

MANIPULATIONS DE CHIMIE



ANALYSE VOLUMÉTRIQUE

MANIPULATIONS DE CHIMIE

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE

COURS DE TRAVAUX PRATIQUES

PROFESSÉ A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE TOULOUSE

PAR

A. FREBAULT

Professeur de Pharmacie et de Matière médicale à l'École de Médecine
et de Pharmacie de Toulouse, Chef des Travaux chimiques
à la même École.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DE PARIS

170, Boulevard Saint-Germain, 120

1879

ERRATA

- Page 8, 26^e ligne, au lieu de : par, *lisez* : pour.
Page 10, 39^e ligne, au lieu de : et on, *lisez* : On.
Page 30, 4^e ligne, au lieu de : dissolution, *lisez* : distillation.
Page 41, 11^e ligne, au lieu de : (3^e partie, chap. XIX), *lisez* : (3^e partie, chap. XXV.)
Page 42, 20^e ligne, au lieu de : 0^{gr},239 d'iodate de potasse, *lisez* : 0^{gr},239 d'iodate de soude.
Page 73, 14^e ligne, au lieu de : la saccharate, *lisez* : le saccharate.
Page 89, 5^e ligne, au lieu de : un tube à boules de Liebig T, *lisez* : un tube à boules T.
Page 126, 1^{re} ligne, au lieu de : 2^{gr},25, *lisez* : 0^{gr},25.
Page 143, 11^e ligne, au lieu de : relative 34°, *lisez* : relative à 34°.
Page 154, 10^e ligne, au lieu de : peroxyde, *lisez* : protoxyde.
Page 160, 32^e ligne, au lieu de : d'où ω , *lisez* : d'où γ .
Page 167, 5^e ligne, au lieu de : carbonate de soude ou de chaux, *lisez* : carbonate de chaux.
Page 167, note (1), 5^e ligne, au lieu de : 31,98, *lisez* : 3^{gr},98.
Page 174, 29^e ligne, au lieu de : dans la solution ammoniacale, *lisez* dans la solution où l'on aura précipité le fer par l'acétate de soude.
Page 182, 10^e ligne, ajoutez au 2^e membre de l'équation $+ Cr^2Cl^3$.
Page 182, 11^e ligne, ajoutez au 2^e membre de l'équation $+ Cr^2Cl^6$.
Page 257, 10^e ligne, au lieu de : par l'eau de l'hydrate de soude, *lisez* : par l'eau décomposée.
Page 269, 23^e ligne, au lieu de : 7^{er}, *lisez* : 1^{er}.
-

PRÉFACE

Dans les Écoles secondaires de médecine, et même dans les Facultés, l'enseignement pratique des sciences physico-chimiques a longtemps été négligé. C'était là une lacune grave pour l'instruction que réclament certaines professions, particulièrement celle du pharmacien. Il était, en effet, fort regrettable que les élèves, qui recevaient de la chaire des notions théoriques très-importantes, ne pussent pas les compléter par les travaux pratiques du laboratoire.

Depuis quelque temps, cette lacune a été comblée, grâce à la nouvelle impulsion que notre gouvernement libéral s'efforce d'imprimer partout au mouvement intellectuel. Toutes les Écoles de médecine et de pharmacie possèdent aujourd'hui des laboratoires affectés spécialement aux travaux des étudiants.

Appelé à diriger ces études pratiques à l'École

de médecine de Toulouse, je fais précéder chaque séance d'une leçon sur le sujet de la manipulation. Rappelant d'abord les notions théoriques sur lesquelles reposent les opérations à exécuter, j'indique ensuite le *modus operandi* avec tous les détails nécessaires pour que les élèves puissent se mettre à l'œuvre sans hésitation.

L'ouvrage, que je publie aujourd'hui, est précisément l'exposé d'une partie de mon cours de travaux pratiques. Il s'adresse aux étudiants de deuxième année, qui s'occupent exclusivement d'analyses. Les manipulations des élèves de cette catégorie sont divisées en quatre périodes ou groupements qui sont les suivants : 1° *Dosages volumétriques* ; 2° *Analyses par pesées* ; 3° *Analyses des matières organiques* ; 4° *Recherches toxicologiques*.

Ce livre comprend seulement la première période, l'*analyse volumétrique*. Sans préjudice pour le reste, j'ai dû apporter à cette partie de mon enseignement pratique des soins tout particuliers ; car les ouvrages de chimie, excellents d'ailleurs, qui sont ordinairement entre les mains des étudiants, ne peuvent consacrer aux analyses volumétriques tous les développements que réclament de pareilles opérations. Quant aux traités spéciaux, il faudrait que les élèves les eussent tous à leur disposition pour extraire de chacun d'eux les matériaux qui leur sont plus particulièrement utiles. Mais un pareil travail n'est-il

pas trop difficile pour des commençants? — Et, d'ailleurs, en admettant qu'ils aient la volonté de l'entreprendre, en tireraient-ils grand profit? — Je ne le pense pas. — Ce n'est que plus tard, lorsque leur instruction sera plus avancée, quand ils seront déjà initiés à la pratique difficile et délicate des analyses, qu'ils pourront puiser, avec discernement et avec fruit, des renseignements précieux dans les ouvrages plus complets dont je viens de parler.

En publiant les notes que j'ai rédigées sur l'analyse volumétrique, j'ai eu pour but de mettre à la disposition des élèves un livre qui fût à la fois un recueil des meilleurs procédés actuellement en usage et un *guide pratique*, qui leur permît d'éviter des tâtonnements, des insuccès et quelquefois des erreurs.

Avant tout, j'ai exposé les procédés classiques portés au programme de l'École de Pharmacie de Paris; mais parfois j'en ai franchi le cercle, en donnant d'autres méthodes également recommandables. J'ai décrit, en outre, le dosage volumétrique de plusieurs corps dont le programme ne fait pas mention, afin de donner à cette publication toute l'utilité d'un *traité élémentaire d'analyse volumétrique*.

L'ouvrage est divisé en cinq parties, comprenant ensemble trente-six chapitres. La première partie est consacrée aux notions préliminaires et aux instruments usités dans l'analyse par la mé-

thode des volumes ; la deuxième partie comprend les métalloïdes ; la troisième partie, les substances métalliques ; la quatrième, les gaz ; et la cinquième, les matières organiques. Autant que possible, j'ai réuni dans le même chapitre tous les procédés de dosage d'un même corps : c'est l'ordre qui m'a paru le plus convenable pour les recherches.

Les questions les plus importantes pour le pharmacien-chimiste, ont été traitées avec beaucoup de détails ; je signalerai notamment : la *chlorométrie*, l'*iodométrie*, la *sulphydrométrie*, l'*acidimétrie*, l'*alcalimétrie*, l'*hydrotimétrie*, le *dosage du fer*, de l'*acide phosphorique*, de l'*azote*, du *sucre dans les urines*, de l'*urée*, etc.

On remarquera que, pour traduire les réactions, j'ai employé simultanément la *notation en équivalents* et la *notation atomique*. A cette époque de transition, j'ai cru utile de conserver la première, qui ne sera probablement pas abandonnée de sitôt, mais aussi d'y joindre la seconde, que plusieurs auteurs ont adoptée, même dans des traités didactiques.

Je me suis efforcé de rendre aussi clairs que possible les petits calculs qu'exigent les analyses volumétriques, et j'ai donné des exemples, chaque fois que cela m'a paru nécessaire.

Je me suis attaché aussi à montrer comment on établit la composition des liqueurs titrées, opération capitale dans ce mode d'analyse.

Enfin, j'ai consigné dans ce volume un certain nombre d'observations qui me sont propres, et j'y ai décrit avec soin des procédés *hydrotimétrique* et *iodométrique* nouveaux, dont je n'avais jusqu'ici publié que les principes.

Tel est, en quelques mots, l'esprit dans lequel j'ai écrit ce guide des manipulations pour l'analyse volumétrique. Si modeste que soit cet ouvrage, j'ai l'espoir qu'il sera accueilli avec quelque faveur et en raison des détails opératoires qu'il renferme, je pense que les pharmaciens et, en général, toutes les personnes qui s'occupent de chimie analytique, pourront y trouver des renseignements utiles.

Je ne puis terminer ces lignes sans offrir ici mes plus vifs remerciements à l'éminent directeur de l'École de médecine de Toulouse, M. Filhol, dont la haute bienveillance, les savants conseils et les encouragements précieux m'ont puissamment aidé à organiser les travaux pratiques de chimie.

A. FREBAULT.

Toulouse, le 10 août 1879.

MANIPULATIONS DE CHIMIE

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE

PREMIÈRE PARTIE

Notions préliminaires

CHAPITRE PREMIER

DE L'ANALYSE QUANTITATIVE PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES

§ 1. **Principes.**— L'analyse chimique (*Analysis*, de ἀνά, distributivement, *singulatim*, et de λύω, je dissous, je résous, je délie) a pour objet de séparer les éléments d'un corps composé, de connaître la nature de ces éléments et d'en déterminer les proportions relatives.

De là deux sortes d'analyse, la *qualitative* et la *quantitative*.

Lorsqu'on se propose seulement d'établir le nombre et la nature des éléments qui constituent le composé, l'analyse est dite *qualitative*.

Si l'on veut, en outre, connaître les quantités relatives des éléments d'un corps composé, déterminer les proportions respectives de chacun des principes indiqués dans ce corps par l'analyse qualitative, les opérations qui conduisent à ce résultat constituent ce qu'on appelle l'analyse *quantitative*(1).

Selon la nature des substances à analyser, l'analyse est dite *minérale* ou *organique*.

Avant de procéder à des déterminations quantitatives sur une substance donnée, il est de toute nécessité d'avoir des

(1) Le but de l'analyse quantitative est souvent plus restreint ; dans les essais techniques, par exemple, on s'en tient la plupart du temps au dosage d'un ou de deux éléments du produit à analyser, ce qui suffit pour apprécier sa valeur industrielle.

notions précises sur sa nature chimique, en d'autres termes: l'analyse qualitative doit toujours précéder l'analyse quantitative.

Cette dernière peut s'exécuter par deux méthodes essentiellement distinctes : la méthode des pesées et celle des volumes.

Dans l'analyse en poids, on fait agir sur la substance des réactifs appropriés dans le but, soit de séparer directement les éléments de cette substance et de les porter sur la balance, soit de faire entrer ces mêmes éléments dans des combinaisons définies, faciles à isoler et susceptibles d'être pesées avec la plus grande exactitude. Le poids de ces combinaisons permet ensuite de calculer le poids des éléments qu'on veut doser.

L'analyse volumétrique repose sur un principe tout différent :

Dans cette méthode, on apprécie la quantité d'un corps en le faisant passer encore, il est vrai, d'une forme déterminée sous une autre, mais en employant à cet effet des liquides tenant en dissolution une quantité connue de réactif (liqueurs titrées) et dans des conditions qui permettent de saisir nettement l'instant où la transformation est achevée. Le volume du réactif employé étant mesuré à l'aide de tubes gradués, on en déduit immédiatement la quantité du corps à doser.

Dans l'analyse par pesées, le corps à doser est mis en contact avec un excès de réactif.

Dans une détermination volumétrique, au contraire, on ne consomme que la quantité de réactif strictement nécessaire pour obtenir une réaction donnée. On reconnaît qu'on a versé un volume suffisant de liquide-réactif à certains changements qui se manifestent le plus souvent au sein même de la dissolution sur laquelle on le fait agir ; ces changements sont dus à des phénomènes chimiques qui frappent la vue, tels que l'apparition, la disparition ou la modification d'une couleur, la naissance ou la cessation d'un précipité.

Ce que nous venons de dire s'applique spécialement aux analyses volumétriques par les liqueurs titrées, mais on rattache encore à la méthode des volumes des analyses qui ne nécessitent pas l'emploi de ces liqueurs, et qui, par con-

séquent, ne reposent pas exactement sur les mêmes principes. Ce sont celles dans lesquelles on évalue la quantité des corps, d'après le volume de certains gaz que ces corps dégagent quand on les décompose par des réactifs convenablement choisis. Exemples : Dosage de l'azote par le procédé de M. Dumas ; dosage du bioxyde de manganèse en mesurant l'oxygène qu'il dégage lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré ; dosage de l'urée par l'azote qu'elle fournit sous l'action de l'hypobromite de soude ; analyse de l'eau en la décomposant par le fer chauffé au rouge et mesurant le volume d'hydrogène produit, etc.

L'analyse des mélanges gazeux par combustion eudiométrique rentre également dans l'analyse volumétrique.

De sorte qu'on peut dire d'une manière plus générale, que toutes les fois qu'on dose un corps en mesurant au lieu de peser, on fait une analyse volumétrique.

Le dosage volumétrique, dans les analyses, a été employé pour la première fois par Descroizilles, en 1804 (alcalimétrie). Gay-Lussac l'a perfectionné et l'a amené à un haut degré d'exactitude (chlorométrie, dosage de l'argent). Depuis cette époque, plusieurs chimistes, séduits par la commodité et la rapidité de cette méthode, ont cherché à agrandir le cercle de ses applications, et aujourd'hui on connaît un grand nombre de procédés d'analyse fondés sur l'emploi des liqueurs titrées.

Il faut convenir que la méthode volumétrique offre des avantages incontestables : d'abord, elle n'exige qu'un petit nombre d'appareils, et ensuite, elle dispense de plusieurs opérations que nécessite l'analyse en poids, telles que précipitation, filtration, lavage, dessiccation, calcination et pesée, qui demandent beaucoup de temps et une grande habitude des manipulations chimiques. Par l'usage des liqueurs titrées, on arrive à faire beaucoup d'analyses en peu de temps et avec autant d'exactitude que par les pesées, au moins dans un grand nombre de cas. Il est vrai de dire qu'en définitive cela revient toujours à une pesée, puisque le poids du réactif doit être pris au moyen de la balance et avec le soin le plus scrupuleux ; mais on ne fait qu'une seule pesée là où il en aurait fallu faire plusieurs. Ce n'est pas à dire pour cela qu'on doive toujours préférer l'analyse en volumes

à la méthode ordinaire. D'abord, certains corps ne se prêtent pas facilement à ce mode de dosage, puis, pour beaucoup de recherches scientifiques, l'emploi de la balance est plus sûr et plus précis, il ne faut pas oublier que c'est à l'aide de ce précieux instrument que Lavoisier jeta les fondements de la chimie actuelle. C'est également par la méthode des pesées que M. Dumas établit d'une manière rigoureuse la composition de l'air, de l'eau, de l'acide carbonique, etc., et qu'il fixa les équivalents chimiques du carbone et de l'hydrogène. Tous nos savants chimistes ont recours à l'emploi de la balance dans leurs travaux scientifiques, et, à ce point de vue, la méthode des pesées restera supérieure à la méthode des volumes. Dans certains cas, cependant, il est préférable d'avoir recours aux dosages volumétriques. Ainsi, l'analyse de beaucoup de gaz et de mélanges gazeux ne peut être faite rigoureusement que par l'emploi de cette méthode. Les pesées présentent beaucoup de difficultés et n'offrent pas la même garantie d'exactitude.

Presque toutes les substances peuvent être dosées volumétriquement si l'on choisit une réaction convenable, mais il arrive souvent que les procédés sont trop compliqués ou bien encore que les phénomènes chimiques annonçant la fin de la réaction manquent de netteté. Les résultats sont alors que par l'analyse en poids ; il vaut mieux, dans ce cas, avoir recours à cette dernière.

Les analyses par les liqueurs titrées sont fondées sur les phénomènes suivants :

1° SATURATION des bases par les acides (alcalimétrie) ou des acides par les bases (acidimétrie). — La fin de la réaction est annoncée par le changement de couleur de la teinture de tournesol ;

2° OXYDATION ET RÉDUCTION. — Oxydation (dosage du fer, etc.). La fin de l'opération est indiquée par l'apparition subite de la couleur rouge du permanganate de potasse. Réduction (chlorométrie, action réductrice de l'acide arsénieux ou de l'arsénite de soude). Le terme de la réaction est accusé par la décoloration brusque du sulfate d'indigo ;

3° PRÉCIPITATION. — L'apparition d'un précipité avertit que l'opération est terminée (dosage des cyanures au moyen de l'azotate d'argent). — La cessation du précipité marque la fin de la réaction (dosage de l'argent).

Dans les différentes méthodes volumétriques, on peut employer deux procédés très-différents : 1° le *dosage direct*, 2° le *dosage par reste*.

Le dosage direct s'exécute en versant peu à peu la liqueur titrée dans la dissolution contenant la substance à analyser, jusqu'à ce qu'apparaisse la réaction qui indique la fin de l'opération. On n'emploie par conséquent que juste la quantité de réactif nécessaire pour produire cet effet.

Le dosage par reste consiste à ajouter directement un excès de liqueur titrée et à mesurer ensuite cet excès de réactif au moyen d'une autre liqueur titrée. On opère ainsi toutes les fois que la substance à essayer ne peut pas produire par elle-même un phénomène très-net et facile à apprécier, lorsqu'au contraire le réactif contenu dans la liqueur titrée est susceptible, lui, de donner naissance à un phénomène facile à saisir, quand il est mis en contact avec un autre corps. Ce procédé est d'une application plus générale que le premier ; l'alcalimétrie, l'iodométrie, le dosage du chrome, etc., nous fourniront des exemples de ce mode d'opérer.

§ 2. **Opérations.** — Toutes les analyses volumétriques par les liqueurs titrées exigent quatre opérations :

- 1° Préparation de la liqueur titrée ;
- 2° Appropriation de la substance à analyser ;
- 3° Addition du réactif (affusion de la liqueur titrée) ;
- 4° Calculs.

1° PRÉPARATION DE LA LIQUEUR TITRÉE. — Cette opération comprend la dissolution du réactif dans un liquide approprié et la fixation du titre de la liqueur ainsi obtenue. La détermination de ce titre est extrêmement importante et exige l'attention la plus scrupuleuse de la part de l'opérateur ; car il ne faut pas perdre de vue que, faire une analyse volumétrique, c'est en quelque sorte peser sans balance, et, si le titre de la liqueur n'est pas rigoureusement établi, les

résultats sont entachés d'erreur, exactement comme si l'on pesait avec de faux poids.

On pèse avec le plus grand soin la substance qui doit servir de réactif, après l'avoir desséchée convenablement, et on la dissout dans une quantité de liquide telle que le tout occupe un volume déterminé. Si l'on est sûr de la pureté du réactif, on connaît alors le titre de la liqueur, il est bon néanmoins de le vérifier expérimentalement en faisant agir cette liqueur sur un poids connu des corps qu'elle doit servir à doser.

Les solutions titrées se préparent généralement de manière qu'elles contiennent 1 équivalent (en grammes, $H = 1$) de réactif pour 1000^{cc} de liquide ; on les nomme alors *liqueurs normales*. On en fait aussi qui renferment 1/10 d'équivalent de réactif, elles sont dites *liqueurs normales décimes*. Enfin, on en prépare quelques-unes ne contenant que 1/100 d'équivalent pour 1000^{cc}. Ce sont les *liqueurs normales centimes*. Toutes ces solutions ont été appelées *rationnelles*. Mais il y en a d'autres qu'on titre de telle sorte que si l'on en dépense 1^{cc}, par exemple, cela indique qu'il y a dans la dissolution soumise à l'analyse 1 % du corps qui doit être dosé. De telles dissolutions se nomment *liqueurs empiriques*. Indépendamment de toutes ces liqueurs dont le titre est établi une fois pour toutes, on a besoin quelquefois de dissolutions qui s'altèrent sous l'influence de l'oxygène de l'air ; comme il est difficile de les soustraire complètement à l'action de cet agent, et partant, d'obtenir que le titre de ces liqueurs soit invariable, on a toujours soin de le déterminer avant de procéder à une analyse.

Les *liqueurs normales* ou *liqueurs d'épreuve*, comme on les nomme encore, une fois préparées, sont conservées dans des flacons bouchés à l'émeri et quelquefois à l'abri de la lumière. Il est bon que les flacons aient une ouverture assez large pour qu'on puisse y introduire l'instrument que nous décrivons sous le nom de pipette. Lorsqu'on est obligé de verser le liquide directement avec le flacon, on est exposé à agiter le dépôt qui se forme dans certaines liqueurs, et, en outre, il reste sur le goulot une certaine quantité de liquide qui laisse un résidu solide en s'évaporant. Plus tard, en versant

de nouveau, ce résidu est dissous par la liqueur dont le titre se trouve ainsi modifié.

2° APPROPRIATION DE LA SUBSTANCE A ANALYSER. — L'échantillon de la substance à analyser doit être prélevé sur plusieurs points de la masse, de manière qu'il représente sa richesse moyenne. Il faut avoir soin d'éliminer ou de modifier les corps qui peuvent gêner l'analyse et de préparer plus de solution qu'il n'en faut pour faire agir le réactif, afin d'être à même de recommencer deux ou trois fois l'essai, si cela est nécessaire. Avant de faire dissoudre la substance, on doit la dessécher à une température convenable si elle est solide, pour connaître la proportion d'eau hygrométrique qu'elle contient. On peut dès lors rapporter les résultats de l'analyse à la matière telle qu'elle se présente ou à la matière sèche, ce qui est toujours préférable, son état d'humidité étant exposé à varier suivant les conditions où elle se trouve placée.

3° ADDITION DU RÉACTIF (*Affusion de la liqueur titrée*). — Cette opération s'exécute au moyen d'un petit instrument qu'on appelle une *burette graduée*, dont nous donnerons plus loin la description. On doit verser la liqueur titrée, peu à peu, et en agitant la masse du liquide à analyser, pour que toutes ses parties soient mises en contact avec le réactif. Si la solution normale est alcoolique, il faut éviter de tenir la burette avec les doigts, parce que la chaleur de la main dilaterait le liquide, ce qui fausserait le résultat de l'analyse. Dans ce cas, on tient la burette à l'aide d'une pince en bois.

4° CALCULS. — Quand on connaît la quantité de liqueur employée, il faut en déduire par le calcul le poids du corps à doser. Les calculs à effectuer sont très élémentaires et ne peuvent pas embarrasser, si l'on s'est bien pénétré du principe sur lequel repose l'analyse qu'on exécute. On en trouvera du reste de fréquents exemples dans le cours de cet ouvrage.

CHAPITRE II

INSTRUMENTS SERVANT A MESURER LES LIQUIDES
ET LES GAZ

L'exactitude de la méthode volumétrique ne dépend pas seulement des quatre opérations que nous venons de passer en revue, mais elle dépend encore des vases gradués dont on fait usage et de la manière de s'en servir. Nous ne décrivons ici que les appareils qui sont le plus fréquemment employés et qui sont d'ailleurs indispensables pour ce genre d'analyse. Il en est quelques autres qui sont nécessaires pour certaines recherches spéciales ; nous en parlerons en traitant des procédés qui les exigent.

§ 1. **Flacons jaugés.** — Les flacons jaugés servent à la préparation des liqueurs normales. De ces sortes de vases, celui qu'on utilise le plus souvent est un ballon à fond plat, portant au col un trait circulaire limitant exactement le volume de 1 litre. Il doit se trouver au-dessus de ce trait un espace suffisant pour permettre d'agiter le liquide. Indépendamment des flacons de cette contenance, il est utile d'en avoir d'autres plus petits de 500^{cc}, 250^{cc} et 100^{cc}. On les trouve tout préparés dans le commerce, mais il est facile de les faire soi-même avec des ballons ordinaires ou avec des flacons à l'émeri qu'on peut boucher hermétiquement, ce qui est avantageux dans certains cas. Le volume des liquides étant variable avec la température, ces flacons doivent être jaugés par une température déterminée à laquelle on ramène les liquides que l'on mesure. C'est habituellement la température de 15° centigrades qu'on choisit comme température normale. Quand on mesure un liquide, il faut placer le flacon sur une table bien horizontale et regarder si la ligne d'affleurement est rigoureusement tangente à la courbure du ménisque ; pour faire cette observation, on doit avoir soin de placer l'œil à la hauteur du niveau du liquide, afin d'éviter les effets de parallaxe qui pourraient induire en erreur.

§ 2. **Éprouvettes graduées. Tubes gradués.** — Les éprouvettes graduées servent à mesurer des liquides ou des gaz. Les éprouvettes à pied sont réservées à la mesure des liquides et aux mélanges des solutions dans des rapports déterminés. Elles doivent être parfaitement dressées, de manière à occuper une position verticale, quand on les place sur une table horizontale. On en fait de différentes contenances, mais celles qu'on emploie le plus souvent sont de 20, 50, 100 et 250^{cc}. Les degrés représentent ordinairement de 1 à 5^{cc}.

Les éprouvettes destinées à mesurer les gaz sont en forme de cloche. Elles ont habituellement une capacité de 150 à 300^{cc} : chaque degré de la graduation correspond à 1 ou 2^{cc}.

On emploie aussi, pour déterminer le volume des gaz ou en faire l'analyse, des tubes fermés par un bout et divisés en parties d'égale capacité. Ces divisions sont des centimètres cubes, des $\frac{1}{2}$ c. c., des $\frac{1}{4}$ de c. c. ou des $\frac{1}{10}$ de c. c. Les tubes gradués doivent être bien calibrés et assez épais pour supporter le poids du mercure lorsqu'on les remplit de ce métal. Il faut que l'extrémité fermée soit régulièrement arrondie et que l'extrémité ouverte soit usée à la meule, de manière qu'on puisse la fermer hermétiquement avec une plaque de verre dépoli. Ces tubes ont généralement une capacité qui varie de 10 à 50^{cc}.

§ 3. **Pipettes jaugées.** — Les pipettes jaugées sont des-

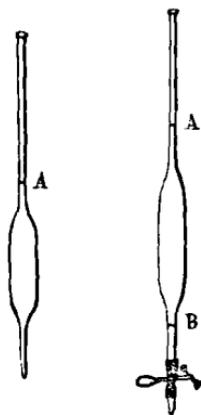


Fig. 1.

Fig. 2.

tinées à puiser un volume déterminé d'un liquide, sans agiter le flacon qui contient ce liquide. Elles sont formées d'un tube cylindrique soudé à un réservoir cylindrique plus large qui se termine par un tube effilé (fig. 1). Le trait de jauge A est marqué sur la partie cylindrique supérieure. On fait aussi des pipettes ayant un réservoir sphérique, mais il est préférable d'employer les premières qu'on peut introduire plus facilement dans les flacons. Celles dont on a le plus souvent besoin ont les capacités de 5, 10, 20, 50 et 100^{cc}.

Pour remplir une pipette, on la plonge

par la partie effilée et on aspire doucement avec la bouche, de manière à faire monter le liquide un peu au-dessus du trait, alors on retire rapidement la bouche, puis on ferme l'orifice supérieur de l'instrument avec le bout légèrement humecté de l'index de la main droite. On retire la pipette et, en soulevant un peu le doigt, on laisse écouler goutte à goutte le liquide, jusqu'à ce qu'il soit au niveau du trait d'affleurement. A ce moment, on presse plus fortement l'ouverture avec le doigt pour arrêter tout écoulement, et on porte l'instrument au-dessus du vase destiné à recevoir le liquide; celui-ci s'écoule quand on enlève l'index, mais il faut remarquer que, l'écoulement terminé, il reste toujours un peu de liquide; on chasse ces dernières portions en soufflant par l'ouverture supérieure de la pipette.

Pour éviter toute erreur dans la mesure, il est préférable de se servir de pipettes *jaugées humides*, c'est-à-dire jaugées de telle sorte qu'elles laissent couler librement le volume de liquide qu'elles sont destinées à mesurer; mais, dans ce cas, il faut bien se garder de souffler une fois que l'écoulement s'est fait de lui-même, on aurait une mesuse inexacte.

