait.
J. CHATIN. — Anatomie comparée (4 v.)
CASTEX. — Hygiène de la voix parlée et chantée.
MAGNAN ET SÉRIEUX. — La paralysie générale.
CUENOT. — L'influence du milieu sur les animaux.
MERKLEN. — Maladies du cœur.
G. ROCHER. — Les grandes peches maritimes modernes de la Franco.
OLLIER. — La régénération des os et les résections sous-périostées.
LETULLE. — Pus et suppuration.
CRITZMAN. — Le cancer.
ARMAND GAUTIER. — La chimie de la cellule vivante.
MÉGNIN. — La faune des cadavres.
SEGAS. — Le délire des négations.
STANISLAS MEUNIER. — Les météorites.
GRÉHANT. — Les Gaz du sang.
NOCARD. — Les Tuberculoses animales et la Tuberculose humaine.
MOUSSOUS. — Maladies congénitales du cœur.
BERTHAULT. — Les prairies naturelles et temporaires.
ETARD. — Les nouvelles théories chimiques.
TROUSSART. — Parasites des habitations humaines.
LAMY. — Syphilis des centres nerveux.
RECLUS. — La cocaïne en chirurgie.
THOULET. — Guide d'occhéographie pratique.
OLLIER. — Les grandes résections des articulations.
HOUDAILLE. — Météorologie agricole.
VICTOR MEUNIER. — Sélection et perfectionnement animal.
HÉNOQUE. — Spectroscopie biologique.
Spectroscopie du sang.
GALIPPE ET BARRÉ. — Le pain (2 v.)
LP DANTEC. — La matière vivante.
L'HÔTE. — Analyse des engrais.
LARBALÉTRIER. — Les tourteaux de graines oléagineuses comme aliments et comme engrais.
LE DANTEC ET BÉRARD. — Les sporozoaires et particulièrement les coccidies pathogènes.