On peut encore employer une pipette ayant la disposition indiquée par la fig. 2. Cet instrument porte deux traits de jauge, A et B, interceptant le volume qu'on veut mesurer. La partie inférieure est reliée à un tube effilé au moyen d'un tube de caoutchouc serré avec une pince à ressort et qui sert de robinet.

Appuyant sur les deux branches de la pince, on introduit la pipette dans le liquide, et on la remplit par la même manœuvre que précédemment. On ferme le robinet, on retire la pipette, puis, en pressant légèrement sur les branches de la pince, on fait couler le liquide jusqu'à ce qu'il affleure en A. Alors on lâche la pince, et on porte la pipette au-dessus du vase qui doit recueillir le liquide; on fait écouler celui-ci en tenant le robinet ouvert jusqu'à ce que le niveau arrive en B. A ce moment, on arrête l'écoulement en cessant de presser les branches de la pince à ressort.

Les pipettes que nous venons de décrire sont dites à *volume constant*, et on en emploie quelquefois d'autres qu'on nomme pipettes à *volume variable*. Elles sont cylindriques et

divisées en parties d'égale capacité. — Les degrés peuvent correspondre à des centimètres cubes, à des $1/2$ c. c. ou à des $1/10$ de c. c.

§ 4. **Burettes.** — Dans la méthode volumétrique, il est indispensable qu'on puisse mesurer avec précision le volume de liqueur titrée nécessaire pour produire la réaction finale.

Il faut également qu'on puisse régler à volonté l'écoulement de cette liqueur qu'on fait tomber tantôt en filet continu, d'autres fois seulement goutte à goutte dans la dissolution du corps à doser. Ces conditions sont réalisées par l'emploi des instruments connus sous le nom de burettes.

Les burettes sont des tubes gradués de haut en bas, portant à leur partie supérieure et latérale un petit tube recourbé et légèrement effilé par où se fait l'écoulement du liquide. D'autres fois elles sont constituées par de simples tubes droits effilés à la partie inférieure. On a donné à ces appareils des formes très-variées; nous indiquerons seulement les plus employées.

1° **BURETTE DE GAY-LUSSAC.** — C'est une des plus répandues (fig. 3). Elle se compose de deux tubes de verre communiquant ensemble par la partie inférieure; l'un de ces



Fig. 3



Fig. 4.

tubes est large et divisé en parties d'égale capacité et l'autre, plus étroit, est recourbé en forme de bec à la partie supérieure pour faciliter l'écoulement du liquide. Cette burette est divisée en demi-centimètres cubes (burette alcalimétrique) ou en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes. Le zéro est un peu au dessous de l'orifice du tube étroit, et, par l'effet de la capillarité, le liquide monte toujours un peu plus haut dans celui-ci que dans le tube large, mais on ne doit pas

s'en préoccuper; il suffit de lire le niveau sur le tube calibré.

Pour se servir de cette burette, on commence par la remplir de manière que le trait zéro soit tangent à la courbure

du ménisque formé par le liquide. On l'incline avec précaution en la tenant de la main droite ou de la main gauche (suivant la commodité de l'opérateur), et le liquide tombe goutte à goutte dans la dissolution à essayer, qu'on a soin d'agiter avec l'autre main. L'opération terminée, on place la burette dans la position verticale, afin de pouvoir lire le volume de liqueur employé. Il est bon, pendant tout le temps que dure une expérience, de ne pas laisser redescendre le liquide dans le tube étroit, car il serait très-difficile alors de le faire de nouveau couler goutte à goutte à cause de l'air qui se trouve emprisonné entre le liquide et la goutte qui reste toujours à l'extrémité du bec d'écoulement. On ne doit pas non plus vider complètement la burette, la partie hémisphérique qui la termine inférieurement n'étant pas graduée. D'ailleurs l'écoulement devient très difficile vers la fin, il faut donc s'arrêter avant d'avoir atteint les dernières divisions ; on note le volume dépensé, on remplit de nouveau la burette, et on continue les affusions.

2° BURETTE ANGLAISE. — Cette burette, représentée par la figure 4, est fréquemment usitée à cause de sa simplicité. Son maniement est peut-être un peu plus difficile que celui de la précédente, mais on acquiert rapidement l'habitude de se servir de cet instrument. Quand il est bien construit, on arrive, par l'application du doigt sur l'ouverture qui sert à l'introduction de la liqueur, à régler l'écoulement avec autant de facilité qu'avec la burette de Gay-Lussac, sur laquelle il offre l'avantage d'être moins fragile. Avant de faire la lecture, on aspire doucement par le tube large pour faire descendre le liquide qui reste engagé dans le tube d'écoulement.

3° BURETTE A ROBINET. — La burette à robinet est, sans contredit, la meilleure de toutes ; le seul reproche qu'on puisse lui adresser, c'est d'être d'un prix un peu élevé. Elle est constituée par un tube gradué A B (fig. 5), muni à sa partie inférieure d'un robinet de verre R permettant de régler l'écoulement du liquide, qui a lieu par l'extrémité effilée C. La partie supérieure du tube est ouverte et sert à l'introduction de la liqueur titrée. L'appareil est fixé verticalement

sur un support dont la planchette reçoit le vase contenant la dissolution à essayer. Pour faire usage de cette burette, on la remplit avec la liqueur normale, et en tournant le robinet on fait écouler le liquide jusqu'à ce que le niveau coïncide avec le zéro de l'échelle ; on place ensuite au dessous le vase qui contient la dissolution à analyser, et en tournant plus ou moins le robinet on peut faire tomber la quantité de liqueur que l'on veut, soit en filet continu, soit goutte à goutte, soit

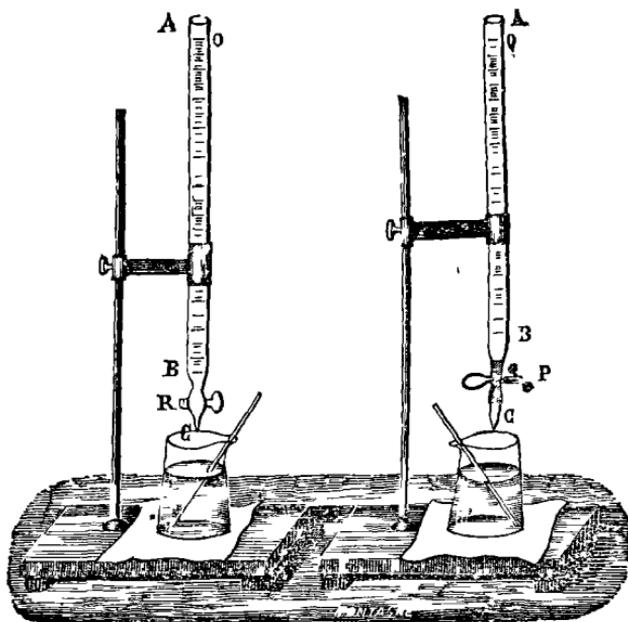


Fig. 5.

Fig. 6.

même par fraction de goutte. La disposition de cet appareil permet de pouvoir lire les degrés, tout en observant le liquide à essayer ; de plus, le tube n'étant pas en contact avec la main, on ne court pas le risque d'échauffer la liqueur, et par suite, l'analyse atteint un plus grand degré de précision.

4° BURETTE DE MOHR. — La burette imaginée par M. Mohr (fig. 6) est très-ingénieuse. Elle consiste en un tube

gradué dont la partie supérieure A est ouverte et dont l'extrémité inférieure B est étirée en pointe et ouverte. Un tube de caoutchouc auquel on a adapté un petit tube de verre effilé C, par où se fait l'écoulement, est solidement lié à la partie inférieure de la burette, et il est pressé vers son milieu par une pince à ressort P qui le ferme hermétiquement. Le tout est fixé sur un support comme la burette à robinet de verre. Pour remplir une première fois l'instrument, on fait plonger la pointe effilée dans la liqueur et, appuyant sur les boutons de la pince, on aspire avec la bouche par l'ouverture supérieure pour faire arriver le liquide dans le tube gradué. On ferme la pince, on finit de remplir la burette par le haut jusqu'au-dessus du trait supérieur et on fait couler goutte à goutte, de manière à amener le niveau du liquide en coïncidence parfaite avec le zéro. On peut aussi commencer par verser la liqueur jusqu'au dessus du premier trait, puis presser fortement la pince pour que le jet du liquide expulse l'air et remplisse complètement le petit tube. On laisse alors couler le liquide avec précaution jusqu'à ce que le niveau vienne affleurer le zéro. Cet appareil est avantageux dans certains cas, mais il présente l'inconvénient de mettre le caoutchouc en contact avec des substances qui peuvent l'altérer, telles que les acides, les alcalis, l'iode et le permanganate de potasse. A la rigueur, on peut employer des liqueurs normales acides, alcalines et iodées, mais jamais on ne doit se servir d'une solution de permanganate de potasse. En somme, la burette de Mohr est très-commode ; toutefois elle n'est pas d'un emploi aussi général que les précédentes, et nous pensons qu'à défaut de burette à robinet de verre, le mieux est de faire usage de la burette anglaise ou de la burette de Gay-Lussac.

L'analyse volumétrique exige encore qu'on ait à sa disposition d'autres instruments, tels que vases en verre, cornues, tubes, baguettes, capsules en porcelaine, mortiers, entonnnoirs, etc.

§ 5. **Manière de faire la lecture sur les burettes.** — Quand on a versé le volume de liqueur normale nécessaire pour produire une réaction voulue, il faut placer la burette dans

la position verticale (f) et attendre quelques instants pour permettre au liquide, qui mouille les parois internes de l'instrument, de descendre et de se rassembler ; on procède ensuite à la lecture. La forme concave que prend la surface du liquide rend cette lecture assez difficile. On doit observer le point le plus bas du ménisque : on peut le voir d'une manière assez nette, en appliquant une feuille de papier blanc derrière le niveau du liquide et contre la paroi du tube, ou bien en plaçant la burette entre l'œil et un mur bien éclairé ; on lit la division qui correspond au bord inférieur de la zone noire qu'on distingue facilement. Mais on arrive à une lecture encore plus précise, en employant le moyen indiqué par M. Mohr. Sur une carte blanche, on colle une bande de papier noir glacé ayant à peu près la moitié de la largeur de la carte ; on applique cette carte derrière le tube en mettant le noir en bas et de manière que la ligne de séparation du noir et du blanc se trouve à deux ou trois millimètres de la partie la plus basse du liquide. Par réflexion, la surface de celui-ci se détache alors en noir intense sur le fond blanc, et on peut lire très-exactement la division qui correspond au bord inférieur de cette zone noire.

(1) Si l'on se sert de la burette de Gay-Lussac ou de la burette anglaise.

DEUXIÈME PARTIE

Métalloïdes.

CHAPITRE III

CHLOROMÉTRIE

D'une façon générale, le mot *chlorométrie* signifie dosage du chlore dans quelque composé qu'il se trouve et quelle que soit la méthode que l'on emploie; cependant on donne plus spécialement ce nom au procédé que Gay-Lussac imagina pour mesurer le pouvoir décolorant d'un hypochlorite ou d'une solution de chlore.

Sous le nom d'*hypochlorites* ou de *chlorures d'oxydes, chlorures désinfectants* ou *décolorants*, on désigne trois sortes de composés qui sont d'un usage fréquent en médecine et dont l'industrie surtout fait une grande consommation.

1° L'*hypochlorite de chaux, chlorure de chaux* qui est constitué par de l'hypochlorite de chaux (CaO, ClO), du chlorure de calcium (CaCl), une quantité variable d'hydrate de chaux et de l'eau :

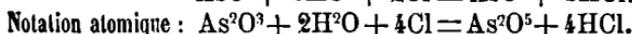
2° L'*hypochlorite de potasse* ou *chlorure de potasse* ou *eau de javelle*.

3° L'*hypochlorite de soude* ou *chlorure de soude, liqueur de Labarraque*.

De ces trois produits, le premier est celui qu'on emploie le plus fréquemment, et dont la fabrication se fait sur une plus grande échelle. Dans le commerce, il arrive souvent que les hypochlorites (celui de chaux en particulier) ne présentent pas un degré suffisant de force décolorante ou désinfectante, soit par suite d'une fabrication défectueuse, soit qu'ils aient été sophistiqués, soit enfin que, conservés dans de mauvaises conditions, ils aient subi une décomposition partielle. Il est donc important, pour la médecine et pour l'industrie, de connaître la quantité de chlore que renferme

un poids donné de ces produits ; c'est à quoi l'on parvient par le procédé volumétrique de Gay-Lussac, que nous allons exposer.

§ 1. Procédé de Gay-Lussac. — Voici d'abord sur quel principe il repose : l'acide arsénieux en dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu se transforme en acide arsénique sous l'influence du chlore et de l'eau, comme l'indique l'équation suivante :



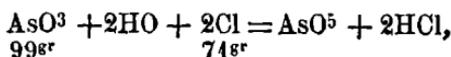
L'oxydation de l'acide arsénieux est si énergique et si rapide que, si l'on a ajouté à la liqueur une matière colorante facilement destructible par l'action du chlore (l'indigo par ex.), cette matière n'est pas décolorée tant qu'il reste de l'acide arsénieux à transformer en acide arsénique ; mais aussitôt que l'oxydation de l'acide arsénieux est complète, l'indigo disparaît instantanément. On a donc là un phénomène de décoloration qui indique nettement le terme de la réaction.

En faisant réagir sur une quantité constante d'acide arsénieux des solutions de différents hypochlorites pris sous le même poids, leur richesse en chlore sera évidemment en raison inverse de la quantité de ces dissolutions qui aura été nécessaire pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique.

Partant de là, Gay-Lussac a pris pour quantité constante d'acide arsénieux une dissolution de cet acide dans des proportions telles qu'elle exige, pour se transformer en acide arsénique, un volume de chlore égal au sien.

Nous pouvons déterminer par un calcul très simple le poids d'acide arsénieux que devra contenir un litre de cette liqueur :

4 litre de chlore pèse 3^{gr},47 ; or, d'après l'équation :



nous voyons que 74^{gr} de chlore font passer 99^{gr} d'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique; 3^{gr},17 (= 1 litre de chlore) opèreront donc la transformation d'une quantité d'acide arsénieux égale à

$$\frac{3,17 \times 99}{71} = 4^{\text{gr}},420 \text{ (1).}$$

Avec ces données, on prépare la *liqueur arsénieuse normale* ou liqueur d'épreuve.

Liqueur arsénieuse normale

Acide arsénieux pur.....	4 gr., 42
Acide chlorhydrique pur.....	32 gr.
Eau distillée, q. s. pour faire le volume total de 1 litre.	

On commence par porphyriser et dessécher l'acide arsénieux qu'on place dans un ballon jaugé de 1 litre; on verse dessus l'acide chlorhydrique préalablement étendu de son volume d'eau, et l'on chauffe doucement pour activer la dissolution. Il est important de ne pas dépasser la température de 30 à 35°, autrement on pourrait volatiliser le chlorure d'arsenic qui se forme dans cette circonstance (2). La disso-

(1) Dans la plupart des ouvrages, on trouve le nombre 4,44; dans d'autres, 4,439; 4,436; 4,399; 4,392. Ces divergences s'expliquent par les nombres différents qu'on a successivement assignés à l'équivalent du chlore, à sa densité et partant au poids de 1 litre de ce gaz. Ainsi, pour l'équivalent du chlore, on rencontre 35,43; 35,46, et enfin celui qui est généralement admis aujourd'hui, 35,50. La densité est exprimée suivant les auteurs par : 2,47; 2,45631; 2,4502; 2,4482; 2,44. Pour le poids de 1 litre de chlore, on voit, suivant les auteurs : 3 gr. 177; 3 gr. 170; 3 gr. 1689 et 3 gr. 1549. Gay-Lussac admettait 3 gr. 18. — En prenant Cl = 35,43 et le poids de 1 litre Cl = 3 gr. 18, le calcul donne effectivement pour l'acide arsénieux 4 gr. 44. Nous avons trouvé 4 gr. 42 en prenant Cl = 35,50 et le poids de 1 litre Cl = 3,170, chiffres qui sont généralement acceptés aujourd'hui. MM. Chevallier et Baudrimont ont adopté, pour le poids de 1 litre de chlore (à 0° et à 0^m760, 3 gr. 1549, chiffres que nous n'avons trouvés nulle part ailleurs, et dès lors ils conseillent de préparer la liqueur arsénieuse normale avec 3 gr. 399 d'acide arsénieux; en effet, si l'on accepte 3 gr. 1549 pour le poids de 1 litre de chlore, on a pour l'acide arsénieux

$$\frac{3,1549 \times 99}{71} = 4 \text{ gr. } 399$$

(2) On peut éviter cet inconvénient en dissolvant l'acide arsénieux dans une solution de potasse et ajoutant ensuite un excès d'acide chlorhydrique.

lution étant effectuée, on laisse refroidir et on ajoute de l'eau jusqu'au trait pour obtenir le volume de 1 litre.

D'après ce qui précède, pour transformer en acide arsénique tout l'acide arsénieux que contient la liqueur normale, il faut employer un litre de chlore dans les conditions normales de température et de pression, ou bien, ce qui est exactement la même chose, il faut employer un litre d'eau tenant en dissolution son propre volume de chlore.

Procédons maintenant, au moyen de cette liqueur, au titrage d'un chlorure de chaux.

Disons d'abord que Gay-Lussac a observé que 10 grammes d'un chlorure de chaux bien préparé dissous dans 1 litre d'eau fournissent ainsi une liqueur ayant un pouvoir oxydant et décolorant sensiblement égal à celui d'un litre de chlore ; de sorte que si 10 gr. de chlorure décolorant équivalent à 1 litre de chlore, 1 kilogramme équivaldra à 100 litres de chlore : on dira alors que le chlorure est au titre de 100.

Prenons un chlorure de chaux dont nous voulons fixer le titre. Voici comment il faut opérer : on prélève des échantillons dans les différentes parties du chlorure à essayer, on les mélange pour avoir une moyenne et on en pèse 10 gr. ; on les broie avec un peu d'eau dans un mortier de porcelaine, on ajoute un peu plus de liquide, puis on laisse reposer et on décante celui-ci dans une carafe jaugée de 1 litre. On triture le résidu avec une nouvelle quantité d'eau, on décante de nouveau et on continue ainsi de façon à dissoudre tout ce que le chlorure peut céder, on complète ensuite avec de l'eau le volume de 1 litre et on mélange le liquide.

D'autre part, on introduit dans un vase à saturation qu'on place sur une feuille de papier blanc, ou simplement dans une capsule de porcelaine blanche (1), 10^{cc} de liqueur arsénieuse normale qu'on colore avec quelques gouttes d'une

(1) Dans les analyses volumétriques qui reposent sur des changements de couleur, on fait généralement les expériences dans des vases en verre (vases à saturation, vases à précipités), qu'on place sur une feuille de papier blanc, pour mieux observer le phénomène. Je trouve plus commode de me servir d'une capsule de porcelaine blanche à fond plat, qui remplit exactement le même but.

solution de sulfate d'indigo (1). Cela fait, on remplit une burette graduée en $\frac{1}{10}$ de c.c. avec la solution de chlorure de chaux, qu'on verse peu à peu dans la liqueur arsénieuse, en ayant soin d'agiter continuellement. Sur la fin de la réaction, la teinte bleue s'affaiblit beaucoup et il devient difficile de saisir exactement le terme de l'opération. Il convient alors d'ajouter de temps en temps une goutte de solution d'indigo et on continue de verser goutte à goutte la solution de chlorure jusqu'à ce qu'on observe la décoloration. On note la quantité de solution d'hypochlorite employée.

Ce premier essai n'est qu'approximatif : on recommence une seconde opération sans addition d'indigo et en versant d'une seule fois un volume de dissolution de chlore un peu moindre que celui qui a été nécessaire dans le premier essai ; alors seulement, on ajoute au liquide quelques gouttes du réactif coloré, puis on continue de verser avec beaucoup de précaution et l'on a bientôt une décoloration instantanée.

On obtient ainsi le nombre exact de divisions de solution chlorée qu'absorbent les 10^{cc} de liqueur arsénieuse normale. Admettons qu'il ait fallu 150 divisions = 15^{cc} pour atteindre la réaction finale. Si le chlorure décolorant soumis à l'essai avait été aussi riche en chlore que celui qui a servi à Gay-Lussac de terme de comparaison, il est évident que 10^{cc} de la solution auraient suffi pour transformer les 10^{cc} de liqueur arsénieuse en acide arsénique ; mais comme il a fallu en employer 15^{cc} ; cela indique que 15 gr. de ce chlorure sont nécessaires pour produire autant de chlore que 10 gr. du chlorure type, autrement dit sa richesse en chlore = les $\frac{10}{15}$ de celle du chlorure type. Or, 10 gr. de ce dernier contenant 1 litre de chlore, le chlorure en expérience contient les $\frac{10}{15}$ de 1 litre = 0 lit. 66 de chlore, et 1 kilogr. fournira 66 lit. 66 de chlore. Son titre est donc de 66,66. — La proportion suivante donne immédiatement le résultat, en litres pour 1 k. du chlorure, x étant le titre cherché :

(1) Ce sulfate s'obtient en dissolvant de l'indigo dans de l'acide sulfurique à 66°, ou mieux dans de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen et en étendant d'eau la dissolution. Pour le cas qui nous occupe, cette dissolution doit être dans des proportions telles, que 6 à 8 gouttes soient décolorées par une goutte d'une solution de chlorure de chaux marquant 100°.

$$\frac{x}{400} = \frac{40}{45}, \text{ d'où : } x = \frac{4000}{45} = 66^{\text{lit}} 66.$$

Si l'on veut avoir le résultat en poids, il suffit de multiplier le nombre de litres obtenu par 3,17, poids d'un litre de chlore.

Autres exemples. — Supposons qu'il ait fallu 204 divisions = 20^{cc}4 de la solution d'un autre chlorure décolorant pour transformer toujours 40^{cc} de liqueur arsénieuse normale. En faisant le même raisonnement que ci-dessus, nous poserons la proportion :

$$\frac{20,4}{40} = \frac{400}{x}, \text{ d'où : } x = \frac{4000}{20,4} = 49^{\text{lit}}$$

Le titre de ce chlorure sera donc 49. En langage du commerce, on dira qu'il marque 49 degrés. Si, répétant l'expérience sur un troisième chlorure, on trouve qu'il ne faut que 80 div. = 8^{cc} de sa solution pour décomposer 40^{cc} de liqueur normale, on aura :

$$\frac{8}{40} = \frac{400}{x}, \text{ d'où } x = \frac{4000}{8} = 425.$$

Le titre est ici de 425.

Le titre des chlorures de chaux du commerce varie ordinairement de 80 à 110.

C'est à dessein que nous insistons sur ces petits calculs très simples d'ailleurs avec lesquels on doit se familiariser ; car ils reviennent à chaque instant dans l'analyse volumétrique. Si élémentaires qu'ils soient, il semble de prime abord qu'on pourrait les éviter ici en modifiant la manière d'opérer, c'est-à-dire en versant, au moyen d'une burette, la liqueur arsénieuse (préalablement bleuie par quelques gouttes de sulfate d'indigo) dans 40 c.c. de la solution chlorée et alors le titre du chlorure serait directement proportionnel au nombre des divisions employées. S'il fallait par ex : 70 div. = 7^{cc}, on en conclurait immédiatement que le titre cherché est 70. Ce serait, en effet, beaucoup plus simple, mais en opérant ainsi on s'exposerait à de graves mécomptes, parce que

l'acide chlorhydrique qui tient en dissolution l'acide arsénieux rendrait libre trop rapidement le chlore de la solution chlorée et une certaine portion du gaz se dégagerait sans agir comme oxydant. Il en résulterait que le nombre observé serait inférieur au titre réel.

Les essais chlorométriques doivent être faits à l'abri des rayons directs du soleil, car, d'après l'observation de MM. Vautier et Caron, lorsqu'on laisse la solution d'hypochlorite exposée quelque temps à l'action de la lumière directe du soleil, le titre de ce sel s'élève très rapidement à 250,300° et jusqu'à l'infini. La solution d'hypochlorite subit dans ce cas une altération qui la rend incapable de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique, mais elle conserve sa propriété décolorante, d'où il résulte qu'elle agit seulement sur l'indigo et le décolore presque immédiatement.

§ 2. **Procédé de MM. Fordos et Gélis.** — Les recherches de MM. Fordos et Gélis ont montré que l'hypochlorite exposé à l'action du soleil se transforme en chlorite qui agit sur les matières colorantes en raison de l'oxygène de son acide, mais qui ne peut oxyder l'acide arsénieux. Ces chimistes ont proposé de remplacer l'acide arsénieux par l'hyposulfite de soude ; ce sel offre effectivement l'avantage d'être attaqué aussi bien par les chlorites que par les hypochlorites qui le changent en sulfate. On prépare, dans ce cas, la liqueur normale en dissolvant 2 gr. 77 d'hyposulfite de soude dans un litre d'eau, et, au moment de pratiquer l'essai, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à 10^{cc} de cette liqueur qu'on étend ensuite de 100^{cc} d'eau. Le reste de l'essai se pratique d'ailleurs comme par le procédé ordinaire.

L'addition d'un acide qui est indispensable pour que la réaction soit complète est un grave inconvénient de ce procédé, parce que l'hyposulfite peut être décomposé partiellement et laisser déposer du soufre, ce qui constitue une cause d'erreur. De plus la solution d'hyposulfite de soude se conservant mal, il devient nécessaire de la titrer chaque fois qu'on veut faire une analyse.

§ 3. **Procédé de Penot.** — Penot a apporté une modification importante au procédé chlorométrique de Gay-Lussac.

Nous avons vu qu'il est difficile de saisir le terme de la réaction dans un premier essai (la couleur de l'indigo s'affaiblissant beaucoup vers la fin), et qu'il est indispensable d'avoir recours à une seconde expérience, faite dans les conditions que nous avons indiquées; c'est pour obvier à cet inconvénient que Penot a donné le procédé suivant : d'abord on dissout l'acide arsénieux dans du carbonate de soude au lieu d'acide chlorhydrique. Une solution alcaline d'acide arsénieux est plus avide d'oxygène qu'une solution du même acide dans l'acide chlorhydrique; voilà un premier point avantageux. Pour saisir la fin de l'oxydation, on ne se sert plus d'indigo, mais bien d'une feuille de papier qu'on a préalablement imbibée d'une solution d'iodure de potassium et d'amidon. Après chaque affusion de la solution chlorée dans la liqueur arsénieuse, on touche avec une baguette de verre trempée dans le liquide le papier ioduré amidonné. Aussitôt que tout l'acide arsénieux est transformé, le moindre excès de chlore détermine sur le papier une tache bleue due à la formation d'iodure d'amidon.

Malgré ses avantages, ce procédé laisse encore à désirer; il est en effet très incommode de toucher la bande de papier après chaque addition de chlorure et il peut arriver qu'on dépasse ainsi le point final de la réaction.

Dans les opérations de ce genre il est infiniment préférable que le phénomène indiquant la saturation se produise au sein même de la liqueur. (Le chlore décomposant l'amidon, ce dernier ne peut être introduit dans la liqueur avec l'iodure de potassium.)

§ 4. **Procédé de M. Mohr.** — M. Mohr a perfectionné le procédé de Penot en employant la méthode par restes. On verse un excès de liqueur arsénieuse dans la solution de chlorure de chaux, on note le volume employé et, après avoir ajouté un peu d'empois d'amidon, on détermine l'excès de liqueur arsénieuse au moyen d'une solution titrée d'iode. Il suffit pour cela de verser cette dernière à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce que le mélange prenne la coloration bleue due à la formation d'iodure d'amidon. (L'iode a la propriété d'oxyder l'acide arsénieux en solution alcaline et de le changer en acide arsénique, comme nous le verrons à l'*Iodométrie*, chap. V, § 4.)

Connaissant le volume de liqueur arsénieuse primitivement introduit et en ayant déterminé l'excès, on en déduit la portion qui a été transformée par le chlorure de chaux et par suite le titre de ce chlorure. On obtient ainsi les meilleurs résultats, mais le procédé de Gay-Lussac entre des mains exercées conduit à une exactitude suffisante.

§ 5. Applications de la chlorométrie. — La chlorométrie a une grande importance non seulement pour l'essai des hypochlorites, mais encore pour l'analyse de plusieurs autres composés dont le dosage peut se ramener à une opération chlorométrique. Ainsi, les oxydes de manganèse, les peroxydes de nickel, de cobalt et de plomb; les acides chlorique, iodique, chromique, vanadique, sélénique, manganique et ferrique sont dans ce cas; car tous ces corps chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré donnent un dégagement de chlore. Il suffit donc de recueillir le gaz dans une solution alcaline faible dont on fait ensuite l'essai chlorométrique, on en déduit facilement la quantité du corps à doser; nous en verrons un exemple à l'essai des manganèses.

DOSAGE DU CHLORE DANS UN CHLORURE SOLUBLE AU MOYEN DU
NITRATE D'ARGENT

§ 6. Procédé de Levol. — Ce mode de dosage repose sur la décomposition des sels d'argent en présence des chlorures alcalins. Si l'on agite un précipité de phosphate d'argent avec une solution de chlorure de sodium, il se formera du phosphate de soude qui se dissoudra et un précipité de chlorure d'argent; de sorte que si l'on verse de l'azotate d'argent dans un mélange de phosphate et de chlorure alcalin, il ne se formera de phosphate d'argent que lorsque tout le chlore du chlorure sera précipité. L'apparition d'une couleur jaune persistante due à la présence du phosphate d'argent permettra donc de saisir le terme de la décomposition du chlorure.

La solution de nitrate d'argent dont on fait usage contient, par centimètre cube, 0^{sr},0305 d'argent = 0^{sr},048 d'azotate d'argent qui représentent 0^{sr},010 de chlore; en effet, on a :

$$\begin{array}{l} \text{Eq}^t \text{ de l'argent} \\ \text{Eq}^t \text{ du chlore} \end{array} \frac{108}{35,5} = \frac{0,0305}{x}, \text{ d'où } x = \frac{35,5 \times 0,0305}{108} = 0^{\text{sr}},010$$

On prépare donc la liqueur normale avec :

Azotate d'argent pur.....	4 gr. 80
Eau distillée q. s. p ^r faire.....	100 cc.

On dissout un gramme du sel à analyser dans 50^{cc} d'eau distillée, on y ajoute 5^{cc} d'une solution de phosphate de soude pur saturée à froid, et si la liqueur est acide, on la neutralise par le carbonate de soude. La liqueur argentique introduite dans une burette graduée en 1/10 de c.c. est ensuite versée peu à peu dans le mélange qu'on a soin d'agiter constamment. Lorsque l'azotate d'argent tombe dans la liqueur, il se produit d'abord un précipité jaune, mais il disparaît par l'agitation pour être remplacé par le précipité blanc de chlorure d'argent, et l'on ne s'arrête que quand le précipité se maintient légèrement jaune par l'agitation. Le nombre de centimètres cubes de liqueur normale employés fait connaître immédiatement en centièmes la quantité de chlore que renferme le chlorure. Si la dépense a été de 48^{cc}, par exemple, c'est que le chlorure contient 48 0/0 de chlore.

Il est préférable, dans ces essais, de substituer au phosphate de soude, le chromate neutre de potasse, comme l'a proposé M. Mohr. Ce sel donne, en effet, avec l'azotate d'argent un précipité *rouge sang* qui est plus facile à distinguer, même en très-petite quantité, que le phosphate d'argent. L'opération ne doit pas se faire dans une liqueur acide qui dissoudrait le chromate d'argent et qui, déterminant la formation de bichromate de potasse, communiquerait une teinte rouge au mélange. On peut aussi employer comme auxiliaire l'arséniate de soude, qui donne un précipité *rouge brique* d'arséniate d'argent.

Le procédé de Levot peut s'appliquer au dosage du chlore dans les chlorures de baryum, de calcium, de magnésium, de mercure, etc..., mais il faut au préalable les transformer en chlorures alcalins en les faisant bouillir avec une solution de carbonate de soude ; on procède alors au dosage du chlore avec les précautions que nous venons d'indiquer,

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE L'IODE

Lorsque l'iode n'existe qu'en très-minime quantité dans les matières à analyser, la constatation de sa présence est une opération minutieuse; nous croyons donc utile, avant de décrire les procédés de dosage de ce métalloïde, d'indiquer les meilleurs moyens de le rechercher et les précautions que doit prendre l'opérateur pour arriver sûrement au but. Les travaux remarquables du savant directeur de l'École de Pharmacie de Paris, M. Chatin, nous permettront de donner des indications précises à ce sujet.

§ 1. Recherche de l'iode dans le sel marin. — On pulvérise le sel, on le traite par de l'alcool à 66° qui dissout les iodures, on filtre, on évapore le liquide alcoolique et on calcine légèrement le résidu qu'on reprend ensuite par une petite quantité d'eau distillée à laquelle on ajoute un peu d'empois d'amidon et quelques gouttes d'eau chlorée. Si le sel contient de l'iodure, il se manifeste, par suite de la présence de l'iode que le chlore met en liberté, une coloration bleue d'autant plus intense que la quantité d'iode est plus grande. Il faut avoir soin de ne pas mettre d'eau de chlore en excès, car elle détruirait l'iodure d'amidon (1). C'est là un inconvénient qu'on peut éviter en employant le moyen suivant, dû à M. Filhol : on introduit la solution dans un petit tube à essai, on y verse un peu de sulfure de carbone, puis, à l'aide d'une baguette de verre, on ajoute une goutte de bichromate de potasse en solution et une goutte d'acide chlorhydrique étendu, et on agite vivement : pour peu qu'il y ait d'iode, le sulfure de carbone en se séparant prendra une belle couleur améthyste. Le brome, l'acide azotique, les vapeurs nitreuses, l'eau oxygénée, l'acide chromique, etc., déplacent également l'iode des iodures; mais il vaut mieux avoir recours.

(1) Si, par l'eau chlorée, la coloration ne fait que paraître et disparaître ensuite, il y a un moyen de la faire revenir, c'est d'ajouter une goutte d'une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

à l'emploi du bichromate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique. Par ce moyen, une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{50}$ de milligramme d'iode donne encore un coloration sensible et qui persiste pendant plusieurs jours.

§ 2. Recherche de l'iode dans une eau minérale, dans une eau potable, dans l'eau distillée, dans l'eau de pluie, dans une terre arable, etc... — Si l'eau à analyser contient très-peu d'iode, comme c'est le cas ordinaire, on en prend trois ou quatre litres et on y ajoute par litre de 0^{sr},20 à 0^{sr},30 de carbonate de potasse pur (1). M. Chatin conseille d'en mettre un excès pour précipiter les sels solubles de chaux et de magnésie, et afin d'être sûr de retenir tout l'iode. L'eau est ensuite mise à évaporer; lorsqu'elle est réduite aux $\frac{3}{4}$ du volume primitif, on sépare par décantation le liquide des carbonates terreux qui se sont déposés et on continue d'évaporer jusqu'à siccité. Vers la fin de cette opération, il faut avoir soin de modérer le feu pour éviter que les dernières portions du liquide ne soient projetées hors de la capsule. Le résidu étant à l'état de siccité, on donne un petit coup de feu pour détruire les matières organiques.

Ici se place une observation importante de M. Chatin que nous allons citer textuellement : « L'excès de carbonate res-
 « tant après la précipitation des sels calco-magnésiens doit
 « être d'autant plus grand que la proportion des matières or-
 « ganiques est plus forte. On peut reconnaître que cet excès
 « a été suffisant, soit à ce que le résidu se présente décoloré
 « après la calcination, soit à ce que, quoique encore coloré,
 « ce résidu étant repris par l'alcool à 90 degrés y forme pâte
 « (en fixant l'eau de l'alcool). Dans le cas d'une addition in-
 « suffisante de carbonate alcalin, le résidu se diviserait au
 « contraire dans l'alcool à la manière d'une poudre; l'iode
 « s'est alors dégagé dans la calcination en grande partie ou
 « même en totalité. »

On traite le résidu par l'alcool à trois reprises différentes et on décante les solutions alcooliques dans une capsule.

(1) Les potasses du commerce contenant toujours de l'iode, on doit préparer ce sel avec le bicarbonate de potasse qu'on fait cristalliser plusieurs fois, et pour plus de sûreté on le lave à plusieurs reprises avec de l'alcool.

Avant de procéder à l'évaporation, qui doit se faire à une basse température, il faut, suivant le conseil de M. Chatin, ajouter à la liqueur moitié environ de son volume d'eau distillée pure (1). « Sans cette précaution, il arriverait que le soluté alcoolique, grimant le long des parois de la capsule, viendrait s'évaporer à la partie supérieure de celle-ci, au fond de laquelle l'iode serait alors inutilement cherché. Il n'est pas inutile d'ajouter que, par l'agitation fréquente du soluté, on fera rentrer dans ce dernier, pour les ramener finalement au fond de la capsule, les parties qui se déposent contre les parois de celle-ci à mesure que l'évaporation fait baisser le niveau du liquide.

« Un petit coup de feu est d'ailleurs nécessaire pour détruire une certaine quantité de matière organique qui a échappé à la première calcination ou qui accompagnait l'alcool et dont la présence masquerait les caractères de quantités infinitésimales d'iode.

« Le résidu restant au fond de la petite capsule doit être incolore et à peine perceptible. S'il était en quantité très-appréciable, c'est qu'il serait mêlé à trop de sels alcalins et il faudrait le reprendre encore par l'alcool.

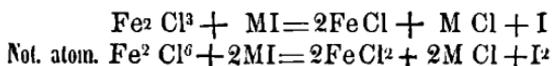
« La dernière condition, condition absolue comme les précédentes, de réussite ou d'insuccès, est de ne dissoudre le résidu que dans une *minime quantité*, deux gouttes d'eau (ou même une seule goutte), par exemple, qu'on promène, à l'aide d'un agitateur en verre, sur le fond de la capsule de façon à dissoudre tout l'iodure déposé. Avec l'extrémité de l'agitateur on fait alors trois ou quatre parts, dont l'une, celle qui donnera les réactions les plus nettes, sera laissée au fond même de la capsule, les autres gouttelettes étant disposées sur d'autres capsules, des assiettes ou des fragments de porcelaine. L'une des gouttelettes sera additionnée de chlorure de palladium; les autres gouttelettes, après avoir reçu un peu d'empois d'amidon récent, seront touchées avec précaution, l'une avec de l'acide nitrique,

(1) Cette eau n'est privée d'iode que si l'eau destinée à la produire a été au préalable additionnée de carbonate de potasse. Une précaution semblable doit être prise pour l'alcool devant servir à rechercher des traces d'iode (M. F. Chatin).

« une autre avec de l'acide sulfurique du commerce (1);
 « l'eau chlorée ne produira la coloration bleue que si la
 « proportion d'iode est notable. » (M. Chatin).

On pourra aussi mettre une goutte de la solution dans un très-petit tube fermé par un bout, ajouter quelques gouttes d'eau, un peu de sulfure de carbone et une très-petite quantité de bichromate de potasse en solution avec une goutte d'acide chlorhydrique suffisamment dilué. Par l'agitation, le sulfure de carbone prendra une légère coloration améthyste, s'il y a de l'iode (M. Filhol).

Dans certaines eaux, l'eau de mer, l'eau minérale de Saxon (Suisse), par exemple, on peut trouver l'iode sans évaporer : le moyen qu'on emploie consiste à déplacer l'iode par le perchlorure de fer (M. Bouis). Toutes les fois qu'on chauffe un iodure, même le plus insoluble, avec le perchlorure de fer, l'iode est mis en liberté d'après l'équation suivante :



Le perchlorure de fer n'agit pas sur les bromures. Pour opérer par ce procédé, on mélange la matière avec du perchlorure de fer en solution, on introduit le tout dans un tube à essai, à l'ouverture duquel on place une bande de papier amidonné et on chauffe : le papier devient bleu s'il y a de l'iode.

Il y a des cas où l'on ne pourrait pas reconnaître l'iode de cette façon, c'est lorsque ce métalloïde est combiné avec certaines matières organiques, telles que le tannin, l'acide ulmique, etc., comme dans une plante, dans un sol arable, etc. On incinère alors la substance (additionnée de carbonate de potasse pur) de manière à détruire la matière organique et on chauffe le résidu avec le perchlorure de fer. Il faut avoir le soin de neutraliser d'abord les cendres par l'acide chlorhydrique ou de mettre assez de perchlorure de fer pour que la liqueur soit acide.

(1) La réaction par l'acide azotique, dont un excès transforme l'iode en acide iodique, est moins sûre que celle par l'acide sulfurique (M. F. Chatin).

Pour les eaux salines (eau de mer, etc.) et les eaux chloronitreuses des puits, M. Chatin dit que « le mieux est de les « distiller aux trois quarts, après les avoir additionnées de « perchlorure de fer, et de recueillir le produit de la disso- « lution dans un récipient où l'on aura mis un peu de car- « bonate de potasse. L'opération se termine, comme à « l'ordinaire, en évaporant, calcinant, reprenant par l'al- « cool, etc. »

Une précaution qui ne doit jamais être négligée, quand on fait de pareilles recherches, c'est de se mettre à l'abri des émanations d'un laboratoire dont l'atmosphère est souvent chargée de vapeurs d'iode.

Voici comment nous pouvons résumer la recherche de l'iode :

1° Si le composé qui le contient est soluble, comme cela a lieu dans les eaux (eau distillée, eau de pluie, eaux minérales), on opère comme nous l'avons dit ;

2° Si la substance est insoluble et si elle ne renferme pas de matières organiques (comme les métaux, le soufre, etc.), on peut, après l'avoir convenablement divisée, la traiter par le perchlorure de fer; ou, ce qui est préférable, on chauffe la matière dans un creuset avec de la potasse caustique et on lessive le produit avec de l'eau bouillante, ou bien encore, après que la matière a été finement pulvérisée, on la traite par une solution bouillante de carbonate de potasse; on obtient dans ces deux derniers cas une solution sur laquelle on opère comme s'il s'agissait d'une eau ordinaire ;

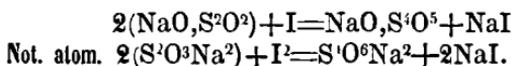
3° Si l'iode est combiné à des matières organiques comme dans des produits naturels, tels que le terreau, le tannin, les plantes, etc., il est nécessaire de calciner la substance en présence du carbonate de potasse pur. On traite ensuite les cendres par le perchlorure de fer, ou bien on opère comme il suit : le résidu est lessivé à plusieurs reprises avec de l'alcool; le soluté est évaporé et calciné de nouveau pour achever la destruction des matières organiques. Le produit est encore une fois dissous dans l'alcool, le liquide décanté est évaporé à siccité, et le résidu, repris par une très-petite quantité d'eau distillée, fournit une liqueur dans laquelle on peut constater les caractères de l'iode.

CHAPITRE V

IODOMÉTRIE

A. — Dosage de l'iode libre dans une solution quelconque.

§ 1. Procédé de MM. Fordos et Gélis. — L'iode, en réagissant sur l'hyposulfite de soude en dissolution, transforme ce sel en tétrathionate de soude, et lui-même se change en iodeure :



On voit qu'il faut 4 équivalent = 427 gr. d'iode pour transformer 2 équivalents d'hyposulfite de soude cristallisé : $2(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{HO}) = 248$ gr. en tétrathionate.

On peut faire servir cette réaction au titrage de l'iode commercial ; dans ce but, on fait une solution de 4^{gr} 27 de l'iode à essayer dans 100^{cc} d'eau :

Iode à essayer.....	1 gr. 27
Iodure de potassium.....	2 gr.
Eau distillée q. s. p ^r	100 cc.

Chaque centimètre cube de cette solution contient 0^{gr} 0127 de l'iode à titrer.

D'un autre côté, on prépare une *liqueur normale décime* avec :

Hyposulfite de soude cristallisé et pur,	24 gr. 8
Eau distillée q. s. p ^r faire le volume de 1 litre.	

1 cent. cube de cette liqueur renferme 0^{gr} 0248 d'hyposulfite.

De sorte que si l'iode est pur, ces deux solutions doivent se saturer volume à volume. S'il est impur, son titre sera inversement proportionnel à la quantité de solution d'iode employée.

Dans une capsule de porcelaine, on place 40^{cc} de liqueur normale d'hyposulfite et on y ajoute un peu d'empois d'a-

midon, puis, à l'aide d'une burette divisée en 1/10 de cc., on y verse la solution d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue apparaisse. On lit le nombre de divisions employées et il est facile de calculer le titre de l'iode.

Exemple : Il a fallu 125 div. = 12^{cc} 5 de la solution d'iode pour arriver au bleu, on aura le titre x par la proportion :

$$\frac{x}{100} = \frac{10}{12,50}, \text{ d'où } x = \frac{1000}{12,5} = 80$$

L'iode essayé contient seulement 80 % d'iode pur.

Si maintenant on veut doser l'iode libre contenu dans une solution quelconque, voici la manière d'opérer :

On mettra, comme précédemment, 10^{cc} de liqueur normale d'hyposulfite dans une capsule, on ajoutera de l'empois d'amidon et l'on versera la solution contenant l'iode jusqu'à coloration bleue. S'il faut, supposons, 250 div. = 25^{cc} de cette solution, on en conclura que ces 25^{cc} renferment 0^{gr},427 d'iode, et si la solution qu'on examine occupe un volume de 140^{cc}, on aura le poids total de l'iode qu'elle contient par le calcul suivant :

$$x = \frac{0,427 \times 140}{25} = 0^{\text{gr}},711$$

Ceci est bien lorsqu'on a une quantité suffisante de solution d'iode à sa disposition, mais il peut arriver qu'on n'en ait que peu, ou encore que cette solution ne soit pas assez riche en iode pour décomposer les 10^{cc} de liqueur d'hyposulfite et même un volume moindre.

Dans ce cas, on pourra toujours opérer comme nous venons de le faire ; mais on complètera la réaction avec une liqueur normale d'iode pur (contenant 12^{gr},70 pour 1000^{cc}.) Supposons que, pour compléter la transformation des 10^{cc} de liqueur d'hyposulfite en tétrathionate, il ait fallu ajouter 60 div. = 6^{cc} de liqueur normale d'iode, il est évident que la solution d'iode à doser renfermait une quantité d'iode = 40 div. ou 4^{cc} de liqueur normale d'iode, c'est-à-dire $4 \times 0,0427 = 0^{\text{gr}},0508$.

On pourrait encore opérer de la manière suivante :

Mettre la solution d'iode à doser dans une capsule de porcelaine, y ajouter de l'empois d'amidon, puis verser avec la burette la liqueur normale d'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. Admettons que 70 div. = 7^{cc} de liqueur d'hyposulfite aient été nécessaires pour décolorer le mélange, la quantité d'iode contenue dans la solution à analyser sera égale à $7 \times 0,0127 = 0^{\text{sr}},0889$.

Le procédé de dosage de l'iode que nous venons d'exposer est commode et très-exact, à la condition toutefois d'employer de l'hyposulfite de soude pur ; il faut que ce sel soit exempt de sulfite de soude, sur lequel l'iode exerce aussi une action décomposante. S'il contenait des sulfates ou des chlorures, on pourrait à la rigueur s'en servir, mais il faudrait au préalable titrer cet hyposulfite au moyen d'une liqueur normale d'iode pur préparée d'après la formule suivante :

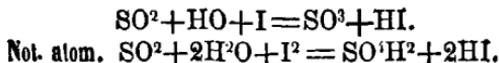
Liqueur normale décime d'iode.

Iode pur et sec..... 12 gr. 7
 Iodure de potassium.... 18 gr.
 Eau distillée, q. s. pr faire 1 litre de liqueur.

On la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri, qu'on tient pleins et qu'on place au frais et dans l'obscurité.

Comme il est difficile d'avoir de l'hyposulfite de soude pur et sec, et par conséquent de faire une dissolution d'une force déterminée par une simple pesée, il convient, pour préparer la *liqueur normale décime d'hyposulfite*, de dissoudre 24^{gr},8} de ce sel, d'abord dans 900^{cc} d'eau distillée au lieu de 1000^{cc}, de rechercher le titre de cette dissolution avec la *liqueur normale décime d'iode* et d'ajouter ensuite une quantité d'eau que le résultat de cette opération permettra de calculer.

§ 2. **Procédé de M. Bunsen.** -- La méthode de M. Bunsen repose sur la réaction suivante :



Ces équations montrent que 1 centimètre cube de liqueur normale décime d'iode (= 0^{sr},0127} d'iode) correspond à

0^{gr},0032 d'acide sulfureux. En se basant sur ce fait, il sera donc facile de doser l'acide sulfureux dissous dans l'eau. Il suffira, pour cela, de prendre un volume déterminé de la solution d'acide sulfureux, d'y délayer un peu d'empois d'amidon et d'y verser la liqueur normale d'iode jusqu'à ce qu'on obtienne la coloration bleue. Du volume employé, on déduira la richesse de la solution en acide sulfureux. On comprend qu'on puisse se servir également d'une dissolution d'acide sulfureux pour la détermination de l'iode. Cette méthode a été proposée pour la première fois par Dupasquier, mais M. Bunsen a fait voir qu'elle ne fournit de bons résultats que si la liqueur sulfureuse est suffisamment étendue. En employant une solution très faible d'acide sulfureux et en substituant le dosage par reste au dosage direct, le célèbre chimiste allemand a rendu ce procédé d'analyse très-exact.

Il verse directement un excès d'acide sulfureux dans la solution d'iode, puis avec une liqueur normale d'iode, il dose cet excès ; il connaît ainsi la quantité d'acide sulfureux qui a été transformée en acide sulfurique, et partant la quantité d'iode. Entrons dans les détails de l'opération.

La première chose à faire, c'est de préparer une solution d'acide sulfureux : on sature d'abord de l'eau distillée bouillie par l'acide sulfureux, on étend ensuite cette solution d'eau distillée bouillie et refroidie, de façon qu'elle ne contienne pas plus de 0,04 à 0,05 pour 100 d'acide SO² en poids. [Il sera toujours facile d'obtenir ce résultat, sachant que l'eau dissout environ 50 fois son volume d'acide sulfureux à la température ordinaire.] Ce degré de dilution est une condition essentielle pour que la réaction que nous avons citée plus haut ait lieu dans toute son intégralité, car si les liqueurs sont concentrées, après que cette première décomposition a eu lieu, les acides sulfurique et iodhydrique peuvent à leur tour réagir l'un sur l'autre et reproduire de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'iode.

On titre la solution de SO² au moyen de la liqueur normale d'iode. Admettons que dans cette expérience il ait fallu 40 div. = 4^{cc} de liqueur normale d'iode pour décomposer 400 div. = 40^{cc} de la solution de SO². On note ce titre : 40^{cc} solution sulfureuse correspondent à 4^{cc} liqueur normale d'iode.

Pour titrer maintenant un iode du commerce, on dissout 4^{sr} de cet iode avec 2^{sr} d'iodure de potassium dans 100^{cc} d'eau distillée. On prend 10^{cc} de cette solution (= 0^{sr},10 d'iode) et on y ajoute assez de la dissolution d'acide sulfureux pour que la liqueur se décolore. Supposons qu'on ait versé ainsi 800 div. = 80^{cc} de la solution sulfureuse; on inscrit ce chiffre, puis, après avoir additionné le liquide en expérience d'un peu d'empois d'amidon, on y fait tomber goutte à goutte, au moyen d'une burette, la liqueur normale d'iode jusqu'à l'apparition de la couleur bleue. Il faut, par exemple, 6 div. = 0^{cc},6; ces 0^{cc},6 de liqueur normale d'iode représentent 6^{cc} de solution sulfureuse; il y a donc eu 80^{cc} — 6^{cc} = 74^{cc} de solution d'acide sulfureux qui ont été oxydés par les 0^{sr},10 d'iode à essayer. Or, nous savons que 10^{cc} solution sulfureuse = 1^{cc} liqueur normale d'iode (= 0^{sr},0127 d'iode); par conséquent 74^{cc} solution sulfureuse = 7^{cc},4 liqueur normale d'iode = 7,4 × 0,0127 = 0^{sr},09398 d'iode. Donc, les 0^{sr},10 d'iode soumis à l'essai renferment 0^{sr},09398 d'iode pur, ce qui revient à dire que le titre de cet iode est de 93,98 %.

S'il s'agit de doser l'iode libre dans une liqueur quelconque, on suit la même marche. La solution de SO² est d'abord versée en excès, et cet excès est dosé avec la liqueur normale d'iode, ce qui permet de calculer la quantité de SO² qui a été transformée en SO³, et partant la proportion d'iode que renferme la liqueur à analyser.

M. Bunsen a basé sur la réaction qui a lieu entre l'iode et l'acide sulfureux une méthode volumétrique générale qui permet de doser les composés les plus divers (1). Cette méthode peut s'appliquer à la plupart des analyses dans lesquelles on réduit ou on oxyde les substances qui doivent être dosées : elle consiste à mettre en liberté une quantité d'iode équivalente à la substance que l'on veut déterminer et à doser cet iode à l'aide d'une solution titrée et étendue d'acide sulfureux.

§ 3. Applications de la méthode de M. Bunsen. -- La méthode de M. Bunsen est susceptible d'une foule d'applica-

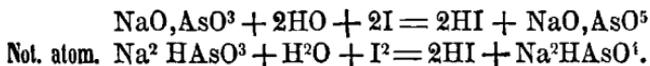
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, 3^{me} série, p. 339.

tions. Elle peut être utilisée pour le dosage du chlore, du brome, des hypochlorites et des chlorites, des chlorates, des chromates, des acides sélénique, iodique, manganique, ferrique et vanadique, des oxydes de manganèse, de nickel, de cobalt et de plomb, etc.

Si ingénieuse et si exacte que soit la méthode générale de cet illustre maître, elle n'est cependant pas sans inconvénients ; l'un des plus graves qu'elle présente, c'est la volatilité et la facile oxydabilité de l'acide sulfureux, d'où résulte nécessairement une modification dans le titre de la liqueur normale, et s'il est vrai que cette méthode puisse rendre de grands services aux chimistes expérimentés, elle ne saurait être considérée comme facilement praticable dans l'industrie.

Comme exemple de l'une des applications de la méthode de M. Bunsen, nous décrirons plus loin l'essai d'un oxyde de manganèse.

§ 4. Procédé de M. Mohr. -- M. Mohr dose l'iode par la méthode indirecte ou par reste, comme M. Bunsen ; mais à l'acide sulfureux il substitue l'arsénite de soude, qui offre l'avantage d'être moins altérable. Déjà nous avons vu, dans la méthode chlorométrique de Penot, que l'acide arsénieux en solution alcaline était transformé très-rapidement, par le chlore, en acide arsénique. Dans les mêmes conditions, l'iode effectue aussi immédiatement cette oxydation (1).



La liqueur d'arsénite de soude s'obtient en dissolvant 4^{gr},95 (= 1/20 d'équivalent ou 1/40 du poids moléculaire) d'acide arsénieux (2) avec 40^{gr} de bicarbonate de soude. Les deux substances sont introduites dans un ballon avec de

(1) D'après M. Péan de Saint-Gilles, l'iode n'a pas d'action sur l'acide arsénieux en solution acide.

(2) Il est important de s'assurer de la pureté de l'acide arsénieux, et avant de peser celui que l'on doit employer, il faut le dessécher en le plaçant sous une cloche, à côté d'un verre contenant du chlorure de calcium.

l'eau, et l'on chauffe pour activer la réaction ; lorsque toute effervescence a cessé, on laisse refroidir et on étend d'eau pour faire un litre de liquide.

Il est évident que 4^{cc} de cette liqueur (= 0^{sr},00495AsO³) correspond à 4^{cc} de la liqueur normale décime d'iode (= 0^{sr},0127 d'iode), car on a :

$$\frac{0^{\text{sr}},00495}{0^{\text{sr}},0127} = \frac{99}{254} = \text{équivalent de l'acide arsénieux.}$$

$$\frac{99}{254} = \text{deux équivalents d'iode.}$$

Pour doser l'iode contenu dans une solution, par le procédé de M. Mohr, l'opération se pratique comme avec l'acide sulfureux. Après avoir ajouté un excès de liqueur d'arsénite de soude dans la solution à analyser, on met un peu d'empois d'amidon et on détermine l'excès d'arsénite de soude au moyen de la liqueur normale d'iode ; on a ainsi la quantité d'arsénite de soude qui a été oxydée, ce qui permet de calculer le poids de l'iode contenu dans la liqueur à essayer.

Quand on destine ce procédé à l'appréciation de la valeur d'un iode du commerce, on préfère quelquefois préparer la liqueur d'arsénite de soude de façon que 4^{cc} de cette liqueur représente 0^{sr},005 d'iode pur. On y parvient en dissolvant 4^{sr},95 d'acide arsénieux et 4 ou 5^{sr} de bicarbonate de soude dans q. s. d'eau distillée pour obtenir un litre de liqueur. Voici, dans ce cas, comment on opère : On fait dissoudre 4^{sr} de l'iode à examiner avec 2^{sr} d'iodure de potassium dans 50^{cc} d'eau distillée, et, à l'aide d'une burette graduée, on verse la solution d'arsénite de soude jusqu'à ce que la liqueur soit complètement décolorée. Il suffit de multiplier le nombre de centimètres cubes de solution arsenicale employés, par 0^{sr},005, pour connaître le poids d'iode pur contenu dans 4^{sr} de l'iode à titrer. On pourrait aussi mettre de l'empois d'amidon dans la solution d'iode et l'on arrêterait les affusions de liqueur arsenicale à la disparition de l'iodure d'amidon.

§ 5. **Procédé de M. Bobierre.** — Le procédé de M. Bobierre n'est qu'une variante du précédent ; il consiste dans l'emploi de l'arsénite de soude en présence de la benzène.

On fait une liqueur normale arsenicale avec :

Acide arsénieux pur. 4 gr. 95
 Bicarbonate de soude pur. . . . 14 gr. 50
 Eau distillée, q. s. pour faire le volume d'un litre.

On prépare en outre une solution concentrée de bicarbonate de soude; on prend 5^{cc} de cette solution et 10^{cc} de liqueur arsénieuse, et on introduit le tout dans un flacon à l'émeri d'une capacité de 90 à 100^{cc} environ, on y verse ensuite 4 à 5^{cc} de benzine incolore.

Si, au moyen d'une burette graduée, on fait tomber dans le mélange, et en agitant à chaque fois, de la liqueur normale d'iode (préparée avec 12^{gr},50 d'iode pour 1000^{cc}), il est clair que 10^{cc} de cette solution seront exactement nécessaires pour transformer en acide arsénique l'acide arsénieux des 10^{cc} de liqueur normale arsénieuse, et une goutte de plus de liqueur iodée donnera à la benzine une belle coloration rose indiquant la fin de la réaction.

S'agit-il maintenant d'essayer un iode, on en pèsera 4^{gr},27, qu'on dissoudra à l'aide de l'iodure de potassium dans 100^{cc} d'eau distillée, et on répètera l'expérience sur 10^{cc} de liqueur arsénieuse additionnés de même de 5^{cc} de solution de bicarbonate de soude et de 5^{cc} de benzine. Si, pour obtenir la coloration rose, on doit employer cette fois 14^{cc} de la solution iodée, le titre x de l'iode sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{100} = \frac{10}{14}, \text{ d'où } x = \frac{1000}{14} = 71,43 \text{ 0/0}$$

§ 6. Procédé de M. A. Frebault — J'ai fait connaître, en 1876, l'action oxydante et décolorante de l'iode sur l'acide carminique (principe colorant de la cochenille) et sur l'hématine (principe colorant du bois de campêche) en présence des alcalis et des carbonates alcalins (1), et j'ai indiqué cette réaction comme pouvant servir au dosage de l'iode. Voici comment on peut l'appliquer :

A défaut d'acide carminique ou d'hématine, qu'il n'est pas

(1) Note présentée à la société de pharmacie de Paris et publiée dans le *Répertoire de Pharmacie*, tome IV; nouvelle série, n° 5, 10 mai 1876.

toujours facile de se procurer, on peut employer simplement la teinture de cochenille.

Il faut d'abord titrer la solution d'acide carminique (teinture de cochenille). Pour cela, on prend un poids quelconque, 0^g,10 par exemple, d'iode parfaitement pur et sec qu'on fait dissoudre dans 100 centimètres cubes d'alcool faible ou dans de l'eau additionnée de 25 à 30 centigrammes d'iodure de potassium.

Iode pur et sec.	0 gr. 10
Véhicule, q. s. pour.	100 cent. cubes.

1 centimètre cube de cette solution renferme 1 milligramme d'iode.

D'autre part, on fait une teinture très-étendue de cochenille ; on place 10^{cc} de cette teinture dans une capsule de porcelaine blanche, on y ajoute 2 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate de soude saturée à froid, et on verse dans ce mélange, par petites portions et en agitant sans cesse, la solution iodée préalablement introduite dans une burette divisée en 1/10 de cent. cubes. On continue ainsi jusqu'à ce que la liqueur se décolore : ce point est très-facile à saisir quand on opère sur des liqueurs étendues.

Supposons que, pour obtenir la décoloration, il ait fallu dépenser 25 centimètres cubes de solution iodée ; cela indiquera que 10^{cc} de solution d'acide carminique (teinture de cochenille) absorbent 0 gr. 025 d'iode. Avec ces données il sera facile de préparer une liqueur normale d'iode telle qu'à volume égal elle décolore la teinture de cochenille : il suffira pour cela de faire cette solution dans les proportions suivantes :

Iode pur.	2 gr. 50
Véhicule.	1,000 cent. cubes.

On aura ainsi deux liqueurs titrées qui pourront servir à faire un grand nombre d'essais : il sera bon pourtant de s'assurer de temps en temps que leur titre n'a pas varié.

Pour titrer un iode du commerce, on en pèse exactement 0 gr. 25 qu'on fait dissoudre dans 100 centimètres cubes de

véhicule (alcool ou eau iodurée). On introduit, dans une capsule de porcelaine ou dans un verre à saturation, 40 centimètres cubes de teinture de cochenille titrée, auxquels on ajoute 2 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de bicarbonate de soude, et on y verse peu à peu, au moyen d'une burette graduée, la solution d'iode à essayer, jusqu'à ce qu'on obtienne une décoloration complète. On lit le nombre des divisions employées : s'il a fallu 125 divisions = 12 cent. 5, le titre x de l'iode sera :

$$\frac{x}{100} = \frac{100}{125} = \frac{10000}{125} = 80$$

Le titre de l'iode est donc 80 0/0.

On peut, de la même manière, doser l'iode libre dans une solution quelconque.

Au cas où l'on n'aurait pas suffisamment de liquide pour décolorer les 40 cent. cubes de teinture normale de cochenille, on compléterait la réaction avec la liqueur normale d'iode (préparée dans les proportions indiquées ci-dessus); du volume de cette liqueur consommé, on déduirait facilement le poids de l'iode qui se trouvait dans la solution à analyser.

Admettons, par exemple, qu'il soit nécessaire d'ajouter 40 div. = 4^{cc} de liqueur normale d'iode pour atteindre la réaction finale. Chaque centimètre cube de liqueur d'iode contenant 0 gr. 0025 d'iode, il est évident que la solution à analyser renferme une quantité d'iode = 40 — 40 = 60 div. = 6^{cc} de liqueur normale, c'est-à-dire 6 × 0 gr. 0025 = 0 gr. 015.

Ce procédé ne le cède en rien pour l'exactitude et la rapidité aux modes de dosage volumétrique qu'on emploie d'ordinaire, et il a sur ceux-ci l'avantage de n'exiger aucune préparation minutieuse. La teinture de cochenille se trouvant dans toutes les officines, il suffit de l'étendre d'une quantité convenable d'alcool à 60° et d'avoir de l'iode pur pour établir rigoureusement le titre de cette teinture.

La seule chose qu'il y ait à observer, c'est d'opérer sur des liqueurs très-diluées; le terme de la réaction est alors

très-nettement accusé par la disparition subite de la teinte violette.

Il est à peine utile d'ajouter que ce procédé peut s'appliquer inversement à l'évaluation de la richesse en matière colorante d'une cochenille et d'un bois de campêche, en opérant comparativement sur des types et sur les échantillons à analyser.

B. — Dosage de l'iode dans les iodures métalliques.

ESSAI OU TITRAGE DE L'IODURE DE POTASSIUM DU COMMERCE

§ 1. Procédé de M. Personne. — On trouvera plus loin (3^{me} partie, chap. XXX) un procédé de dosage du mercure qui est dû à M. Personne, et que le même chimiste a présenté, en 1874, à l'Académie de médecine, comme pouvant servir également au titrage de l'iodure de potassium. Le principe de cette méthode étant exposé au dosage du mercure, nous n'avons rien à y ajouter ici ; nous ferons seulement remarquer que dans le cas actuel la solution mercurielle devient la *liqueur normale titrante*. Il faut dès lors s'assurer de la pureté du bichlorure de mercure qui a servi à sa préparation, au moyen d'une *liqueur étalon d'iodure de potassium*.

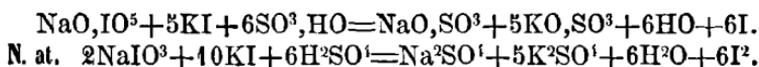
Cela fait, voici comment il convient d'opérer : Au lieu de prendre 33^{sr},20 d'iodure de potassium pour faire une solution d'un litre, on pèsera seulement 3^{sr},32 de l'iodure à essayer, qu'on fera dissoudre dans q. s. d'eau distillée pour faire le volume de 100^{cc}. A l'aide d'une pipette on placera 10^{cc} de cette solution dans une capsule et l'on y versera la liqueur mercurielle en agitant sans cesse jusqu'à ce qu'apparaisse le trouble rouge persistant qui annonce la fin de l'opération. Le nombre des divisions dépensées donnera de suite en centièmes la richesse de l'iodure. En admettant qu'on ait versé 9^{cc},2 = 92 divisions, cela indiquera que cet iodure contient 92 0/0 d'iodure de potassium pur.

M. Personne s'est assuré que la présence du carbonate de potasse, du chlorure ou du bromure de potassium dans l'iodure, n'est pas un obstacle à l'application de cette méthode.

D'après M. E. Baudrimont, qui attribue la priorité de ce procédé à M. Marozeau, on n'obtient de résultats exacts

qu'à la condition de précipiter au préalable les carbonates et les iodates alcalins que peut contenir l'iodure de potassium. Si l'on veut atteindre un plus grand degré de précision dans l'analyse, il est donc bon de prendre cette précaution. Il suffira d'introduire dans la liqueur une solution de chlorure de baryum qu'on versera goutte à goutte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On laissera déposer, et, au moyen d'une pipette, on prendra 10^{cc} de cette liqueur sur lesquels on fera l'essai.

§ 2. **Procédé de M. Berthet.** — Il a pour base l'action des iodates alcalins sur l'iodure de potassium en présence de l'acide sulfurique : les deux sels se décomposent et tout l'iode se sépare, comme l'indiquent les équations ci-après :



On fait d'abord une liqueur normale avec :

Iodate de soude pur.	2 gr. 39 (1)
Acide sulfurique pur.	15 gr.
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur.	

100^{cc} de cette liqueur = 0^{gr},239 d'iodate de potasse décomposeront 4^{gr} d'iodure de potassium pur. On pèse donc 4^{gr} de l'iodure de potassium à essayer et on le dissout dans 100^{cc} d'eau distillée (ou bien, pour avoir une bonne moyenne de la composition de l'iodure, on en pèse 5^{gr} qu'on dissout dans 500^{cc} d'eau et on en prend la 1/5 partie). On verse cette solution dans un ballon, et la liqueur normale étant introduite dans une burette graduée, on la fait tomber goutte à goutte dans le ballon. L'iode se précipite, on agite pour redissoudre ce précipité qui disparaît dans l'iodure de potassium en colorant le liquide. Mais il arrive un moment où le précipité ne se redissout plus : on le reconnaît aisément au louche qui

(1) M. Berthet indique 2 gr. 39, mais le calcul donne seulement 2 gr. 334. On a en effet :

$$\frac{198}{830,50} = 0^{\text{gr}},2384$$

persiste malgré l'agitation. On note le nombre des divisions employées; on peut alors ajouter sans inconvénient au mélange contenu dans le ballon un volume de liqueur normale titrée égal à celui qu'on a déjà versé (M. Berthet ayant reconnu que, pour produire le trouble dans la solution d'iodure, il faut un peu moins de la moitié du volume de liqueur d'iodate de soude nécessaire pour décomposer entièrement l'iodure). Ensuite, on continue l'opération de la manière suivante : On porte à l'ébullition le contenu du ballon afin de chasser l'iode et de rendre le liquide incolore. On ajoute goutte à goutte la liqueur normale en ayant soin de chauffer après chaque addition. Tant qu'il reste de l'iodure à décomposer, de l'iode devient libre et le mélange se colore, puis la coloration disparaît par l'application de la chaleur. On s'arrête lorsqu'une goutte de liqueur normale d'iodate ne produit plus aucune coloration. Il n'y a plus alors dans la solution que du sulfate de potasse et de soude. Le dosage est terminé, il ne reste qu'à lire sur la burette. Si l'on a employé 94^{cc},6, cela montre que l'iodure de potassium contient 94,6 0/0 d'iodure pur. Pour plus d'exactitude, il faut retrancher la dernière goutte de liqueur normale ajoutée.

Les résultats qu'on obtient ne sont pas sensiblement troublés par des mélanges de sulfates, chlorures et bromures, même dans des proportions de 30 à 40 0/0, seulement il faut noter que si l'iodure de potassium contient du bromure, la liqueur prend une teinte jaune très-faible. La présence d'un composé sulfuré nuit à l'exactitude de l'analyse; mais si l'iodure contenait un sulfure, on s'en apercevrait facilement au trouble blanc laiteux dû au soufre qui apparaîtrait au contact des premières gouttes de liqueur normale d'iodate de soude.

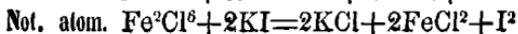
En résumé, ce procédé, tout en fournissant de bons résultats, n'est pas d'une exécution aussi simple que le précédent. De plus, il est assez difficile d'avoir de l'iodate de soude complètement exempt d'iodure, et enfin un inconvénient inhérent à cette méthode, c'est qu'on dose l'iode de l'iodate qui peut se trouver dans l'iodure en même temps que l'iode de ce dernier sel.

NOTA. L'iodure de potassium contient quelquefois de l'eau dont la proportion est indiquée par la dessiccation. On peut

y tolérer 2 0/0 d'eau. — La présence du carbonate de potasse est très-fréquente; l'iodure cristallise mieux sous l'influence de ce sel et il acquiert une opacité qu'on recherche généralement dans le commerce. Tant que l'iodure ne contient pas plus de 2 à 3 0/0 de carbonate de potasse, on ne peut guère considérer ce mélange comme une sophistication, mais seulement comme le résultat d'une fabrication défectueuse.

§ 3. **Procédé de M. Duffos.** — Nous avons déjà eu l'occasion de parler de la réaction sur laquelle repose ce mode de dosage.

Les iodures chauffés avec du perchlorure de fer abandonnent tout leur iode.

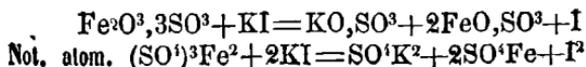


Ce procédé a cela d'avantageux qu'il est applicable également aux iodures insolubles. On pèse 0^{sr},50 ou 1^{sr} de l'iodure à essayer qu'on introduit dans un petit ballon avec une solution de perchlorure de fer pur en excès. On ferme avec un bouchon enduit de paraffine (sans cette précaution, l'iode attaquerait le liège ou le caoutchouc) et percé d'un trou dans lequel passe un tube recourbé d'au moins 0^m,005 de diamètre, qu'on fait arriver dans un petit matras à long col contenant une dissolution d'iodure de potassium et qu'on tient plongé dans l'eau froide. On chauffe le ballon et les vapeurs d'iode qui se dégagent viennent se dissoudre dans l'iodure de potassium. Au début de l'opération l'iode s'arrête dans le tube de dégagement, mais il en est bientôt chassé par la vapeur d'eau aussitôt que le liquide entre en ébullition. Quand il ne se dégage plus d'iode, ce qu'on reconnaît à ce que l'atmosphère du ballon est devenue incolore, on éteint le feu et on se hâte d'enlever le bouchon pour éviter une absorption; on fait couler dans le tube un peu d'eau distillée, ou mieux un peu de solution d'iodure de potassium qu'on recueille dans le récipient, et l'iode que contient celui-ci est dosé au moyen de l'hyposulfite de soude (Chap. V, § 4).

Le protoiodure de cuivre et les iodures d'argent et de mercure n'étant pas entièrement décomposés par le perchlorure de fer, il faut les soumettre à une opération préliminaire d'après les indications suivantes données par Mensel : On dissout l'iodure dans la plus petite quantité possible d'une solution concentrée d'hyposulfite de soude, on porte la liqueur à l'ébullition et on précipite le métal par le sulfure de sodium. (On peut doser le métal dans le sulfure recueilli sur un filtre et lavé avec soin). La liqueur filtrée qui contient l'iode est évaporée à siccité et calcinée ; on reprend le résidu par un peu d'eau, on neutralise avec de l'acide chlorhydrique et on chasse l'acide sulfureux. On introduit ensuite le liquide dans l'appareil distillatoire et on le traite par un grand excès de perchlorure de fer pour dégager l'iode qu'on reçoit dans une solution d'iodure de potassium.

Le perchlorure de fer employé dans cette opération doit être complètement exempt de chlore et d'acide azotique ; le mieux est de le préparer avec le peroxyde de fer récemment précipité et l'acide chlorhydrique, ou bien de se servir de perchlorure de fer cristallisé qu'on dissout dans un peu d'eau distillée. — On peut faire une vérification de cette analyse, comme l'a remarqué M. Schwarz, en dosant avec le permanganate de potasse, le protochlorure de fer qui se trouve dans le résidu de la distillation. Cette précaution nous paraît même indispensable, car, d'après M. Personne, une solution de chlorure ferrique d'une certaine concentration dégage toujours du chlore lorsqu'on la soumet à l'ébullition ; il peut donc arriver qu'un peu de chlore réagisse sur la solution d'iodure de potassium et mette en liberté une quantité équivalente d'iode. Le chiffre obtenu serait alors trop élevé.

§ 4. Modifications apportées à la méthode précédente. — À défaut de perchlorure de fer pur et pour éviter l'inconvénient précité, on peut employer le sulfate de peroxyde de fer ; j'ai reconnu que ce sel chauffé avec les iodures dégage également tout leur iode d'après l'équation :



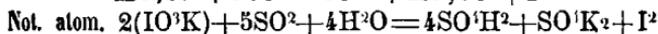
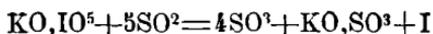
Au lieu de recevoir l'iode dans une dissolution d'iodure de potassium, on peut le faire arriver dans un volume connu d'une dissolution titrée d'arsénite de soude en excès : l'iode disparaît en se dissolvant dans cette liqueur. Lorsque le dégagement est terminé, on ajoute de la colle d'amidon, et à l'aide d'une solution normale d'iode, on détermine l'excès d'arsénite de soude, ce qui fait connaître la quantité d'iode contenue dans l'iodure à analyser.

Pour les iodures de cuivre, de mercure et d'argent, il faut également les transformer au préalable en iodures solubles par le moyen indiqué dans le paragraphe précédent. (A. F.)

§ 5. Analyse de l'iodure de potassium mélangé d'iodate de potasse. — L'iodure de potassium contient souvent de l'iodate de potasse, et pour l'usage médical il est très-important d'y constater la présence de ce dernier sel ; en effet, d'après M. Leroy, de Bruxelles, un iodure ainsi mélangé d'iodate constituerait un remède dangereux pour l'usage interne, et à l'appui de son assertion, cet observateur cite plusieurs accidents graves qu'il attribue à l'usage de ce médicament impur.

Plusieurs moyens permettent de déceler l'iodate de potasse dans l'iodure et même de le doser.

1° On pulvérise l'iodure de potassium suspect et on le traite par de l'alcool à 90°. L'iodure se dissout complètement, tandis que l'iodate est insoluble dans ce liquide ; on le recueille sur un filtre, et après l'avoir lavé avec de l'alcool, on le dissout dans l'eau distillée et on en précipite l'iode par l'acide sulfureux.



2° On fait dissoudre l'iodure dans l'eau, on précipite par une solution d'azotate d'argent qui forme de l'iodure et de l'iodate d'argent. On verse de l'acide azotique et on fait chauffer, l'iodate d'argent se dissout, on filtre pour séparer l'iodure, et dans la liqueur filtrée on verse de l'acide sulfureux qui réduit l'iodate.

3° On peut doser l'iode de l'iodure par le perchlorure de

fer, puis l'iode total, après avoir réduit l'iodate par l'acide sulfureux ; la différence entre les deux résultats fait connaître la quantité d'iode qui se trouve dans le sel à l'état d'iodate.

4° On dose d'abord par l'une des méthodes ci-dessus (à l'exception de celle de M. Berthet), l'iode contenu dans un certain poids de l'iodure. On calcine ensuite fortement une même quantité de ce sel. S'il contient de l'iodate, celui-ci perd son oxygène et se transforme en iodure. On dissout le produit, et effectuant un nouveau dosage de l'iode, on a un excédant sur le premier chiffre obtenu, excédant qui représente précisément le poids de l'iode à l'état d'iodate.

CHAPITRE VI

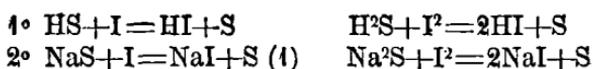
SULFHYDROMÉTRIE

Avant Dupasquier, le dosage exact du soufre contenu dans les eaux minérales, soit à l'état d'acide sulfhydrique libre, soit à l'état de sulfure, était considéré à juste titre comme l'une des opérations les plus délicates et les plus difficiles de la chimie analytique. Pour effectuer cette détermination, on avait recours à l'emploi de l'acide arsénieux ou de certains sels métalliques, tels que ceux de cuivre, de plomb ou d'argent, qui précipitaient le soufre à l'état de sulfures insolubles ; ou bien on transformait les sulfures alcalins en sulfates, et l'acide sulfurique était dosé à l'état de sulfate de baryte. Mais les eaux minérales ont une composition très-complexe, et l'on conçoit qu'un pareil mode d'analyse soit non seulement très-minutieux et très-long, mais encore entaché quelquefois d'inexactitude ; lorsque le principe sulfuré ne se trouve qu'en très-petite quantité dans une eau, cette méthode devient tout à fait insuffisante.

• § 1. **Analyse sulfhydrométrique.** — Le procédé qui a été proposé par Dupasquier, en 1844, est infiniment plus sensi-

ble et donne d'excellents résultats, excepté toutefois dans certains cas particuliers que nous signalerons plus loin. Il est fondé sur les faits suivants :

Lorsqu'on verse une dissolution d'iode libre dans une eau minérale contenant de l'acide sulfhydrique libre ou un sulfure alcalin, l'iode décompose l'acide sulfhydrique ou le sulfure en donnant du soufre libre qui se dépose et de l'acide iodhydrique ou un iodure alcalin, ainsi que l'indiquent les équations :

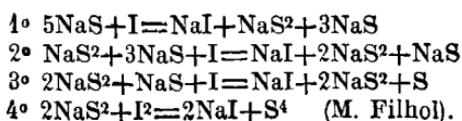


Si à l'eau sulfureuse on a ajouté de l'empois d'amidon, les premières portions de solution alcoolique réagissent sur l'acide sulfhydrique ou sur le sulfure alcalin et forment ainsi de l'acide iodhydrique ou un iodure alcalin qui n'ont aucune action sur l'amidon ; mais aussitôt que tout l'acide sulfhydrique ou le sulfure alcalin sont décomposés, l'iode libre forme avec l'amidon le composé d'une belle couleur bleue, connu sous le nom d'iodure d'amidon.

En employant une solution alcoolique d'iode, titrée, c'est-à-dire pouvant décomposer des proportions d'acide sulfhydrique ou de sulfure alcalin connues d'avance, il sera facile, d'après le volume de la dissolution d'iode employé, de calculer la quantité d'acide sulfhydrique ou de sulfure alcalin contenue dans l'eau sulfureuse.

Telle est la méthode d'analyse qu'on doit à Dupasquier et qui constitue ce qu'on appelle la *sulfhydrométrie*.

(1) C'est ainsi qu'on représente ordinairement la réaction de l'iode sur le monosulfure de sodium ; mais M. Filhol a montré que les choses ne se passent pas aussi simplement, car les premières portions d'iode qu'on verse dans une solution de monosulfure de sodium, n'y produisent pas le plus léger précipité de soufre, le mélange reste limpide et se colore en jaune verdâtre, ce qui indique la production d'un polysulfure qui est décomposé ensuite par l'iode, comme l'indiquent les équations suivantes :



Dupasquier, dans ses expériences, se servait d'un tube effilé (sulfhydromètre) qui était divisé en degrés de $1/2^{\text{cc}}$ et en $1/10$ de degré. Il est inutile d'avoir recours à l'emploi de cet instrument particulier et nous continuerons de nous servir, comme nous l'avons fait jusqu'ici, de la burette divisée en c.c. et en $1/10$ de c.c.

Remarquons, en outre, qu'une dissolution alcoolique d'iode ne peut servir qu'à la température où elle a été titrée; ainsi une dissolution titrée à $+ 15^{\circ}$ ne pourrait être employée à doser l'acide sulfhydrique ou un monosulfure dans une eau sulfureuse à $+ 25^{\circ}$ ou $+ 30^{\circ}$, par exemple. En effet, le coefficient de dilatation de l'alcool est environ 32 fois plus considérable que celui de l'eau, on voit donc qu'il y aurait une erreur très-sensible dans le résultat; car il ne faut pas perdre de vue que nous faisons une analyse volumétrique et que, par conséquent, nous devons nous placer dans des conditions telles que nos liqueurs ne soient pas exposées à changer de volume dans des rapports différents. Cet inconvénient n'avait pas échappé à Dupasquier qui a dressé une table de correction pour les degrés sulfhydrométriques, aux différentes températures. Mais il faut considérer de plus, que la solution alcoolique d'iode s'altère au bout de quelque temps de préparation, par suite de la réaction de l'iode sur l'alcool (1).

Pour parer à ces causes d'erreurs, M. Filhol a proposé l'emploi d'une dissolution iodée faite dans les conditions suivantes :

Liquueur normale sulfhydrométrique.

Iode pur et fondu.....	10 ^{gr}
Iodure de potassium pur.....	12 ^{gr} ,50
Eau distillée, q. s. pour faire le vol. tot. de 1000 ^{cc} ou 1 litre.	

On obtient ainsi une liqueur normale qui peut se conserver très-longtemps et dont le coefficient de dilatation est 32 fois moindre que celui de l'alcool; elle peut, par consé-

(1) L'iode en réagissant sur les éléments de l'alcool produit de l'acide iodhydrique, de l'éther iodhydrique et peut-être aussi de l'iodal. M. Commaille a constaté qu'il ne se formait pas d'acide iodique, et il prétend que l'altération de la teinture d'iode, loin d'être rapide, est au contraire très-lente.

quent, s'appliquer à l'analyse d'une eau sulfureuse dans toutes les conditions possibles de température.

Chaque centimètre cube de cette liqueur = $0^{\text{sr}},01$ d'iode et chaque division = $0^{\text{sr}},001$ (1).

Comment maintenant procéderons-nous à l'analyse d'une dissolution d'acide sulfhydrique, sachant d'ailleurs qu'un équivalent d'iode = 127, représente un équivalent d'acide sulfhydrique = 17 ?

On prend d'abord un certain volume de la dissolution sulfureuse 100^{cc} , par exemple, dans lesquels on délaie un peu de colle d'amidon, et au moyen d'une burette graduée on y verse peu à peu la liqueur normale d'iode en ayant soin d'agiter continuellement. Tant qu'il y aura de l'acide sulfhydrique dans la liqueur, l'amidon ne se colorera pas, mais aussitôt que tout l'acide sulfhydrique sera décomposé, le moindre excès d'iode produira de l'iodure d'amidon qui communiquera une teinte bleue au mélange. On lit alors le volume de liqueur normale employé. Supposons qu'il y ait eu 48 divisions = $4^{\text{cc}},8$; cela montre qu'il a fallu 48 milligrammes d'iode pour décomposer l'acide sulfhydrique contenu dans les 100^{cc} de solution sulfureuse.

En d'autres termes, ces 48 milligrammes d'iode représentent une quantité d'acide sulfhydrique qui est à $0^{\text{sr}},018$, comme l'équivalent de l'acide sulfhydrique est à celui de l'iode. On a :

$$\frac{x}{0,018} = \frac{17}{127}, \text{ d'où : } x = \frac{0,018 \times 17}{127} \quad 0^{\text{sr}},0024$$

La dissolution contient donc par 100^{cc} , $0^{\text{sr}},0024$ d'acide sulfhydrique = $0^{\text{sr}},00226$ de soufre.

En conséquence, quand on a de l'acide sulfhydrique en dissolution, rien de plus facile à doser, comme nous venons de le voir. Il en serait de même de tout monosulfure soluble; l'iode, dans ce cas, remplace le soufre qui se précipite comme le montre la seconde des équations que nous avons données plus haut, et le calcul se fait de la même façon en substituant l'équivalent du monosulfure à celui de l'acide

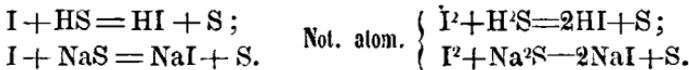
(1) On peut se servir aussi de la liqueur décime d'iode page 33; 1^{cc} de cette liqueur précipitera $0^{\text{sr}},0016$ de soufre.

sulhydrique. S'il s'agit du monosulfure de sodium NaS, nous aurons dans l'expérience ci-dessus :

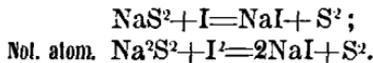
$$\frac{x}{0,018} = \frac{39}{127}, \text{ d'où } x = \frac{0,018 \times 39}{127} = 0^{\text{sr}},0055 \text{ de NaS.}$$

D'après ce que nous venons de voir, la méthode sulfhydrométrique présente des avantages réels; mais à côté de ces avantages, on trouve des inconvénients sérieux que nous allons passer en revue :

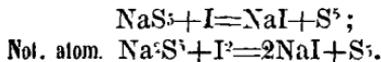
1° INFLUENCE DE L'AIR. — Si l'on jette un coup d'œil sur les équations :



On voit tout d'abord que l'iode se combine avec l'hydrogène ou le sodium, mais non avec le soufre. Si donc on a un bisulfure, la même quantité d'iode que ci-dessus sera employée, puisqu'il n'y aura qu'un seul équivalent de sodium à absorber; on comptera alors sur une quantité de soufre, 20 par exemple, tandis qu'il s'en trouvera deux fois plus, comme le prouvent les équations suivantes :

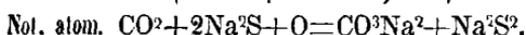


La perte dans ce cas sera de 50 %. S'il s'agit d'un polysulfure, le pentasulfure, par exemple, on emploiera une quantité d'iode égale à celle qu'absorberait le monosulfure de sodium :

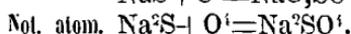
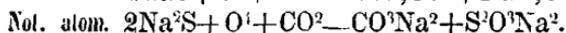


Ici la perte sera de $\frac{4}{5}$ ou de 80 %.

Ces observations si importantes, qu'on doit à M. Filhol, font voir combien il est utile d'exécuter à la source même d'une eau minérale sulfureuse les essais sulfhydrométriques. En effet, les eaux contenant du monosulfure de sodium s'altèrent sous l'action de l'oxygène et de l'acide carbonique de l'air, il se forme du carbonate de soude et de l'acide sulhydrique. se dégage. Cette même influence de l'air peut convertir les monosulfures en polysulfures.



Si l'action de l'air se prolonge, il se forme des hyposulfites et des sulfates, comme le montrent les équations suivantes :



On conçoit dès lors comment l'emploi de l'iode conduirait à des résultats erronés, si l'eau avait subi les altérations dont nous venons de parler.

Quand on veut connaître le degré sulfhydrométrique d'une eau minérale, il est donc indispensable d'opérer immédiatement sur cette eau prise à son point d'émergence.

2° PRÉSENCE DES CARBONATES ET DES SILICATES ALCALINS.

— Si l'on verse de la liqueur normale d'iode dans une eau sulfureuse contenant un carbonate alcalin, ce composé absorbera une certaine quantité d'iode, et le mélange bleuirait plus tard qu'il ne faudrait; il en sera de même si l'eau sulfureuse renferme un silicate alcalin.

Voici à ce sujet quelques expériences publiées par M. Filhol :

Après avoir préparé 3 litres d'eau sulfureuse en dissolvant du sulfure de sodium dans de l'eau distillée, on a soumis 1 litre de cette dissolution à l'essai sulfhydrométrique; il y a eu 0^{gr},250 d'iode absorbés. Un litre de cette eau sulfureuse, ayant été additionné de 0^{gr},10 de carbonate de soude, a absorbé 0^{gr},280 d'iode. Dans le 3^{me} litre de solution sulfureuse, on a mis également 0^{gr},10 de carbonate de soude, puis du chlorure de baryum pour précipiter ce sel; alors la liqueur n'a plus absorbé, comme dans le premier cas, que 0^{gr},250 d'iode.

De même, une solution sulfureuse à laquelle on a ajouté du silicate de soude a absorbé plus d'iode que lorsqu'elle était pure; de même aussi, la précipitation du silicate de soude

par le chlorure de baryum a ramené la liqueur au même titre sulfhydrométrique.

Il résulte de ces recherches qu'une eau sulfureuse alcaline ne peut être exactement dosée par la méthode sulfhydrométrique que si au préalable on a eu le soin de précipiter le carbonate et le silicate de soude par le chlorure de baryum, comme l'a proposé M. Filhol.

Dupasquier, qui avait pris en considération cette objection faite à son procédé, ajoutait un peu d'acide acétique pour saturer les sels alcalins. Mais on ne saurait arriver à de bons résultats par ce moyen, car lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à une eau sulfureuse et alcaline, les sulfures sont décomposés comme les carbonates; il en résulte un dégagement d'acide sulfhydrique et par suite une perte dans l'évaluation du soufre. Il vaut donc beaucoup mieux recourir à l'emploi du chlorure de baryum.

M. Filhol a reconnu, en outre, que le titre sulfhydrométrique d'une eau sulfureuse et alcaline ne représente pas exactement sa teneur en carbonate alcalin et en soufre. Si, par exemple, on dissout 0^{sr},40 de carbonate de soude dans un litre d'eau, cette solution absorbe 0^{sr},007 d'iode; la mélange-t-on avec une eau sulfureuse dont le titre soit connu, on verra que la même quantité de carbonate de soude, qui n'absorbait que 0^{sr},007 d'iode, en prend 0^{sr},030 en présence d'un sulfure alcalin; c'est que, dans ce cas, sous l'action du carbonate alcalin et de l'iode, il se fait un sulfate, comme l'a montré Péan de Saint-Gilles. On comprend toute l'importance de ces faits, et il est de toute nécessité d'en tenir compte dans les essais sulfhydrométriques.

3^e INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE L'EAU SULFUREUSE.

— Un autre reproche a été adressé à la méthode de Dupasquier, c'est de donner des résultats incertains dans le cas où l'eau hépatique que l'on veut analyser a une température qui dépasse + 50° centigrades; vers 60 ou 70° le dosage du soufre devient, en effet, beaucoup plus difficile, l'iodure d'amidon se décolore, comme on sait, à 70° (4). M. Filhol a

1) L'iodure d'amidon aqueux se décolore même à 60° il se forme des acides sulfhydrique et iodique suivant quelque chimistes. — *Dictionnaire de chimie* de M. Ad. Wurtz, page 194.

proposé alors de renverser la sulfhydrométrie. Pour cela, on fait une dissolution d'iodure d'amidon et l'on cherche combien il faut d'acide sulfhydrique pour la décolorer, puis on expérimente sur la liqueur dont le titre est inconnu, et, par une simple proportion, on en déduit la quantité d'acide sulfhydrique ou de monosulfure qu'elle contient. Cette méthode est si sensible qu'elle peut servir à déceler la présence de l'acide sulfhydrique dans l'air. Mais la sulfhydrométrie renversée donne toujours des résultats un peu trop forts, parce qu'alors il se fait une petite quantité de sulfate.

§ 2. Analyse d'une eau sulfureuse. — Dosage de l'acide sulfhydrique libre, du monosulfure et de l'hyposulfite existants dans une eau minérale sulfureuse. — Aussitôt connue, la méthode de Dupasquier fut appliquée à l'analyse des eaux minérales sulfureuses. Mais on comprend combien les analyses faites au début par un procédé si commode d'ailleurs, durent être erronées ; car on comptait à cette époque sans les changements que fait éprouver aux eaux sulfureuses l'influence de l'air, et souvent des opérations prétendues exactes furent en défaut de 50 % dans les résultats.

Il faut donc, lorsqu'on veut appliquer la sulfhydrométrie à l'analyse d'une eau hépatique, faire les essais à la source même, et si l'eau est alcaline, ce qui est le cas le plus fréquent, se débarrasser des carbonates et des silicates alcalins par le chlorure de baryum ; en un mot, on doit autant que possible parer aux inconvénients que nous avons énumérés.

Maintenant, s'agit-il de déterminer les proportions relatives d'acide sulfhydrique et de monosulfure qui peuvent exister ensemble dans une eau sulfureuse. Ici la méthode de Dupasquier est impuissante, puisque l'acide sulfhydrique et le sulfure sont décomposés également par l'iode. Disons d'abord que les chimistes sont depuis longtemps divisés sur la question de savoir si une eau sulfureuse est minéralisée par l'acide sulfhydrique, par un sulfure ou par un sulfhydrate de sulfure ; à plus forte raison, y a-t-il des divergences dans l'appréciation des quantités respectives de ces trois principes. A la vérité, on a cru pouvoir, à l'aide de quelques modifications proposées par O. Henry, rendre le procédé de Dupasquier applicable au dosage de l'acide sulfhydrique

libre et des sulfures pouvant exister simultanément dans un liquide ; mais nous verrons qu'on est loin d'arriver ainsi à un résultat satisfaisant. Voici, quoi qu'il en soit, le moyen indiqué par O. Henry.

Pour reconnaître si une eau ne renferme que de l'acide sulfhydrique libre, on en remplit un flacon et on y ajoute de l'argent en poudre ; on laisse en contact pendant quelque temps en agitant fréquemment. Tout l'acide sulfhydrique est précipité à l'état de sulfure d'argent ; on filtre pour séparer ce sel et on soumet la liqueur à l'essai sulfhydrométrique qui doit donner 0 si l'eau ne contenait que de l'acide sulfhydrique libre.

Si, au contraire, l'eau à analyser ne renferme pas d'acide sulfhydrique libre, mais un sulfure alcalin, le traitement par l'argent en poudre ne donnera qu'un très-faible précipité. L'eau filtrée et essayée au sulfhydromètre fera connaître sa richesse en sulfure.

Dans le cas où l'eau contient à la fois de l'acide sulfhydrique libre et un sulfure, voici comment il faut opérer : on détermine d'abord par un essai sulfhydrométrique la quantité totale de soufre contenue dans un volume donné d'eau (1 litre, par exemple).

A un autre litre d'eau minérale, on ajoute de l'argent en poudre, afin de séparer l'acide sulfhydrique, puis, après filtration, on soumet le liquide à l'essai sulfhydrométrique ; on a ainsi la richesse en sulfure et aussi la quantité d'acide sulfhydrique libre : la proportion de ce dernier est, en effet, fournie par la différence entre les deux essais sulfhydrométriques.

Si l'on veut apprécier la quantité de sulfure qui reste dans une eau sulfureuse en partie altérée par son exposition plus ou moins prolongée à l'air, on opérera de la façon suivante : on prendra son degré sulfhydrométrique, puis, dans une nouvelle quantité d'eau, on fera passer un courant d'acide carbonique 1) qui décomposera le sulfure, et lorsqu'on ne per-

(1) Quelques auteurs, pour remplir le même but, conseillent de faire bouillir l'eau avec du bicarbonate de potasse ou de soude, mais c'est là un moyen très defectueux, il reste, en effet, dans l'eau du carbonate neutre qui absorbe de l'iode, et le résultat obtenu se trouve ainsi complètement faussé.

cevra plus l'odeur sulfureuse et que l'eau ne donnera plus de précipité noir par l'azotated'argent ammoniacal, on soumettra la liqueur à un nouvel essai sulphydrométrique. La différence, entre les chiffres obtenus dans ces deux expériences fera connaître la quantité de sulfure qui existe encore dans l'eau sulfureuse analysée.

Nous avons dit que les modifications apportées par O. Henry au procédé de Dupasquier, pour déterminer les proportions d'acide sulphydrique et de sulfure contenues dans une eau, ne pouvaient conduire à de bons résultats. En effet, l'action de l'argent en poudre sur l'acide sulphydrique suppose que l'air n'intervient pas; mais il est difficile, dans de pareilles expériences, de se mettre complètement à l'abri de cet agent. La meilleure preuve, d'ailleurs, de l'inexactitude de ce procédé se trouve dans l'analyse de l'eau minérale de Bonnes (source Vieille), publiée par O. Henry, et où ce chimiste admet seulement l'existence de l'acide sulphydrique. Or, tout le monde sait aujourd'hui, grâce aux travaux de M. le professeur Filhol, que l'eau de Bonnes ne contient pas d'acide sulphydrique libre, mais qu'elle est minéralisée par un sulfure ou par un sulphydrate. Citons textuellement un passage du *Mémoire* de M. Filhol sur ce sujet (1) :

« Une solution d'acide sulphydrique contenant, comme
 « l'eau de Bonnes, 0^{sr},0055 d'acide sulphydrique par litre
 « (d'après O. Henry) donne avec l'acide arsénieux un précipi-
 « té de sulfure d'arsenic. Or, l'eau de Bonnes ne produit
 « pas le moindre précipité quand on y ajoute de l'acide
 « arsénieux; mais si après avoir fait ce mélange, on ajoute
 « au liquide, qui est resté limpide et incolore, un peu d'acide
 « chlorhydrique, on voit se produire une coloration jaune,
 « et un dépôt de sulfure d'arsenic se forme à la longue.

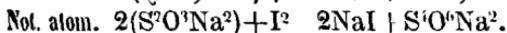
« Il est évident d'après cela que l'eau de Bonnes n'est pas
 « simplement sulphydriquée. L'action du nitro-prussiate
 « elle-même prouve que l'acide sulphydrique n'y est pas
 « libre, car l'eau de Bonnes est colorée en bleu violacé au
 « bout de 10 à 12 secondes, tandis qu'une solution d'acide

(1) *Bulletin de l'Académie de Médecine*, 2^{me} série, tome V, page 1153.

« sulhydrique ne se colorerait pas sous l'influence de ce réactif. »

En ce qui concerne l'eau de Bonnes et l'eau d'Amélie-les-Bains, M. Béchamp, dans un mémoire publié en 1869, a cherché à établir que ces eaux ne contiennent pas de sulfure actuellement formé, mais de l'acide sulhydrique et de la soude caustique libres. La discussion du travail très intéressant de ce savant professeur ne saurait prendre place ici ; cependant nous devons dire que ses conclusions ne semblent pas devoir être admises, en présence des objections très-sérieuses et jusqu'ici restées sans réplique, que lui a faites M. Filhol.

Pour l'hyposulfite existant dans une eau, M. Filhol a conseillé primitivement, d'accord avec Dupasquier, Boullay et Henry, de le doser en désulfurant l'eau par un sel de zinc ou de manganèse et filtrant la liqueur pour séparer le sulfure de zinc ou de manganèse qui seraient attaqués par l'iode. Le liquide filtré contient l'hyposulfite dont on détermine la quantité par un essai sulhydrométrique, en s'appuyant sur la réaction :



Mais M. Filhol a fait récemment de nouvelles recherches sur l'action désulfurante comparative des sels de zinc et de manganèse, et il a reconnu qu'on devait recourir de préférence à l'emploi des premiers qui produisent une désulfuration complète dans la plupart des cas, tandis que les sels de manganèse (formant d'après M. Gorgeu (1), du sulhydrate de sulfure de manganèse qui est soluble) ne parviennent pas à précipiter tout le soufre à l'état de sulfure insoluble. Voici d'ailleurs quelques-unes des expériences encore inédites que M. Filhol a bien voulu me communiquer.

Les opérations ont été faites dans les conditions suivantes :

Deux flacons de même capacité ont été remplis d'eau minérale, l'un d'eux a été additionné du sel de zinc ou de manganèse, et tous les deux bien bouchés ont été renversés sur

(1) *Annales de chimie et de physique*, tome XLII, page 73, 4^e série. — M. Berthelot a également observé qu'il se formait du sulhydrate de sulfure de manganèse.

leurs goulots. Au bout d'un certain temps les liquides ont été filtrés et soumis à un essai sulfhydrométrique.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

<p>EAU DE BARÈGES (Source Saint-Roch). (Filtration après 24 heures). Quant. d'iode absorbée par 1 lit. d'eau Eau minérale pure 0gr, 115 » addit. de ZnO, SO_3. 0, 005</p>	<p>EAU DE BARÈGES Source Saint-Roch. Filtration après 24 heures). Quant. d'iode absorbée par 1 lit. d'eau Eau minérale pure 0gr, 090 » addit. de MnO, SO_3. 0, 052</p>
<p>EAU DE BARÈGES (Source du Tambour). (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 090 » addit. de ZnO, SO_3. 0, 030</p>	<p>EAU DE BARÈGES Source du Tambour. (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 114 » addit. de MnO, SO_3. 0, 070</p>
<p>EAU DE BAGNÈRES-DE-LUCHON (Source du Pré, n° 1. (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 200 » addit. de ZnO, SO_3. 0, 014</p>	<p>EAU DE BAGNÈRES-DE-LUCHON (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 218 » addit. de MnO, SO_3. 0, 060</p>
<p>EAU DE CAUTERETS (La Raillère). (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 056 » addit. de ZnO, SO_3. 0, 000</p>	<p>EAU DE CAUTERETS La Raillère). (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0 r, 036 » addit. de MnO, SO_3. 0, 052</p>
<p>EAU DE CAULIETS (Cadiac). (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 220 » addit. de ZnO, SO_3. 0, 000</p>	<p>EAU DE CAULIETS (Cadiac). (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 221 » addit. de MnO, SO_3. 0, 056</p>
<p>EAU DE LABASSÈRE (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 102 » addit. de ZnO, SO_3. 0, 000</p>	<p>EAU DE LABASSÈRE (Filtration après 24 heures). Eau minérale pure 0gr, 102 » addit. de MnO, SO_3. 0, 018</p>
<p>EAU DE BONNES (Source Vieille). (Filtration après quelques heures). Eau minérale pure 0gr, 040 » addit. de ZnO, SO_3. 0, 000</p>	<p>EAU DE BONNES (Source Vieille). (Filtration après quelques heures). Eau minérale pure 0gr, 061 » addit. de MnO, SO_3. 0, 060 (Pas de précipité). (Filtration après 24 heures) Eau minérale pure 0gr, 060 » addit. de MnO, SO_3. 0, 010 Leger louche.</p>

En résumé :

1° La méthode de Dupasquier, ou *sulfhydrométrie*, qui est d'une admirable sensibilité, donne de bons résultats quand il s'agit d'analyser une eau minérale sulfureuse non altérée; elle donne exactement la quantité de soufre que contient cette eau à l'état d'acide sulfhydrique, de monosulfure ou de sulfhydrate. Mais on ne peut, à l'aide de cette méthode, déterminer les proportions relatives de ces composés s'ils existent simultanément dans le liquide soumis à l'analyse ;

2° La sulfhydrométrie est complètement en défaut lorsqu'on l'applique à l'analyse d'une eau ayant été exposée à l'air, qui est altérée, par conséquent, et qui peut contenir du polysulfure, de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfate. Il ne faut pas oublier non plus que l'iode agit non-seulement sur les sulfures, les sulfites et les hyposulfites, mais encore sur les carbonates et les silicates. Nous avons vu comment on peut neutraliser l'action de l'iode sur ces derniers sels en ajoutant du chlorure de baryum qui les précipite. Cette précaution devra donc toujours être prise si l'on a affaire à une eau sulfureuse tenant en dissolution des carbonates et des silicates alcalins ;

3° La méthode sulfhydrométrique peut être appliquée au dosage de l'hyposulfite contenu dans une eau sulfureuse ; mais pour que cette évaluation soit exacte, il faut désulfurer l'eau par un sel de zinc ou mieux par un sel soluble de cadmium (1) et non par un sel de manganèse ;

4° Pour déterminer les proportions relatives d'acide sulfhydrique, de sulfure, de sulfhydrate, contenues dans une eau minérale sulfureuse, nous avons vu que la sulfhydrométrie est incapable de fournir des renseignements précis à cet égard. Nous devons ajouter que jusqu'à présent, on ne connaît pas encore de moyen sûr de faire à ce point de vue une analyse quantitative. On ne peut, dans l'état actuel de la science, qu'apprécier qualitativement l'acide sulfhydrique et un monosulfure ou un sulfhydrate. Ainsi, une eau sulfureuse qui est minéralisée par l'acide sulfhydrique, donne un précipité de sulfure d'arsenic quand on y ajoute une solution

1 Les sels de cadmium ont l'avantage de précipiter le soufre de l'acide sulfhydrique, aussi bien que le soufre des sulfures.

d'acide arsénieux ; si elle se colore par l'action du nitroprussiate de soude, elle contient un monosulfure ou un sulfhydrate.

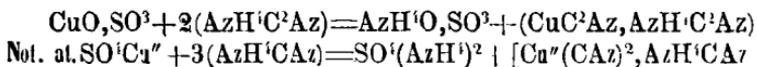
D'autres considérations fondées sur l'altérabilité de ces espèces d'eaux au contact de l'air, sur les produits auxquels elles donnent naissance dans ces conditions, le dosage des alcalis qu'elles renferment, etc... ; en un mot, tout un ensemble d'observations des plus délicates et dont la description ne peut être donnée ici, sont encore des raisons qui doivent faire admettre dans les eaux hépatiques tel ou tel principe minéralisateur. Si l'on veut avoir sur ce sujet des notions claires, précises et du plus haut intérêt, il faut consulter les mémoires de M. Filhol et ses communications à l'Académie de médecine, sur les eaux sulfureuses des Pyrénées : ce sont autant de travaux remarquables dont les chimistes tireront grand profit dans les recherches si difficiles qui ont pour but d'établir la composition d'une eau minérale hépatique.

CHAPITRE VII

CYANIMÉTRIE

A. — Titrage ou dosage de l'acide cyanhydrique dans l'acide médicinal et dans l'eau de laurier-cerise

§ 1. **Procédé de Buignet.**— Si dans une solution d'acide cyanhydrique ou d'un cyanure, on verse une solution de sulfate de cuivre en présence de l'ammoniaque, il se produit un cyanure double de cuivre et d'ammonium ($\text{CuCy}, \text{AzH}^4\text{Cy}$), qui est incolore et indécomposable par l'ammoniaque.



On voit par la 1^{re} équation, que le cyanure double contient 2 équivalents de cyanogène pour 1 équivalent de cuivre. Mais si l'on ajoute à la liqueur le plus léger excès de sulfate de cuivre, une belle coloration bleue (eau céleste) se manifeste ; on a par conséquent dans ce changement de couleur un moyen de déterminer la proportion d'acide cyanhydrique contenue dans une solution.

La liqueur normale de sulfate de cuivre se prépare de telle sorte que chaque division de la burette = 1/10 de centimètre cube corresponde à 1 milligramme d'acide cyanhydrique. On trouve facilement par le calcul la quantité de sulfate de cuivre qui doit être employée.

2 équivalents d'acide cyanhydrique = 54^{gr} correspondent à 1 équivalent de sulfate de cuivre (CuO, SO³ + 5HO) = 124^{gr},7. C^{gr},001 d'acide cyanhydrique correspondra donc à :

$$\frac{124,7 \times 0,001}{54} = 0^{\text{gr}},002309 \text{ de sulfate de cuivre.}$$

Comme il y a 10,000 divisions de la burette dans 1 litre, il faut multiplier ce poids (0^{gr},002309) par 10000, ce qui donne 23^{gr},09.

On fait par conséquent la *liqueur cyanimétrique* avec :

Sulfate de cuivre cristallisé et pur..... 23^{gr},09
Eau distillée, q. s. pour faire le volume de 1 litre de liquide.

Si c'est un acide cyanhydrique médicinal qu'on veut titrer, on en prend 1 centimètre cube, qu'on étend de 100^{cc} d'eau ; si c'est un acide très dilué, comme il existe dans l'eau de laurier-cerise, on prend 100^{cc} de cette eau qu'on introduit dans une capsule de porcelaine ou dans un verre à saturation placé sur une feuille de papier blanc, on y ajoute 10^{cc} d'ammoniaque liquide concentrée, et, à l'aide d'une burette graduée en 1/10 de c. c., on y fait couler goutte à goutte la liqueur cyanimétrique, en ayant soin d'agiter le mélange. Dès que l'addition du sulfate de cuivre détermine une coloration persistante d'un bleu violacé, on cesse de verser la liqueur normale, et on lit le nombre des divisions employées. Si l'on a dépensé 6^{cc},5 = 65 divisions, par exemple, c'est que les 100^{cc} d'eau de laurier-cerise contiennent 0^{gr},065 d'acide cyanhydrique anhydre, et 1 litre en renferme 0^{gr},65. (L'eau de laurier-cerise destinée à l'usage médical ne doit contenir que 0^{gr},50 d'acide cyanhydrique par litre.)

Le procédé de Buignet, qui est d'une exécution facile et d'une grande exactitude, doit être préféré à tout autre pour le titrage de l'eau distillée de laurier-cerise. Il ne faut ajou-

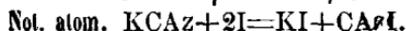
ter l'ammoniaque à cet hydrolat qu'au moment de verser la liqueur cyanométrique; car si l'on attend pour exécuter l'essai, il se forme bientôt de l'hydrobenzamide qui, en rendant le liquide opalescent, empêche d'apercevoir nettement le changement de couleur. On peut d'ailleurs éviter cet inconvénient en ajoutant 5^{cc} d'alcool à 90° cent. aux 100^{cc} d'eau de laurier-cerise qu'on veut essayer.

B. — Titrage du cyanure de potassium.

§ 2. — **Procédé de MM. Fordos et Gélis.** — Cette méthode s'applique surtout au dosage du cyanure de potassium, mais on peut la faire servir aussi au dosage de l'acide cyanhydrique. Il suffit pour cela de saturer la liqueur par une quantité de potasse suffisante pour la rendre légèrement alcaline, et de continuer l'opération comme nous allons l'exposer pour le titrage du cyanure de potassium.

Le procédé de MM. Fordos et Gélis repose sur la réaction suivante :

L'iode transforme le cyanure de potassium en iodure de potassium et en iodure de cyanogène.



4 équivalent ou 427^{gr} d'iode correspond à 1/2 équivalent de cyanure de potassium $= \frac{65,10}{2} = 32^{\text{gr}},55$. 1 centimètre cube de liqueur normale décime d'iode (préparée avec : iode 42^{gr},7 p. 1000^{cc}), correspond donc à 0^{gr},00325 de cyanure de potassium. D'après cela, il est facile d'évaluer la richesse en cyanure réel d'un cyanure de potassium du commerce. On en pèse 4 gramme qu'on dissout dans 100^{cc} d'eau distillée, on prend 10^{cc} de cette solution (=0^{gr},40 de cyanure) qu'on met dans une capsule de porcelaine blanche ou dans un ballon de verre, on étend d'eau de façon à avoir environ 250 à 300^{cc} de liquide et on y ajoute 15 à 20^{cc} d'eau gazeuse (eau de seltz). Nous expliquerons plus loin dans quel but on fait cette addition d'eau gazeuse.

L'échantillon étant ainsi préparé (1), on verse au moyen

(1) Les auteurs du procédé font dissoudre 1 gr. du cyanure à essayer, et ils opèrent sur la moitié de cette dissolution.

d'une burette la liqueur normale d'iode en agitant sans cesse, jusqu'à ce que le mélange prenne la couleur caractéristique de l'iodure de potassium ioduré, ce qui indique la fin de l'opération. La richesse du cyanure est proportionnelle à la quantité de liqueur normale d'iode dépensée. Supposons qu'on en ait versé 28^{cc}, cela indiquera que les 0^{gr},40 de cyanure de potassium soumis à l'essai contiennent $28 \times 0^{\text{gr}},00325 = 0^{\text{gr}},091$ de cyanure de potassium pur. Le cyanure essayé est donc riche à 91 %.

Dans un pareil essai, on ne peut pas se servir d'empois d'amidon qui conduirait à des résultats inexacts, parce qu'il peut être coloré par l'iodure de cyanogène. On doit donc avoir soin de s'arrêter aussitôt qu'apparaît la teinte jaune de l'iode dans la liqueur.

MM. Fordos et Gélis préparent la liqueur normale d'iode en dissolvant 40^{gr} de ce métalloïde dans 1 litre d'alcool à 85° cent. L'opération se fait comme ci-dessus; mais il est évident que, cette liqueur étant beaucoup plus forte que la précédente, la quantité de cyanure réel doit être calculée d'après la proportion d'iode qu'elle contient, se rappelant d'ailleurs que 254 parties d'iode correspondent à 65,40 parties de cyanure potassique.

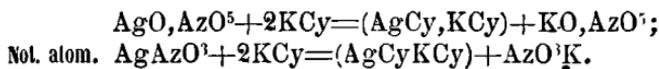
Si l'on n'est pas sûr de la pureté de l'iode qu'on a employé à la préparation de la liqueur normale, il devient indispensable de titrer celle-ci au moyen de l'hyposulfite de soude pur. Pour cela, on voit combien 1^{gr} de ce sel en absorbe de divisions: le volume employé contient exactement 0^{gr},51 d'iode.

Voyons maintenant quelle est l'utilité de l'eau gazeuse dans l'essai du cyanure de potassium par ce procédé. Le cyanure de potassium du commerce contient souvent des alcalis et des carbonates alcalins, qui nuiraient certainement à l'exactitude du résultat, parce que ces composés absorbent de l'iode. L'addition d'eau de seltz a donc pour effet, par l'acide carbonique qu'elle contient, de transformer les alcalis caustiques et leurs carbonates en bicarbonates sur lesquels l'iode n'a pas d'action décomposante (du moins immédiatement).

Il peut arriver aussi que le cyanure de potassium contienne un peu de sulfure; dans ce cas, le résultat serait

encore erroné, puis-que les sulfures absorbent de l'iode. On fera une première expérience, et si la solution de cyanure de potassium, colorée par les quelques gouttes de liqueur d'iode ajoutées en excès, se trouble un peu au lieu de rester transparente, ce sera un indice de la présence d'un sulfure alcalin; il faudra alors s'en débarrasser avant de soumettre l'échantillon à l'action de l'iode. Dans ce but, on ajoutera un peu de sulfate de zinc à la solution de cyanure de potassium, tout le soufre se précipitera à l'état de sulfure de zinc. Si le sulfate de zinc est en excès, il se formera en même temps un peu de cyanure de zinc; mais cela ne présente aucun inconvénient, car le cyanure de zinc est soluble. On filtrera la liqueur et on fera un nouvel essai qui, cette fois, présentera toutes les garanties possibles d'exactitude.

§ 3. **Procédé de Liebig modifié.** — Le cyanure de potassium en réagissant sur l'azotate d'argent dans de certaines proportions, forme avec ce sel un cyanure double soluble comme l'indiquent les équations :



Mais vient-on à ajouter un excès de solution argentique, la liqueur se trouble par la formation de cyanure d'argent qui se précipite, ne trouvant plus assez de cyanure de potassium pour former un sel double soluble. On peut utiliser cette réaction pour le dosage du cyanure de potassium, comme l'a indiqué Liebig. Voici comment il convient d'opérer, si l'on veut appliquer ce procédé.

On fait d'abord une liqueur normale argentique telle que chaque centimètre cube corresponde à 1 centigramme de cyanure de potassium. L'équation qui exprime la réaction montre que, pour un atome d'argent qui entre en dissolution, il faut deux molécules de cyanogène ou, ce qui est la même chose, que pour 1 équivalent d'azotate d'argent = 170, il faut 2 équivalents de cyanure de potassium = 130,20. Un centimètre cube de la liqueur argentique devra donc contenir une quantité d'azotate d'argent égale à :

$$\frac{0,01 \times 170}{130,20} = 0^{\text{sr}},013056$$

et pour préparer 1 litre de liqueur normale on prendra :

Azotate d'argent cristallisé et pur 13gr,056
Eau distillée, q. s. pour faire le volume total de 1000^{cc}

Pour exécuter l'essai d'un cyanure, on en pèse 1 gramme et on le dissout dans 100^{cc} d'eau distillée. Au moyen d'une pipette, on prélève 10^{cc} de cette solution qu'on place dans un verre à expérience, on y ajoute quelques gouttes d'une solution de sel marin (1), et l'on y verse goutte à goutte la liqueur argentique, introduite dans une burette graduée; on agite continuellement avec une baguette de verre, et l'on continue les affusions de liqueur normale jusqu'à ce qu'on observe un trouble sensible et persistant. La dépense de liqueur argentique indique en centièmes la richesse du cyanure de potassium. Chaque centimètre cube correspondant à un centigramme, chaque division correspond à un milligramme; si donc il a fallu employer 7^{cc},6 = 76 divisions, c'est que le sel à essayer contient 76 % de KCy réel.

L'essai peut encore s'effectuer de la manière suivante :

Prenons la 1/100 partie des équivalents qui entrent en jeu, nous aurons pour l'azotate d'argent 1^{sr}70, que nous ferons dissoudre dans 100^{cc} d'eau distillée.

Azotate d'argent. 1gr,70
Eau distillée. 100^{cc}

De même, nous ferons une dissolution du cyanure de potassium à essayer avec :

Cyanure de potassium à essayer. 1gr,392
Eau distillée. 100^{cc}

(1) L'addition du sel marin a pour but d'indiquer d'une façon plus nette la fin de l'opération, par la formation de chlorure d'argent.

On mettra dans un verre à pied 10^{cc} de cette solution avec quelques gouttes d'une solution de chlorure de sodium, puis on y versera la liqueur argentique. Le nombre de divisions dépensées indiquera la richesse en centièmes; s'il faut, par exemple, 8^{cc} = 80 divisions, le cyanure contient 80 % de KCy.

Ce mode de dosage s'applique également à l'acide cyanhydrique, le cyanure double de potassium et d'argent n'étant pas décomposé par un excès d'alcali. Dans le cas de l'acide cyanhydrique, on commence donc par saturer l'acide par une quantité suffisante de potasse caustique, et l'on opère ensuite comme nous venons de le dire. La présence dans la liqueur, de l'acide formique ou de l'acide chlorhydrique, ne modifie en rien les résultats.

CHAPITRE VIII

ACIDIMÉTRIE

Bien que l'*acidimétrie* comprenne l'ensemble des procédés que l'on emploie pour le dosage volumétrique de tous les acides, nous ne décrirons, sous ce titre, que les moyens les plus généraux appliqués à l'évaluation de la richesse des acides du commerce, ou à la mesure de l'acidité d'une liqueur. Certains acides, soit libres, soit combinés, se dosant ordinairement par des méthodes tout à fait particulières, nous avons jugé à propos d'en faire l'objet de chapitres distincts, qui suivront celui-ci.

§ 1. **Procédé ordinaire.** — L'acidimétrie est l'opération inverse de l'alcalimétrie et elle s'exécute de la même manière; seulement, on remplace la *liqueur normale acide* par une *liqueur normale alcaline*. (Voir *alcalimétrie*, 3^e partie, chapitre 43.)

On peut prendre pour liqueur normale alcaline, une solution de soude caustique, de potasse caustique, de saccharate de chaux, ou de carbonate de soude desséché.

C'est le plus souvent une solution de soude ou de potasse qu'on emploie. Elle doit être telle, que 1000^{cc} contiennent exactement 1 équivalent en grammes ($H=1$), de l'alcali. La vérification du titre de cette liqueur exige qu'on ait une dissolution acide d'une valeur chimique connue: l'acide sulfurique et l'acide oxalique sont souvent usités à cet effet.

La *liqueur sulfurique normale* se prépare en mélangeant dans un ballon 60^{sr} d'acide sulfurique concentré avec 1020^{cc} d'eau. On laisse refroidir et on prend 20^{cc} de cette solution qu'on précipite par le chlorure de baryum: le sulfate de baryte est recueilli, lavé et calciné, et son poids fait connaître la force chimique de la liqueur, qu'on étend d'eau de façon que 1000^{cc} renferment exactement 40^{sr} d'acide sulfurique anhydre (SO^2).

L'*acide oxalique normal* s'obtient en dissolvant 63^{sr} d'acide oxalique parfaitement pur et sec dans q. s. d'eau distillée pour avoir 1 litre de liqueur. (*Voir alcalimétrie, Procédé de M. Mohr.*)

Pour préparer maintenant la *liqueur normale de soude caustique*, on fait d'abord une solution de cet alcali, ayant une densité de 1,05 environ (1). Il est convenable d'éliminer l'acide carbonique que contient presque toujours l'alcali et qui gênerait dans les expériences. A cet effet, on ajoute un peu de lait de chaux à la dissolution et on la chauffe jusqu'à l'ébullition. On l'introduit ensuite dans un flacon où on la laisse déposer. On décante le liquide clair; on en remplit une burette divisée en 1/10 de c. c., et, après avoir placé dans une capsule 20^{cc} de liqueur normale sulfurique ou oxalique rougie avec quelques gouttes de tournesol, on fait couler la liqueur alcaline, en ayant le soin d'agiter, jusqu'à ce que le mélange devienne à peine bleu. On note le volume dépensé, qui doit être moindre que 20^{cc}. Il faut alors étendre la solution alcaline de manière que les liqueurs se saturent volume à volume. Supposons, par exemple, que

(1) Cette densité correspond à 36 p. 100 de soude. — La liqueur normale de potasse caustique se prépare comme celle de soude. Les liqueurs alcalines attaquent à la longue le verre des burettes. La soude agit plus fortement que la potasse. Aussi, plusieurs chimistes préfèrent-ils employer la potasse.

pour 20^{cc} d'acide normal il ait fallu 48^{cc} de soude, il faut ajouter 2^{cc} d'eau à ces 48^{cc}, et à 1000^{cc} il faudra en ajouter 111^{cc},4.

La liqueur alcaline ainsi titrée (1) est conservée dans un flacon fermé avec un bouchon traversé par un tube rempli de chaux sodée.

On pourrait se servir, comme liqueur normale alcaline, d'une dissolution de carbonate de soude faite avec :

Carbonate de soude pur et anhydre, (NaO,CO²), 1 éq^t = 53^{sr}
Eau distillée, q. s. pour faire le volume total de 1 litre.

Mais, quand on opère la saturation avec cette liqueur, le dégagement d'acide carbonique rend difficile à saisir l'instant où la réaction est terminée. Il vaut mieux, dans ce cas, opérer par la méthode indirecte. On laisse couler, en jet continu dans l'acide, la dissolution alcaline, tant qu'il y a effervescence; on chauffe pour chasser l'acide carbonique, on ajoute de nouveau de la solution alcaline, jusqu'à ce que la couleur soit franchement bleue. Alors on ramène la couleur rouge en faisant tomber goutte à goutte la liqueur équivalente d'acide sulfurique ou d'acide oxalique. La différence entre les quantités des 2 solutions versées successivement fait connaître la force chimique de la liqueur alcaline.

Le titre de la liqueur normale alcaline une fois vérifié, il est facile d'évaluer la richesse d'un acide. Pour faire l'essai, on prend un poids de cet acide, égal à son équivalent (en grammes, H=1) et on y ajoute assez d'eau pour faire le volume total d'un litre. Il est bien entendu que si l'on veut avoir l'acide anhydre ou l'acide monohydraté, il faut prendre les équivalents correspondants.

Supposons qu'on veuille mesurer la quantité réelle d'acide chlorhydrique contenue dans un acide du commerce, on pèsera 36^{sr},50 = 1 équivalent de cet acide supposé pur et on l'étendra d'eau, de manière à avoir 1 litre de liquide. On introduira 100^{cc} de cette solution dans une capsule de porcelaine, on y ajoutera quelques gouttes de teinture de tournesol, et,

(1) 1000^{cc} de cette liqueur renferment exactement un équivalent de soude.

à l'aide d'une burette divisée en $\frac{1}{10}$ de c. c., on versera la liqueur normale alcaline jusqu'à ce que la couleur vire au bleu. De la quantité de liqueur employée, on déduira immédiatement la richesse en centièmes de l'acide. Si, par exemple, il a fallu 32^{cc} pour effectuer la saturation, on en conclura que l'acide chlorhydrique examiné contient 32% d'acide pur (HCl).

Il est évident qu'il n'est pas nécessaire de prendre un équivalent entier de l'acide (1); on pourra prendre $\frac{1}{10}$ d'équivalent, par exemple, qu'on étendra d'un peu d'eau et qu'on saturera par la soude normale, ou bien, on fera avec ce $\frac{1}{10}$ d'équivalent un volume de 100^{cc} de liquide, et l'on opérera sur 10^{cc} seulement. Dans ce dernier cas, la richesse de l'acide sera donnée, en centièmes, par le nombre de $\frac{1}{10}$ de cent. cubes de soude normale consommés.

Lorsque l'acide est très-étendu, il est préférable d'opérer directement sur cette solution. Ainsi, supposons qu'on veuille déterminer la quantité d'acide azotique (AzO^5), qui existe dans un acide azotique très-dilué : Au lieu de peser 1 équivalent ou $\frac{1}{10}$ d'équivalent de cet acide (qu'on étend ensuite de façon à avoir 1000^{cc} de liquide, dans le premier cas, et 100^{cc} dans le second cas), on prend 100^{cc} de cet acide, tel qu'il est, on y ajoute du tournesol et l'on sature par la liqueur normale de soude. Admettons qu'on ait dépensé 12^{cc} de soude normale. Comme 100^{cc} de cette liqueur alcaline saturent $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'un acide quelconque, on aura la quantité d'acide azotique que renferment les 100^{cc} d'acide azotique faible, mis en expérience, par la proportion suivante :

$$\frac{100}{5,4} \Rightarrow \frac{12}{x}, \text{ d'où } x = 0^{\text{gr}},648.$$

100^{cc} de cet acide étendu contenant $0^{\text{gr}},648$ d'acide azotique (AzO^5), 1 litre en contiendra $6^{\text{gr}},48$.

Si l'on opérât sur 10^{cc} seulement, on ne consommerait que $1^{\text{cc}},2$ de soude normale, et l'on poserait :

(1) J'indique cette quantité pour la facilité et l'exactitude de la pesée.

$$\frac{10}{0,54} = \frac{1,2}{x} \text{ d'où } x = 0^{\text{sr}},0648$$

40^{cc} contenant 0^{sr},0648 d'acide (AzO^v), 1 litre en contiendra 100 fois plus, c'est-à-dire 6^{sr},48.

On peut, de la même manière, mesurer la proportion d'acide qui existe dans une liqueur quelconque, si tant est qu'on connaisse l'acide qu'elle renferme.

C'est ainsi qu'on peut évaluer la quantité d'acide qui se trouve dans certains fruits, tels que les raisins, les oranges, les citrons, les groseilles, les pommes, etc., dans le vin, dans les pulpes de betteraves, dans le suc gastrique, dans les urines, etc. Quand on connaît la nature de l'acide, un calcul très-simple permet d'en apprécier la proportion. Mais, comme dans la plupart de ces substances, l'acidité est due à deux ou plusieurs acides mélangés, on ne fait, le plus souvent, que des essais comparatifs, ou bien on évalue l'acidité en une quantité équivalente d'acide sulfurique. Pour le vin, il est convenable de rapporter cette acidité à l'acide tartrique. Les vins rouges, à cause de leur matière colorante, exigent un procédé particulier, que nous donnons au § 3 de ce chapitre.

Pour tous ces essais, au lieu de préparer une *liqueur normale alcaline*, on peut faire usage d'une solution alcaline de *concentration quelconque*, dont on établit la valeur en la laissant agir sur un volume déterminé de liqueur acide normale. Pour avoir le résultat de l'analyse, il faut alors effectuer un petit calcul, une simple règle de trois.

Supposons que 45^{cc},5 de la solution alcaline correspondent à 40^{cc} de liqueur sulfurique normale, et cherchons, au moyen de cette solution alcaline, la quantité d'acide acétique, que renferme un vinaigre. Nous prendrons 40^{sr} ou 40^{cc} de ce vinaigre (la densité du vinaigre étant à peu près égale à celle de l'eau), que nous saturerons par la lessive alcaline. Il faudra verser, par exemple, 44^{cc},4. Pour avoir le titre du vinaigre, nous ferons le raisonnement suivant :

45^{cc},5 de solution alcaline correspondent à 40^{cc} d'acide sulfurique normal, c'est-à-dire à 4/100 d'équivalent d'acide SO^v = 0^{sr},40. Ces 45^{cc},5 de solution alcaline neutralisent

également 1/100 d'équivalent d'acide acétique monohydraté, soit 0^{sr},60 ; nous aurons donc la quantité d'acide acétique par la proportion :

$$\frac{15,5}{0,60} = \frac{11,4}{x}, \text{ d'où } x = 0^{\text{sr}},4412$$

Et la richesse en centièmes sera donnée par :

$$\frac{10}{0,4412} = \frac{100}{x}, \text{ d'où } x = 4^{\text{sr}},412.$$

Dans les essais acidimétriques, il est une précaution à prendre, que nous devons signaler, et qu'il convient de mettre en pratique pour avoir plus d'exactitude. Dans une capsule de même capacité que celle où se trouve la solution acide à analyser, on introduit un volume d'eau distillée, un peu supérieur à celui de cette solution et on y ajoute une quantité de teinture de tournesol, égale à celle qu'on a versée dans le liquide acide. La liqueur bleue ainsi préparée servira de terme de comparaison, et l'on devra continuer les affusions de liqueur normale dans la solution acide, jusqu'à ce qu'elle ait acquis exactement la coloration bleue du liquide contenu dans l'autre capsule.

2. *Procédé de M. Violette.* — M. Violette a fait connaître le procédé suivant pour l'essai de tous les acides du commerce.

Si l'on fait une solution d'acide sulfurique (SO³,HO) au $\frac{1}{10}$ avec SO³,HO 10 grammes, eau distillée, q. s. pour faire le volume de 100^{cc}, et qu'on prenne 10^{cc} de cette solution, qui représentent par conséquent 1 gramme d'acide SO³HO, il faudra un certain volume V d'une solution alcaline pour neutraliser ces 10^{cc}.

Maintenant si l'on fait une solution, également au 1/10, d'un autre acide et qu'on en prenne 10^{cc}, il faudra un nouveau volume *v* de la solution alcaline pour neutraliser l'acide contenu dans ces 10^{cc}. En représentant par *E* l'équivalent de cet acide, son titre *T* sera exprimé par la formule :

$$T = 100 \times \frac{E}{49} \times \frac{v}{V}$$

Voyons comment M. Violette a établi cette formule et faisons-en l'application.

Supposons qu'il s'agisse de titrer un acide acétique.

Nous chercherons d'abord combien il faut de centimètres cubes d'une solution de soude caustique pour saturer 10^{cc} d'acide sulfurique monohydraté au 1/10 = 1^{er} de SO₃,HO : on trouvera le volume V qui sera, par exemple, de 32^{cc}.

D'un autre côté, on étend l'acide acétique à essayer d'une quantité suffisante d'eau distillée pour le réduire au 1/10. Pour cela, on en pèse 10^{gr} dans un petit ballon jaugé ou dans une éprouvette graduée, et on y ajoute assez d'eau distillée pour faire le volume de 100^{cc}. On prélève 10^{cc} de cette solution, qu'on introduit dans une capsule et, après addition de tournesol, on verse la solution alcaline jusqu'à neutralisation. Le nombre de centimètres cubes dépensés, 25^{cc} par exemple, exprime le volume que nous représentons par *v*. Quel est le titre de l'acide acétique? — La quantité d'acide acétique pur, équivalente à 1 gramme d'acide SO₃,HO est égale à $\frac{60}{49} = 1^{\text{er}},2245$, et pour saturer ce poids de C²H⁴O², il faudrait, comme pour 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté, 32^{cc} de solution alcaline. Mais nous venons de voir qu'il n'en a fallu que 25^{cc}; nous pouvons donc poser :

Pour 32 ^{cc} de solution alcaline dépensés, on a	1 ^{er},2245} de C ² H ⁴ O ²
» 1 ^{cc} » » » »	$\frac{1,2245}{32}$
» 25 ^{cc} » » » »	$1,2245 \times \frac{25}{32}$

Ainsi, les 10^{cc} d'acide acétique étendu (au 1/10) contiennent un poids d'acide C²H⁴O², qui est égal à

$$1^{\text{er}}2245 \times \frac{25}{32} \text{ c'est-à-dire, égal à } \frac{E}{49} \times \frac{v}{V}$$

Comme ceci est la quantité d'acide acétique réel, que

renferme 1^{er} de l'acide acétique soumis à l'essai, il faut multiplier par 100 pour avoir sa richesse sur 100 parties, la formule devient alors :

$$T = 100 \times \frac{E}{49} \times \frac{v}{V}$$

Et en remplaçant les lettres par leurs valeurs :

$$T = 122,45 \times \frac{25}{32} = 95,66$$

L'acide acétique mis en expérience contient donc 95^{er},66 p. 100, d'acide acétique (C³H⁴O²).

On conçoit que ce mode de dosage et la formule puissent s'appliquer au titrage de tous les acides du commerce ; il suffit de remplacer dans la formule, E par l'équivalent de l'acide : ce sera 63 pour l'acide AzO⁵,HO ; 36,5 pour HCl ; 63 pour C-O³,3HO, etc.

Pour effectuer la saturation, M. Violette emploie le saccharate de chaux (1) ; mais on comprend qu'on puisse remplacer ce sel par un alcali potasse ou soude : cela n'a pas d'importance.

Dans les essais acidimétriques, tels que nous venons de les exposer, on suppose que les acides à titrer ne contiennent aucun élément acide étranger. Les résultats obtenus n'ont de valeur qu'autant qu'il en est ainsi ; car si l'on avait affaire, par exemple, à un acide acétique mélangé d'acide sulfurique, il est évident que le degré acidimétrique obtenu serait erroné. On doit, par conséquent, s'assurer avant tout de la pureté de l'acide que l'on veut essayer.

§ 3. Détermination de l'acidité totale du vin. — L'acidité des vins est due à la présence du bitartrate de potasse et

(1) Pour préparer le sucrate de chaux, on fait digérer à froid 50 grammes de chaux éteinte bien caustique et en poudre, dans une dissolution de 100 gr. de sucre dans 1 litre d'eau. On laisse en contact pendant quelques heures, et on filtre la liqueur qui doit être conservée dans des flacons bien bouchés.

d'un certain nombre d'acides libres. Parmi ceux-ci, les uns sont propres au raisin (acides tartrique, glycotartrique, citrique, malique, pectique, tannique, etc.), les autres sont produits par la fermentation (acides acétique, butyrique, carbonique, lactique, succinique, vélérianique, etc.). Tous ces acides, même à doses très-faibles, ont une influence marquée sur la saveur des vins, et ils contribuent à la formation des aldéhydes et des éthers œnanthiques et autres qui, d'après M. Berthelot, constituent le *bouquet des vins* (1). Mais plus les vins sont riches en acides, moins ils sont alcooliques.

On mesure exactement l'acidité des vins par un *essai acidimétrique*; toutefois, la matière colorante des vins rouges rend impossible à saisir le changement de couleur de la teinture de tournesol. On peut, il est vrai, remplacer la teinture par du papier de tournesol, mais il vaut encore mieux recourir au moyen indiqué par M. Pasteur, pour opérer la saturation des acides du vin : on prend 10^{cc} du vin qu'on place dans une petite capsule de porcelaine et on y fait couler, goutte à goutte, de l'eau de chaux titrée, introduite dans une burette décime. « Le véritable terme de l'essai, celui qui correspond au premier excès de chaux, est accusé invariablement, quel que soit le vin, par un trouble floconneux qui se rassemble très-vite en flocons de couleur foncée, nageant dans toute la liqueur. »

En rapportant l'acidité des vins à une quantité équivalente d'acide sulfurique, M. Maumene a trouvé qu'elle est représentée par un minimum de 1^{er},38 et par un maximum de 8^{es},11 d'acide sulfurique par litre de vin.

1) La proportion de ces éthers serait de 1 30000 à 1 170 0 au plus. Ce sont des éthers acides accompagnés de quelques aldéhydes particuliers, que M. Berthelot a pu isoler en agitant à froid le vin avec de l'éther et en opérant à l'abri de l'air; l'évaporation de la liqueur étherée, faite à la température ordinaire et dans un courant d'acide carbonique, a laissé un résidu possédant l'odeur vineuse et celle du bouquet du vin ainsi traité.

CHAPITRE IX

ACÉTIMÉTRIE

§ 1. **Procédé de M. Violette.** — L'*acétimétrie* n'est autre chose que l'acidimétrie appliquée à la recherche du titre d'un vinaigre, autrement dit, à la détermination de sa teneur en acide acétique réel. Nous venons de voir comment on peut titrer un acide acétique par le procédé de M. Violette : s'il s'agit d'un vinaigre, l'essai se fait de la même façon. Mais il est inutile de réduire ce vinaigre au 1/10 avec l'eau distillée, comme on le pratique pour un acide acétique ; car, le vinaigre ne se vendant pas au poids, mais bien au volume, il est préférable de rapporter l'essai au volume, ce qu'on obtient en agissant sur 40^{cc} du vinaigre tel qu'il est. Il faut alors modifier la formule, de manière à avoir la quantité d'acide acétique pur, contenue dans 100^{cc}, et partant dans 1 hectolitre de vinaigre.

La formule devient :

$$T = 12,243 \times \frac{V}{V'}$$

Ainsi, si les 10^{cc} de liqueur sulfurique 1- SO_4HO exigent 32^{cc} de solution alcaline et si 10^{cc} d'un vinaigre n'en réclament que 14^{cc} pour se saturer, on aura :

$$T = 12,243 \times \frac{14}{32} = 5,357$$

400^{cc} de ce vinaigre renfermant 5^{gr},357 d'acide acétique cristallisable ($\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$), 1 hectolitre en contiendra 5^l,357.

La richesse acétique d'un vinaigre peut aussi être évaluée par un essai acidimétrique ordinaire.

§ 2. **Procédé de M. Mohr.** — M. Mohr emploie le carbonate de baryte pur et en excès, sur lequel il fait agir un volume

déterminé du vinaigre à titrer. Lorsque toute effervescence a cessé, il recueille le carbonate de baryte qui n'a pas été attaqué, et, après l'avoir soigneusement lavé à l'eau distillée, il le dissout dans de l'acide azotique titré en excès, et cet excès est ensuite mesuré au moyen d'une solution alcaline titrée. (Voir le dosage de l'acide carbonique, procédé de M. Mohr, chap. 28, § 2.) De la quantité de carbonate de baryte attaquée par le vinaigre, il est facile de déduire la proportion d'acide acétique réel que contient ce liquide. Ce procédé est exact, mais il a l'inconvénient d'être un peu long.

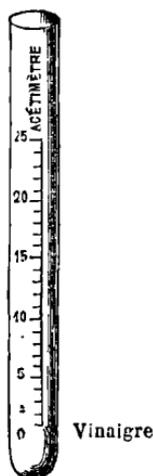
§ 3. **Procédé de Réveil.** — Réveil a donné un moyen d'essai volumétrique très-simple et très-rapide, consistant à saturer le vinaigre par une liqueur alcaline titrée, en présence du tournesol comme témoin.

On prépare la solution alcaline (*liqueur acétimétrique*) avec les éléments ci-après :

Borate de soude pur.	45gr
Soude caustique pure.	11gr
Eau distillée.	1000gr

On colore la liqueur avec du tournesol et on la filtre. En employant ces quantités de produits purs, la liqueur se trouve titrée de telle sorte que 4^{cc} d'acide sulfurique au 1/10 (liqueur alcalimétrique de Gay-Lussac) en neutralisent exactement 20^{cc}. Il faut, dans tous les cas, s'en assurer et établir rigoureusement le titre indiqué.

L'essai se pratique dans un tube gradué nommé *Acétimètre* (fig. 7). Ce tube porte à la partie inférieure un 1^{er} trait marqué O, à côté duquel est gravé le mot *vinaigre*, pour indiquer la quantité de vinaigre que l'on doit employer; l'espace qu'il occupe ainsi est de 4^{cc}. Au-dessus du zéro, sont gravés 25 degrés qui servent à apprécier la richesse du vinaigre, l'instrument étant gradué de telle sorte que chaque degré donne immédiatement, en centièmes, la quantité d'acide acétique monohydraté qu'il renferme. L'acétimètre est accompagné d'une pipette jaugeant 4^{cc}. On prend avec



la pipette 4^{cc} du vinaigre à essayer, qu'on laisse couler dans l'acétimètre; le liquide doit affleurer exactement le zéro. On verse alors par petites portions la liqueur acétimétrique, en agitant après chaque affusion. Le mélange prend d'abord une couleur rouge, en raison de l'excès d'acide acétique, mais peu à peu il se fonce à mesure qu'on ajoute de nouvelles quantités de liqueur acétimétrique, et enfin, il devient bleu violacé. L'opération est terminée; il ne reste plus qu'à lire sur l'acétimètre le degré auquel arrive le niveau du liquide: si c'est 6, 8, c'est que le vinaigre renferme 6^{gr},8 pour 100 ou 68^{gr}, par litre, d'acide acétique pur.

Fig. 7.

Quand on veut, avec cet instrument, évaluer la richesse d'un acide acétique concentré, il faut étendre cet acide de 4 à 5 fois son volume d'eau et multiplier ensuite le résultat par 5 ou par 6; car l'acétimètre ne portant que 25 degrés, si l'acide à essayer contient plus de 25^{gr} pour 100 d'acide réel, on voit qu'il est indispensable de l'étendre d'eau, de telle sorte que son titre se trouve abaissé au moins à 25 pour 100.

NOTA. En moyenne, les vinaigres d'Orléans ne titrent que 7,50 p. 100. Si donc, dans l'essai d'un vinaigre, on trouve un chiffre plus élevé, il y aura grande probabilité que le vinaigre a été additionné d'acide pyroligneux ou de tout autre acide. D'ailleurs, l'essai complet d'un vinaigre, indépendamment de l'analyse acétimétrique, exige toujours le dosage des matières fixes qu'il contient, leur examen, la recherche des acides minéraux, etc., opérations dans lesquelles le cadre que nous nous sommes tracé ne nous permet pas d'entrer. Nous présenterons pourtant encore une observation à propos du pèse-vinaigre, qui porte aussi le nom d'acétimètre. Cet instrument ne saurait fournir d'indications exactes sur la valeur acide d'un vinaigre; en effet, ce liquide peut varier de densité, selon qu'il provient d'un vin plus ou moins riche en matières extractives, salines, etc. Il arrive

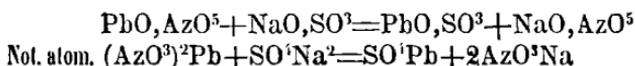
aussi, que le vinaigre a été additionné frauduleusement d'acide sulfurique, de sel marin, etc. On conçoit que toutes ces substances influent sur sa densité, et que dès lors, l'emploi du pèse-vinaigre, loin de fournir des renseignements exacts sur la valeur du produit, peut, au contraire, induire en erreur, et faire considérer comme de bonne qualité un vinaigre qui aurait été habilement frelaté.

CHAPITRE X

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES SULFATES SOLUBLES

On peut doser l'acide sulfurique libre ou combiné avec les bases (sulfates solubles), en le précipitant par une solution titrée de chlorure de baryum. Mais ce moyen exige une grande habileté de la part de l'opérateur, car il est très-difficile de saisir exactement le terme de la précipitation. Le procédé suivant, qu'on doit à Levöl, est d'une exécution plus facile et plus rapide; malheureusement, il n'est applicable que dans un nombre de cas assez restreint.

§ 1. **Procédé de Levöl.** — Si, dans une liqueur tenant en dissolution un sulfate soluble et de l'iodure de potassium, on verse une dissolution d'azotate de plomb, il se formera du sulfate de plomb, qui se déposera rapidement, et ce ne sera qu'après que tout le sulfate soluble aura été précipité par le sel de plomb, que la couleur jaune de l'iodure de plomb apparaîtra, d'une manière persistante, au sein du mélange. La formation de ce dernier composé permettra donc de saisir la fin de l'opération.



D'après cette équation, nous voyons que 40 gr. d'acide

SO^3 correspondent à 465^{gr},5 d'azotate de plomb, 4 gr. de SO^3 sera donc représenté par une quantité de PbO, AzO^5 égale à $\frac{165,5}{40} = 4^{gr},13$, et 4 centigramme de SO^3 par 0^{gr},0413 de PbO, AzO^5 .

On fait une liqueur normale avec :

Azotate de plomb pur 41^{gr},30.
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur.

Chaque centimètre cube de cette liqueur correspond à un centigramme d'acide sulfurique anhydre SO^3 .

Lorsque la liqueur à analyser est acide, on la sature par de la magnésie blanche, qu'on ajoute en excès, et on filtre. Le liquide est introduit dans une capsule de porcelaine blanche, et additionné de quelques gouttes seulement d'une solution d'iodure de potassium au 1/10 (1) ; on verse alors au moyen d'une burette graduée en 1/10 de c.c., la liqueur normale d'azotate de plomb. L'iodure de plomb jaune se montre d'abord, mais il disparaît par l'agitation ; on ne s'arrête que lorsque le mélange a pris une coloration jaune faible, persistant malgré l'agitation qu'on a soin d'entretenir pendant toute la durée de l'opération. On lit sur la burette ; la dépense de liqueur normale fait connaître immédiatement la quantité d'acide sulfurique existant dans la solution. Si l'on a employé, par exemple 15^{cc}, c'est qu'il y avait 15 centigrammes d'acide sulfurique anhydre (SO^3).

Nous avons déjà dit que ce procédé n'est pas d'une application générale ; la solution ne doit contenir ni chlorures, ni tartrates, ni phosphates, ni autres substances pouvant être précipitées comme l'acide sulfurique. La présence des sels ammoniacaux nuit également à l'opération ; il est donc indispensable d'éliminer tous ces composés, avant de verser la liqueur normale d'azotate de plomb.

§ 2. Dosage de l'acide sulfurique dans les eaux. — M. Auguste Houzeau vient de publier un procédé de dosage volu-

(1) Si l'on mettait trop d'iodure de potassium, l'iodure de plomb persistant se formerait avant la précipitation complète de l'acide sulfurique ; et le dosage serait inexact.

métrique de l'acide sulfurique contenu dans les eaux, au moyen du chlorure de baryum. Nous donnons ici ce procédé à titre de renseignement. Il repose sur :

1° L'emploi du compte-gouttes à la place de la burette graduée ;

2° L'évaluation du temps dans l'accomplissement de la réaction chimique ;

3° La substitution d'un équivalent empirique à l'équivalent théorique, dans le rapport entre le corps précipité et le précipitant.

Voici textuellement le mode opératoire indiqué par l'auteur :

« Un centilitre d'eau est versé dans un tube à essai (longueur, 120 millimètres ; diamètre, 18 millimètres) et additionné d'une goutte d'acide acétique. On verse ensuite, à l'aide d'un compte-gouttes à bec graissé (débitant 25 gouttes pour un centimètre cube), 2, 4, 6, 8 ou 10 gouttes d'une solution titrée de chlorure de baryum, contenant par litre 30^{gr}5 de BaCl₂.HO. Au bout de trois minutes d'attente, s'il s'est formé un trouble, on verse le liquide sur un filtre de papier simple ou double, mouillé et égoutté, d'une capacité de 12 centimètres cubes environ. Le liquide filtré, qui doit toujours être d'une limpidité parfaite si le papier est de bonne qualité, est reçu dans un tube à essai semblable au précédent. On y verse à nouveau une ou plusieurs gouttes de la solution barytique, et, au bout de trois minutes, s'il s'est manifesté un trouble, on jette la liqueur sur le même filtre non lavé. On continue l'addition du réactif et la filtration, jusqu'à ce que la ou les dernières gouttes de chlorure de baryum ne déterminent plus aucun trouble dans le liquide pendant une attente de trois minutes.

« L'avantage du compte-gouttes, c'est de permettre de faire deux ou trois dosages sur divers échantillons d'eau, avec un seul instrument de mesure. On peut aussi faire deux dosages de sulfate en moins de trente minutes.

« Un exemple fera mieux comprendre la marche de l'opération :

Eau de puits employée, 10^{cc} + 1 goutte d'acide acétique.

	Chlorure barytique employé	
Première addition	16 gouttes	(trouble abondant)
Deuxième —	2 —	(trouble notable)
Troisième —	1 —	(trouble faible)
Quatrième —	1 —	(trouble plus faible)
Cinquième —	1 —	(aucun louche au bout de 3 minutes)
<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>		
Total des gouttes mises .	21	—
Total des gouttes utilisées	20	—
A déduire la moitié de la goutte de la 4 ^e addition	0,5	—
<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>		
D'où, total des gouttes uti- lisées réellement . . .	19,5	—

« Or, une goutte = 0^{milligr}485 de SO³ (valeur déterminée ex-
« périmementalement), d'où 19,5 × 0,485 = 9^{milligr}46 de SO³,
« d'où un litre d'eau renferme 0^{gr}946 d'acide sulfurique.

« D'après six expériences comparatives, le dosage obtenu
« par cette méthode est à peine en erreur sur le chiffre des
« millièmes.

« Cette méthode, dans laquelle on fait intervenir la notion
« du temps dans l'accomplissement de la réaction chimique
« et celle d'un équivalent empirique, peut être appropriée
« au dosage de la chaux et d'autres oxydes métalliques ».

NOTA. — Nous ferons remarquer que ce procédé se rap-
proche beaucoup de celui de R. Wildenstein (1). La méthode
donnée par le chimiste allemand est, en effet, fondée sur les
mêmes principes : notion du temps dans la réaction et subs-
titution de l'équivalent empirique du chlorure de baryum à
son équivalent théorique. Seulement l'appareil de Wildens-
tein est un peu plus compliqué qu'un simple entonnoir ; mais
il présente des conditions plus avantageuses pour la préci-
sion de l'analyse. La filtration s'effectue au moyen d'un filtre-

(1) Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 432.

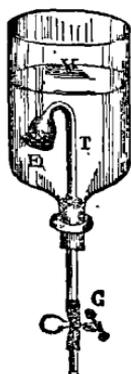


Fig. 8.

V. vase où se fait la précipitation ; c'est un flacon dont on a séparé le fond.

B. entonnoir en forme de boule dont l'ouverture est fermée par deux morceaux de mousseline, entre lesquels on a placé deux feuilles de papier de Suède.

T. tube de verre recourbé.

C. tube de caoutchouc serré dans une pince de Mohr.

trument aux essais hydrotimétriques.

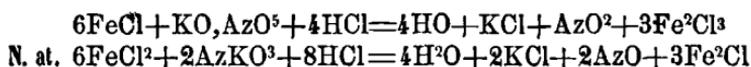
siphon au sein même du liquide où se fait la précipitation. Le liquide lui-même est très-chaud, condition plus favorable à la séparation complète du sulfate de baryte. — La figure ci-contre (fig. 8) rend compte de la disposition que Wildenstein a donnée à son appareil. La seule modification réelle apportée par M. A. Houzeau au procédé allemand, c'est l'emploi du compte-gouttes à la place de la burette graduée ; mais à vrai dire nous ne voyons pas l'avantage de cette substitution qui, d'ailleurs, n'est pas chose nouvelle. L'introduction du compte-gouttes dans l'analyse volumétrique a été proposée depuis trois ans par le docteur Warmé, qui a appliqué cet ins-

CHAPITRE XI

DOSAGE DE L'ACIDE AZOTIQUE ET DES AZOTATES

Lorsque l'acide azotique est libre et qu'il n'y a pas d'autre acide dans la liqueur où il se trouve, on peut le doser au moyen d'une liqueur alcaline titrée. (Voir *acidimétrie*, chapitre VIII.) Mais s'il est à l'état d'azotate, la méthode à laquelle on a recours le plus souvent est celle qui a été imaginée par Pelouze, et qui est fondée, d'une part, sur l'action que l'acide azotique exerce sur le protochlorure de fer et, d'autre part, sur l'oxydation des protosels de fer par l'acide permanganique.

§ 1. **Titrage d'un nitrate. Procédé de Pelouze.** — Quand on chauffe un azotate avec du protochlorure de fer, en présence de l'acide chlorhydrique, le chlorure ferreux est changé en chlorure ferrique, en même temps que du bioxyde d'azote se dégage.



La première équation montre que, pour faire passer 6^s équivalents de fer = 468^{sr}, de l'état de protochlorure à l'état de perchlorure, il faut 4 équivalent = 54^{sr} d'acide azotique (AzO⁵) : ou bien, si nous considérons la seconde équation, nous remarquons, ce qui revient au même, qu'une molécule d'azotate de potasse = 104^{sr}, peut agir sur 3 atomes de fer = 468 grammes.

Nous verrons plus loin (*dosage du fer*, chap. XVI, § 4) qu'une solution de permanganate de potasse a la propriété de peroxyder les protosels de fer, en perdant elle-même sa belle couleur, et que le moindre excès de caméléon fait prendre à la liqueur une teinte rosée, indice certain de la suroxydation des sels ferreux. C'est là, une réaction que, conjointement avec la précédente, Pelouze a fort ingénieusement appliquée au dosage de l'acide azotique dans les azotates.

Si, en effet, nous opérons sur des quantités pesées et telles, que l'azotate à essayer se trouve en présence d'un excès de protochlorure de fer, nous pourrons, une fois la réaction terminée, mesurer cet excès au moyen de la liqueur de permanganate de potasse; ce qui nous donnera la proportion de fer qui a été perchlorurée et, par suite, la quantité d'acide azotique contenue dans l'azotate.

On commence par titrer une solution de permanganate de potasse, comme nous l'expliquerons au dosage du fer. Cette opération préliminaire étant effectuée, on procède au dosage de l'acide azotique.

L'expérience a montré que 2 grammes de fer pur à l'état de protochlorure exigent, pour être transformés en perchlo-

rure, 4^{sr},216 (1) d'azotate de potasse, ou 1^{sr},0119 d'azotate de soude, ou enfin, 0^{sr},6428 d'acide azotique anhydre (AzO⁵). Ces quantités de fer et d'acide azotique ou d'azotates sont dans les mêmes rapports que ceux indiqués par les équations qui expriment la réaction. Il a été prouvé, de plus, que la présence des chlorures et des sulfates n'influe en rien sur la quantité d'azotate ou d'acide azotique, nécessaire à la perchloruration du fer.

On prend donc 2 grammes de fer pur (2), on les dissout dans 100^{sr} environ d'acide chlorhydrique pur, en ayant soin d'opérer dans un matras fermé par un bouchon muni d'un tube effilé, et en chauffant légèrement. Lorsque le fer est dissous, on y ajoute 4^{sr},216 du salpêtre à essayer, si c'est ce produit que l'on veut titrer, ou une quantité équivalente d'un autre azotate; on replace le bouchon sur le matras et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. La liqueur laisse échapper d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique et du bioxyde d'azote. Mais le dégagement de ce dernier gaz ne tarde pas à cesser, et le liquide s'éclaircit en prenant une couleur jaunâtre due au perchlorure de fer qui s'est formé. On enlève le matras du feu et on verse son contenu dans un grand ballon; le matras est lavé à deux ou trois reprises avec de l'eau distillée bouillie, et les ringures sont introduites dans le ballon. On ajoute ensuite assez d'eau distillée bouillie pour faire le volume de 1 litre, et, après avoir placé le ballon sur une feuille de papier blanc, on détermine, au moyen de la liqueur de permanganate de potasse, la quantité de fer qui reste à l'état de protochlorure dans la solution. Pour cela, on verse avec beaucoup de précaution, et goutte à goutte, la liqueur titrée de caméléon introduite dans une burette graduée; on a soin d'agiter constamment: l'opération est terminée quand le liquide prend une légère teinte rosée, que l'agitation ne fait pas disparaître. Le nombre des divisions employées fait connaître la proportion de fer, qui

(1) En calculant avec l'équivalent du potassium = 191, l'hydrogène étant 1, on trouve exactement 1^{sr},203, et non 1^{sr},216.

(2) Au lieu de fer, on peut employer, et cela est même préférable, du sulfate double de fer et d'ammoniaque; on prend alors 14^{sr} de ce sel = 2^{sr} de fer.

n'a pas été perchlorurée. On a alors tous les éléments nécessaires pour calculer la richesse de l'azotate.

Exemple. — Supposons que, dans le titrage de la liqueur de permanganate de potasse, on ait reconnu que 48^{cc} de cette liqueur portent au maximum 1 gramme de fer et que, par conséquent, 96^{cc} soient nécessaires pour perchlorurer 2 grammes de fer.

Si l'azotate de potasse soumis à l'essai était pur, il porterait également au maximum 2 grammes de fer, et son titre serait 100. Un tel azotate produisant le même effet que 96^{cc} de la liqueur de permanganate, on peut dire que :

96^{cc} de liqueur de caméléon correspondent au titre 100 pour l'azotate de potasse. — Si maintenant, dans l'essai de l'azotate, il faut ajouter 12^{cc} de solution de caméléon pour compléter la perchloruration, il est évident que les 4^{cc},216 de cet azotate ont produit le même effet que 96 — 12 = 84^{cc} de liqueur de permanganate de potasse. Par conséquent, si pour 96^{cc} nous avons le titre 100, pour 84^{cc} nous aurons le titre

$$x = \frac{100 \times 84}{96} = 87,50 \%$$

En entrant tacitement dans les détails de ce raisonnement, on posera immédiatement la proportion :

$$\frac{x}{100} = \frac{84}{96}, \text{ d'où } x = \frac{84 \times 100}{96} = 87,50 \%$$

En représentant par N le nombre de centimètres cubes de liqueur de caméléon qu'exigent 2 grammes de fer pour être perchlorurés, par n le nombre de centimètres cubes de cette même liqueur, nécessaires pour achever la perchloruration, après l'action de l'azotate, et par T le titre de cet azotate, on aura la formule :

$$T = 100 \times \frac{N-n}{N}$$

Cette manière de calculer le résultat est beaucoup plus simple et plus rapide que celle qu'on trouve dans tous les ouvrages, comme nous allons le voir.

Supposons, comme dans l'exemple précédent, qu'il faille 48^{cc} de liqueur de permanganate pour porter au maximum 4 gramme de fer, et qu'après l'action de l'azotate de potasse, il ait été nécessaire d'ajouter également 42^{cc} de cette même liqueur pour compléter la perchloruration.

On cherche d'abord la quantité de fer qui correspond à ces 42^{cc} de solution titrée de caméléon ; on a pour cela, la proportion :

$$\frac{48}{4} = \frac{42}{x}, \text{ d'où } x = \frac{42}{48} = 0^{\text{sr}}, 25$$

Maintenant, pour avoir la quantité de fer qui a été peroxydée par l'azotate de potasse, il faut retrancher 0^{sr},25 de 2 grammes, ce qui donne 1^{sr},75.

Mais 2 grammes de fer représentent 1^{sr},216 d'azotate de potasse pur ; il faut donc établir la proportion suivante pour connaître la quantité d'azotate de potasse pur que contient le salpêtre essayé :

$$\frac{2}{1,216} = \frac{1,75}{x}, \text{ d'où } x = \frac{1,75 \times 1,216}{2} = 1^{\text{sr}}, 0640$$

Enfin, pour avoir, en centièmes, la proportion d'azotate pur, il faut diviser 1^{sr},0640 par 1^{sr},216. On a :

$$\frac{1,0640}{1,216} = 0^{\text{sr}}, 875 = 87,50 \text{ p. } 100$$

On voit qu'ici il faut faire cinq opérations ; tandis que la méthode de calcul, que nous avons donnée, n'exige qu'une soustraction et une division.

Ayant dosé ainsi la quantité d'azotate, on en déduit facilement la quantité d'acide azotique. C'est là, la méthode qu'on emploie généralement pour titrer l'azotate de soude brut, qui sert aujourd'hui à la fabrication du salpêtre, de l'acide azotique et de l'acide sulfurique. Elle s'applique à l'analyse d'autres azotates, tels que ceux de plomb et d'ammoniaque, ainsi qu'à un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. Elle sert également à déterminer la quantité d'acide azotique contenue dans les plâtras provenant des démolitions. Enfin,

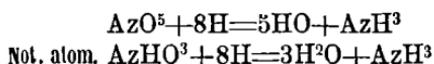
on évalue par ce procédé, la proportion d'acide azotique que renferment les engrais, à l'état d'azotate.

Pour les plâtras et les engrais, on en prend un poids connu, que l'on soumet à des lavages répétés ; on concentre les eaux provenant de cette lixiviation et on filtre, avant de faire agir sur le protochlorure de fer. Pour les engrais, surtout, il faut bien se garder de les mettre en nature dans la solution de protochlorure de fer ; car il peut arriver qu'ils contiennent des protosels de fer, qui fausseraient les résultats de l'opération.

Pour que ce mode d'essai des nitrates comporte tout le degré d'exactitude qu'on recherche, il est essentiel que l'opération se fasse à l'abri du contact de l'air. On remplit assez bien cette condition, en employant, comme nous l'avons dit, un ballon fermé par un bouchon que traverse un tube effilé. Mais il est encore préférable d'adopter la modification proposée par M. Frésenius, et qui consiste à substituer au ballon, une cornue tubulée, dont on relève le col, et dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, pendant toute la durée de l'expérience, afin de soustraire entièrement le chlorure ferreux à l'action de l'oxygène de l'air.

Il faut remarquer, en outre, que le procédé de Pelouze ne peut être appliqué au dosage des nitrates contenant des matières organiques, ou d'autres substances étrangères, susceptibles de se peroxyder, et par suite, d'agir sur le permanganate de potasse. Pelouze lui-même a signalé cet inconvénient.

§ 2. **Titrage d'un nitrate en dosant l'azote à l'état d'ammoniacque. Procédé de Schulze.** — L'hydrogène naissant dans une liqueur alcaline transforme l'acide azotique en ammoniaque, d'après la réaction exprimée ci-après :



C'est sur ce fait, qu'est fondée la méthode de Schulze pour le dosage de l'acide azotique et des azotates, méthode qui est applicable à l'analyse de eaux, des terres arables et des engrais.

Schulze opère la réduction avec le zinc platiné, Bunsen avec le zinc et le fer ; on peut aussi employer l'aluminium, ou l'amalgame de sodium.

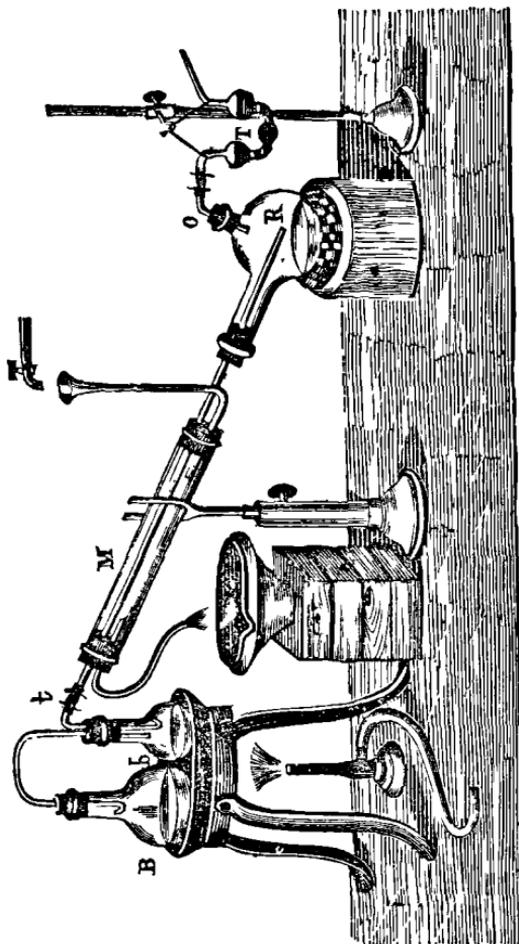


Fig. 9.

Si la substance à analyser est de nature organique, il faut la faire bouillir au préalable avec une solution de potasse caustique, afin d'expulser toute l'ammoniaque qu'elle pourrait contenir.

La figure 9 représente la disposition de l'appareil adopté

par Harcourt, et qui est très convenable pour le dosage de l'acide azotique par ce procédé.

On introduit un volume connu d'acide sulfurique titré dans le récipient R, dont on met la tubulure O en communication avec un tube à boules ~~de Liebig~~ T, contenant également un volume déterminé d'acide sulfurique titré. On fait couler un peu d'eau dans le petit ballon *b*; on introduit ensuite, dans le plus grand ballon B, 50 gr. de grenaille de zinc et 25 gr. de limaille de fer pure, avec 30^{cc} environ d'une lessive de potasse caustique d'une densité de 1,3, et autant d'eau distillée; puis enfin, on ajoute la substance à analyser, 0^{sr}50, si c'est un azotate, davantage, si c'est une matière pauvre en acide azotique. Les deux ballons étant hermétiquement bouchés, on commence par chauffer la partie du bain de sable, où se trouve le ballon B. L'hydrogène ne tarde pas à se dégager, et l'ammoniaque formée distille. On a soin d'entretenir un courant d'eau froide dans le manchon M, qui sert de réfrigérant. Le ballon *b* est destiné à arrêter les traces de potasse caustique qui pourraient y être entraînées. Lorsque la distillation marche régulièrement, on le chauffe davantage, de manière à faire bouillir doucement l'eau qu'il contient; le liquide étant ainsi distillé deux fois successivement, il n'y a guère à craindre que de la potasse caustique puisse arriver jusque dans le récipient. Par précaution toutefois, il est bon d'étirer un peu et de recourber en crochet, les extrémités des tubes abducteurs par lesquels le gaz se dégage de chaque ballon.

L'opération demande environ une heure à une heure et demie: on est averti qu'elle est terminée, quand le dégagement d'hydrogène, qui devient plus abondant, à mesure que la solution de potasse se concentre, se fait régulièrement pendant quelques minutes, à travers la liqueur du tube à boules. On éteint le feu et on laisse refroidir l'appareil; bientôt, par absorption, le liquide du tube T, pénètre dans le récipient. On enlève alors le caoutchouc qui reliait le ballon *b* au tube abducteur *t*, et on fait couler dans celui-ci, un peu d'eau distillée qui entraîne en R les dernières traces d'ammoniaque. Le récipient et le tube à boules sont vidés dans une capsule de porcelaine, on les rince avec de l'eau distillée, et les eaux de lavage sont réunies dans la cap-

sule. Après addition de teinture de tournesol, on dose l'excès d'acide sulfurique, à l'aide d'une liqueur alcaline normale (voir dosage de l'azote, procédé de Will et Warrentrap, modifié par M. Péligot, 5^{me} partie, chap. XXIX, § 2.) De la quantité d'acide sulfurique restée libre, on déduit la quantité d'ammoniaque produite et, par suite, la proportion d'acide azotique que renfermait la substance à analyser.

§ 3. **Autre procédé de Schulze.** — Schulze a fait connaître un autre procédé de dosage de l'acide azotique, basé également sur la même réaction que ci-dessus ($\text{AzO}^5 + 8\text{H} = 5\text{HO} + \text{AzH}^3$), mais dans lequel on mesure le volume d'hydrogène dégagé.

Quand on dissout de l'aluminium dans une lessive de soude, il se forme de l'aluminate de soude avec dégagement d'hydrogène, et le volume de ce gaz qui devient libre, est proportionnel à la quantité d'aluminium qui entre en dissolution. En présence d'un azotate, le volume dégagé est moindre, puisque ce gaz à l'état naissant change l'acide azotique en ammoniaque. Si donc, on connaît le volume d'hydrogène qu'un poids déterminé d'aluminium peut fournir en se dissolvant dans la potasse, et qu'on dispose l'expérience de façon à recueillir le gaz qui n'a pas été transformé en ammoniaque, on pourra, d'après le volume obtenu, calculer la quantité d'acide azotique qui existe dans la substance à analyser, même s'il y est en faible proportion ; car, à une petite quantité d'acide azotique, correspond un grand déficit d'hydrogène.

Ce procédé nécessite un appareil assez compliqué ; de plus, il est très-long dans l'exécution (pas moins de 4 heures), et comme il n'a pas un degré d'exactitude tel, qu'on doive le préférer à tout autre, on n'y a presque jamais recours dans les laboratoires.

§ 4. **Procédé de M. Boussingault** (1). — On sait que l'acide azotique décolore, à chaud, le sulfate d'indigo ; c'est cette réaction que M. Boussingault a appliquée au dosage de très-petites quantités d'acide azotique. Voici comment ce savant chimiste conseille d'opérer :

(1) *Chimie agricole*, tome II, page 244.

On traite l'indigo brut d'abord par de l'eau à 40°, ensuite par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, puis enfin par de l'éther; on prend 5^{gr} du résidu de ce traitement et on les dissout dans 50 à 60^{gr} d'acide sulfurique de Saxe. On obtient ainsi une liqueur très-concentrée de sulfate d'indigo, avec laquelle on fait une solution beaucoup plus faible (20 à 30 gouttes dans 100^{cc} d'eau distillée), qu'on titre de la manière suivante :

On prépare une solution avec :

Azotate de potasse pur . 0^{gr},05
Eau distillée 100^{cc}

On introduit 2^{cc} de cette dissolution (= 0^{gr}004 de KO, AzO⁵), dans un tube fermé par un bout, on porte à l'ébullition, on ajoute 1/2^{cc} d'acide chlorhydrique pur (bien exempt de chlore et de produits nitreux), et, à l'aide d'une burette graduée en 1/10 de c.c., on fait tomber dans le tube, quelques gouttes de solution d'indigo, dont la couleur disparaît immédiatement. Lorsque la décoloration n'a plus lieu instantanément, on fait bouillir pour concentrer, et la liqueur se décolore, ou plutôt devient jaunâtre. On continue ainsi à verser de l'indigo et à faire bouillir alternativement, en ajoutant de temps en temps un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la coloration verte, qui se produit avant de passer au jaune pâle, persiste malgré l'ébullition et l'addition d'une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Cette coloration verte indique une décoloration partielle de l'indigo, et c'est là, le point auquel il faut s'arrêter. On n'a plus qu'à lire sur la burette le nombre de divisions de solution d'indigo dépensées, et on note ce chiffre qui correspond à 1 milligramme d'azotate de potasse.

Le dosage d'une solution nitrée quelconque s'effectue de la même manière que le titrage de la solution d'indigo. S'il y a des matières organiques dans la solution nitrée, on la distille avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse ou du bioxyde de manganèse lavé, et on effectue le dosage de l'acide azotique dans le liquide condensé. Si le produit distillé contient du chlore, ce qui peut arriver, on le précipite par l'acétate de plomb, ou bien, s'il y en a très peu, on fait bouillir le liquide avec de l'ammoniaque. Cette pré-

caution doit toujours être prise, du reste, lors même qu'on a traité par l'acétate de plomb, qui ne précipite qu'incomplètement le chlore.

Pour le dosage de l'acide chlorhydrique, voir *dosage du chlore*, page 24.

CHAPITRE XII

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Jusqu'à ces dernières années, les méthodes volumétriques applicables au dosage de l'acide phosphorique, n'inspiraient qu'une médiocre confiance, et il était à désirer qu'une étude plus approfondie de la question conduisît à la découverte d'un nouveau procédé, ou tout au moins au perfectionnement de ceux qui avaient été proposés. M. Joulie a très-heureusement comblé cette lacune. Dans un beau mémoire, publié en 1872, sur l'analyse des phosphates et la mesure de leur assimilabilité, il a fait connaître un mode de dosage de l'acide phosphorique qui, bien qu'un peu compliqué, est facilement praticable avec un peu d'habitude, et qui offre l'avantage de donner d'excellents résultats. Cette méthode, dont l'idée première est due à Leconte, a été successivement modifiée par Neubauer, Pincus, Boedeker, Lipowitz, Otto, Warington et Brassier. Mais on peut dire que c'est M. Joulie qui l'a régularisée de la façon la plus complète et la plus heureuse. Voyons d'abord sur quels faits elle repose :

• § 1. **Méthode uranique de M. Joulie.** — Les phosphates en solution aqueuse donnent avec l'acétate ou l'azotate d'urane un précipité jaune de phosphate d'urane, qui est insoluble dans l'acide acétique, mais qui est soluble dans les acides minéraux, azotique et chlorhydrique.

Formé en présence des sels ammoniacaux, ce précipité a pour formule $(U^2O)^2, AzH^4O, PhO^3$, c'est-à-dire qu'il est ammoniacal ; si la solution de phosphate est précipitée en pré-

sence des acétates alcalins, le phosphate d'urane a pour composition $(U_2O_3)_2,HO,PhO_5$. Enfin, il est représenté par $(U_2O_3)_3,PhO_5$, lorsqu'il a été produit en l'absence des sels ammoniacaux et des acétates alcalins. Si la liqueur phosphatée contient, en outre, de l'alumine et de l'oxyde de fer, ces corps sont en grande partie précipités avec le phosphate d'urane.

Les sels d'urane solubles donnent avec le cyanure jaune de potassium, une coloration brun-rouge très intense (précipité de ferrocyanure d'urane); tandis que le phosphate uranique ne colore pas ce réactif.

Ceci étant posé, on prépare les solutions suivantes, qui sont nécessaires pour le titrage de la liqueur d'urane, destinée à l'analyse des phosphates.

1° Une solution titrée d'acide phosphorique; 2° une solution d'acétate de soude; 3° une solution d'azotate d'urane; 4° une solution de ferrocyanure de potassium.

1° Solution titrée d'acide phosphorique. — On peut obtenir cette liqueur en dissolvant 40^{gr},085 de phosphate de soude pur, cristallisé et non effleuri, dans 1 litre d'eau distillée.

Phosphate de soude $[2(NaO)_2,HO,PhO_5+24HO]$ 40^{gr},085
Eau distillée, q. s. pour faire le volume de 1 litre.

100^{cc} de cette solution contiennent 0^{gr},100 d'acide phosphorique anhydre PhO_5 .

Le phosphate de soude n'a pas toujours exactement la même composition. On trouve quelquefois dans le commerce un phosphate à 10 équivalents d'eau, et plus rarement un autre phosphate à 26 équivalents d'eau. En employant ces sels, la liqueur n'aurait pas le titre exigé, et l'on s'exposerait ainsi à de graves mécomptes. Pour éviter cet inconvénient, on remplace le phosphate de soude par 3^{gr},127 de pyrophosphate de magnésie, sel bien défini et d'une composition toujours constante (1). On le fait bouillir avec 20^{cc}

(1) Pour obtenir le pyrophosphate de magnésie, on prépare d'abord du phosphate ammoniaco-magnésien en versant dans une dissolution d'un sulfate de magnésie du chlorhydrate d'ammoniaque, du phosphate de soude et de l'ammoniaque. Le précipité, qui se forme ainsi, a pour composition :

d'acide azotique pur ; une fois dissous, on neutralise presque complètement la liqueur par l'ammoniaque, et on étend d'une quantité suffisante d'eau distillée pour faire le volume de 1 litre.

Pyrophosphate de magnésie.....	3gr,127
Acide azotique pur.....	20cc
Ammoniaque liquide pure.....	q. s.
Eau distillée, q. s. p. faire le volume total de 1 litre.	

50^{cc} de cette solution renferment exactement 0^{gr},100 d'acide phosphorique anhydre (PhO⁵).

2^o *Solution d'acétate de soude.* — Elle se prépare avec :

Acétate de soude cristallisé et pur....	100gr
Acide acétique cristallisable.....	20cc
Eau distillée, q. s. p. faire 1 litre de liqueur.	

3^o *Solution d'azotate d'urane.* — L'azotate d'urane, qu'on destine à cette préparation, doit être très-pur : il ne doit laisser aucun dépôt insoluble dans l'éther. On en pèse 40 grammes, qu'on fait dissoudre dans 500^{cc} d'eau distillée, puis, on verse dans la solution, de l'ammoniaque ou de la soude jusqu'à ce qu'il se manifeste un trouble persistant ; on éclaircit alors la liqueur, en y ajoutant quelques gouttes d'acide acétique pour redissoudre ce léger précipité, et on abandonne le tout au repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on filtre et on ajoute au liquide filtré, assez d'eau distillée pour obtenir le volume d'un litre.

Azotate d'urane pur.....	40gr
Ammoniaque liquide.....	q. s.
Acide acétique.....	q. s.
Eau distillée, q. s. p. obtenir 1 litre de liqueur.	

(MgO)², AzH⁴O, PhO⁵ + 12HO, en not. atomique (PO⁴ Mg. AzH⁴ + 6H²O. On le recueille sur un petit filtre sans plis, on le lave avec de l'eau ammoniacale (1 p. d'ammoniaque p. 5 p. d'eau) jusqu'à ce que le liquide filtré ne laisse plus de résidu sur une lame de platine. On le sèche ensuite à 100^o et on le calcine dans un creuset de platine, il perd son eau et son ammoniaque, et se transforme en pyrophosphate de magnésie (MgO)², PhO⁵ en not. atomique (P²O⁷)Mg².

4° *Solution de ferrocyanure de potassium.* — Elle se prépare avec :

Cyanoferrure de potassium cristallisé..... 10gr
Eau distillée, q. s. p. faire 100^{cc} de solution.

On fait dissoudre et on filtre.

a. *Titration de la liqueur d'urane.* — On commence par déposer, sur une soucoupe de porcelaine blanche, plusieurs petites gouttes séparées, de la solution de cyanure jaune. Cela fait, on mesure 50^{cc} de la solution d'acide phosphorique, qu'on place dans une capsule de porcelaine, on y ajoute, au moyen d'une pipette, 5^{cc} de la solution d'acétate de soude et on fait bouillir. Dans ce mélange ainsi en ébullition, on verse, en agitant sans cesse, la liqueur d'urane qu'on a préalablement introduite dans une burette divisée en 1/10 de c.c. On fait d'abord tomber en filet jusqu'à ce qu'on ait employé 16 à 18^{cc} de liqueur, puis ensuite, goutte à goutte, et on essaie de temps en temps le mélange en en portant une goutte sur une goutte du cyanure contenu dans la soucoupe. S'il ne se produit pas de coloration, on continue de verser la liqueur d'urane dans la capsule, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide qu'elle contient, déposée sur le ferrocyanure, colore celui-ci sensiblement en rouge-brun. Arrivé à ce point, on lit sur la burette la quantité de liqueur dépensée. On répète plusieurs fois l'expérience (3 ou 4 fois), et on prend la moyenne des résultats obtenus. Supposons qu'il ait fallu 22^{cc},5 = 225 divisions de liqueur d'urane. (C'est à peu près le nombre auquel on arrive, quand on emploie une solution d'urane faite dans les proportions indiquées plus haut.) Le volume des liquides versés successivement dans la capsule est alors de 75^{cc} environ. Pour l'exactitude des opérations, on comprend qu'il soit nécessaire de chercher combien il faut de liqueur d'urane diluée dans un pareil volume de liquide, pour colorer d'une manière persistante, le cyanure jaune de potassium. Dans ce but, on fait un mélange d'eau distillée 70^{cc}, et de solution d'acétate de soude 5^{cc}, et on y ajoute, goutte à goutte, la solution d'urane jusqu'à ce qu'on obtienne la colo-

ration rouge-brun, en mettant une goutte de ce mélange en contact avec une goutte de la solution de ferro-cyanure. Admettons qu'on dépense 8 divisions de liqueur d'urane pour obtenir la réaction. Ces 8 divisions sont une constante qu'on appelle correction, et dans chaque dosage d'un phosphate, on devra retrancher ce volume, de la quantité de liqueur d'urane employée. Dans le cas présent, il faut donc, pour précipiter l'acide phosphorique contenu dans les 50 cc de solution titrée, 225 divisions — 8 div. = 217 divisions. Ces 217 div. = 21 cc, 7 correspondent à 0 gr, 100 d'acide phosphorique (PhO⁵), et 1 cc correspond à

$$\frac{0,100}{21,7} = 0\text{gr},00461 \text{ d'acide phosphorique.}$$

Le titre de la solution d'urane étant établi, il faut encore, avant de procéder au dosage d'un phosphate, préparer une nouvelle solution qu'on appelle *liqueur citro-magnésienne*, et qui sert à la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On prend :

Acide citrique cristallisé et pur.....	400 ^{gr}
Carbonate de magnésie pur.....	20 ^{gr}
Ammoniaque à 22°.....	500 ^{gr}
Eau distillée, q s. pour faire un litre de liqueur.	

On pulvérise l'acide citrique qu'on met dans un flacon d'un litre de capacité, et on verse dessus 200^{gr} d'eau distillée. On agite, l'acide ne se dissout pas complètement dans cette quantité d'eau, on ajoute peu à peu le carbonate de magnésie, et quand il ne se produit plus d'effervescence, on verse les 500^{gr} d'ammoniaque ; l'acide citrique se dissout totalement. On attend alors que la liqueur soit refroidie et on complète le volume de 4 litre. Cette liqueur se conserve assez bien, parce qu'elle est acide.

La présence de l'alumine et de l'oxyde de fer dans les liqueurs qui contiennent de l'acide phosphorique, constitue l'une des plus grandes difficultés du dosage de cet acide ; car le fer et l'alumine sont en partie entraînés, soit avec le phosphate de chaux, soit avec le phosphate ammoniaco-magné-

sien, si l'on précipite l'acide phosphorique sous l'une ou l'autre de ces deux formes. Il est vrai qu'on peut retenir ces deux bases (alumine et oxyde de fer) en dissolution, au moyen de l'acide tartrique, comme l'a d'abord proposé M. Otto. Plus tard, M. Warington substitua l'acide citrique à l'acide tartrique; mais il fallait préalablement précipiter la chaux. Enfin, M. Brassier observa que le phosphate de chaux est très-soluble dans le citrate d'ammoniaque, et que le phosphate ammoniaco-magnésien est, au contraire, insoluble dans le même sel. Il devint dès lors inutile d'opérer la séparation préalable de la chaux. La méthode ainsi modifiée laissait encore à désirer, quant à l'exactitude, surtout en présence des sulfates. M. Joulie parvint à éviter les inconvénients précités, par l'emploi de la liqueur citro-magnésienne, dont nous avons donné la formule plus haut.

D'après cela, on pourrait supposer que la méthode volumétrique n'a rien à faire dans le dosage des phosphates; qu'il suffit de dissoudre dans l'acide chlorhydrique ou azotique, le phosphate à analyser (si c'est un phosphate insoluble dans l'eau), de précipiter ensuite par la liqueur citro-magnésienne, et de calciner le phosphate ammoniaco-magnésien pour le transformer en pyrophosphate de magnésie, dont le poids ferait connaître la quantité d'acide phosphorique, qui existe dans le phosphate. Mais M. Joulie a constaté que le phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on obtient dans cette circonstance, entraîne toujours avec lui un petit excès de magnésie. Aussi, doit-on, suivant sa méthode, redissoudre le précipité pour y doser l'acide phosphorique volumétriquement, à l'aide de la solution d'urane.

b. *Titrage d'un phosphate insoluble.* — Dans la masse du phosphate à analyser, on prend des échantillons en divers endroits pour avoir une moyenne; on pulvérise le tout et on passe au tamis. On pèse 5 grammes de cette poudre, qu'on introduit dans un ballon jaugé de 100^{cc}; on verse dessus 20^{cc} d'acide azotique et à peu près autant d'eau distillée; on chauffe au bain de sable pour activer la dissolution. Après un certain temps d'ébullition, on laisse reposer la liqueur (il y a presque toujours un résidu insoluble), on décante sur un filtre, on lave plusieurs fois avec de l'eau

distillée, et par décantation, le produit insoluble resté dans le matras. Toutes ces liqueurs filtrées doivent former en tout moins de 100^{cc}; on complète ce volume avec de l'eau distillée. Après avoir agité pour mélanger les liquides, on prélève 5^{cc} de cette solution, qu'on place dans un vase à précipités, on y ajoute 10^{cc} de liqueur citro-magnésienne et un grand excès d'ammoniaque. On agite le mélange pendant quelques minutes avec une baguette de verre, on couvre le vase avec une plaque de verre, et on abandonne au repos pendant 12 heures, temps nécessaire pour la précipitation totale du phosphate ammoniaco-magnésien. Ce temps écoulé, on recueille le précipité sur un petit filtre sans plis, et on le lave avec de l'eau ammoniacale au 1/10. Le lavage terminé, on met l'entonnoir et son contenu sur un flacon jaugé de 75^{cc}, ou simplement sur une éprouvette graduée, puis on verse sur le filtre de l'acide azotique au 1/10, en quantité suffisante pour dissoudre le précipité, on nettoie le vase à précipités avec cet acide qu'on jette également sur le filtre, et on lave enfin celui-ci avec un peu d'eau distillée tiède. Le liquide provenant de cette filtration ne doit pas occuper plus de 30^{cc}. On le sature avec de l'ammoniaque étendue, de manière qu'il reste à peine acide. Pour cela, on verse l'ammoniaque, goutte à goutte, en agitant après chaque affusion, jusqu'à ce qu'on aperçoive un léger nuage dans la liqueur; on ajoute alors une goutte d'acide azotique au 1/10, qui fait disparaître ce nuage. On additionne la liqueur éclaircie de 5^{cc} de solution d'acétate de soude, et, après l'avoir étendue d'eau distillée en quantité suffisante pour faire le volume de 75^{cc}, on la verse dans une capsule qu'on place sur le feu. Lorsque le liquide est en ébullition, on procède au dosage de l'acide phosphorique, comme nous l'avons vu précédemment. Si dans cette expérience, on trouve qu'il faut 12^{cc},2 = 122 divisions de liqueur d'urane, il faut d'abord faire la correction, ce qui donne 122 — 8 = 114 div. Or, 1^{cc} = 10 div. correspond à 0^{sr},00461 d'acide phosphorique anhydre; 11^{cc},4 correspondront donc à 11,4 × 0,00461 = 0^{sr},052554. Comme nous n'avons pris, pour faire le dosage, que la 20^e partie de la solution (— 0^{sr},25 du phosphate), il faut multiplier ce résultat par 400, pour avoir la richesse en centièmes du phosphate à analyser; on trouve ainsi 21^{sr},0216

d'acide phosphorique anhydre pour 100^{gr} de phosphate. Si l'on veut traduire ce résultat en phosphate tribasique $(\text{CaO})^3\text{PhO}_5$, on a :

$$\frac{\text{Equivalent de PhO}_5 \ 71}{\text{Eq}^t \text{ de } (\text{CaO})^3\text{PhO}_5 \ 455} = \frac{21,0216}{x}, \text{ d'où } x = 45^{\text{gr}}, 892\% \text{ de ph. tric.}$$

Cette méthode de dosage est applicable à toutes les substances qui contiennent des phosphates calcaires, magnésiens ou autres, par exemple : les engrais, le fumier, le guano, les terres arables, l'urine, le lait, les eaux minérales, etc. Mais il est important de détruire les matières organiques par la chaleur, avant de soumettre ces substances à l'analyse.

c. *Titration des superphosphates.* — Les superphosphates, que l'on emploie en agriculture, sont des mélanges de composition très-variable, suivant leur mode d'obtention, et suivant les matériaux qui ont servi à les préparer. Au point de vue, qui nous occupe en ce moment, nous pouvons les considérer comme un mélange de phosphate acide de chaux, et par conséquent assimilable par les plantes, et de phosphate basique de chaux très-peu soluble. Les substances, qui servent habituellement à la fabrication des superphosphates, sont surtout les phosphorites, les coprolithes, le guano, le phosphate de chaux basique précipité dans la fabrication de la colle de gélatine, et le noir animal qui a servi dans les raffineries de sucre. On traite ces produits par une certaine quantité d'acide (en général l'acide sulfurique, plus rarement l'acide chlorhydrique) ; on produit ainsi du sulfate de chaux ou du chlorure de calcium, et une certaine proportion de phosphate acide de chaux.

Il s'agit donc, dans le titrage d'un superphosphate, de déterminer les proportions d'acide phosphorique assimilable, c'est-à-dire soluble, et d'acide phosphorique à l'état insoluble ; la méthode uranique remplit parfaitement ce but. — On pèse d'abord un certain poids du superphosphate à analyser, et on l'épuise par l'eau seule (méthode des décantations), on a une solution qu'on précipite par la liqueur citro-magnésienne et l'ammoniaque. Le précipité est redissous avec toutes les précautions déjà indiquées, et l'acide

phosphorique est dosé à l'aide de la liqueur d'urane. On obtient de cette façon le poids de l'acide phosphorique existant à l'état de phosphate assimilable. [A la rigueur on pourrait se dispenser de précipiter la solution pour redissoudre ensuite le phosphate ammoniaco-magnésien, et doser par la liqueur d'urane. Il serait plus simple de faire agir directement la liqueur uranique sur la solution résultant du traitement par l'eau. Cependant les résultats obtenus dans le premier cas sont plus exacts ; ce qui est la conséquence de l'emploi consécutif de deux méthodes].

En second lieu, on prend un poids de superphosphate, égal à celui déjà employé. On traite le sel par l'acide azotique, on précipite l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on redissout dans l'acide azotique au 1/10, et l'on dose l'acide phosphorique avec la liqueur d'urane. Cette seconde opération donne le poids total de l'acide phosphorique contenu dans le superphosphate. En retranchant du nombre obtenu celui qu'a fourni la première expérience, on a la proportion d'acide phosphorique (PhO^5), que renferme le superphosphate à l'état de phosphate insoluble.

Mais il résulte des recherches de M. Joulie, que l'on n'aurait qu'une idée très-imparfaite de l'assimilabilité des superphosphates, en dosant simplement l'acide phosphorique soluble dans l'eau, comme nous venons de le faire ; car les superphosphates renferment également du phosphate bicalcique insoluble (1), qui est aussi assimilable que le phosphate acide. Pour avoir, par conséquent, la mesure exacte

(1) « Les superphosphates ne sont pas, comme on l'avait cru d'abord, des mélanges de phosphate acide et de sulfate de chaux, mais ils renferment à la fois de l'acide phosphorique libre, du phosphate acide de chaux, du phosphate bicalcique et du phosphate tribasique inattaqué.

« La rétrogradation qu'ils subissent en vieillissant tient à une formation lente de phosphate bicalcique aux dépens de l'acide phosphorique libre, qui le fixe sur les carbonate et phosphate de chaux inattaqués, et du phosphate acide qui se dédouble en acide phosphorique libre et en phosphate bicalcique.

« L'assimilabilité des superphosphates dépendant de la somme d'acide phosphorique qu'ils contiennent sous les trois premières formes, toutes trois éminemment assimilables, augmente plutôt qu'elle ne diminue par la dessiccation et par le vieillissement. » (Joulie).

de l'assimilabilité d'un superphosphate, il faut doser l'acide phosphorique qui s'y trouve sous les trois formes suivantes : 1^o acide phosphorique libre ; 2^o phosphate acide de chaux ; 3^o phosphate neutre de chaux. On parvient facilement à résoudre cette question en employant le procédé suivant, imaginé par M. Joulie :

§ 2. Mesure de l'assimilabilité des superphosphates. — On prépare d'abord une solution avec :

Acide citrique..... 40gr
Ammoniaque liquide à 22°, q. s. pour 1 litre de liqueur.

L'acide citrique pulvérisé est placé dans un ballon jaugé de 1 litre ; on y verse 500^{cc} d'ammoniaque et on agite. Le mélange s'échauffe et il s'échappe un peu d'alcali. Quand l'acide est dissous, on laisse refroidir, et l'on ajoute assez d'ammoniaque pour obtenir le volume de 1 litre. C'est la *liqueur normale au citrate d'ammoniaque ammoniacal*. Cette liqueur, comme l'a constaté M. Joulie, a la propriété de dissoudre intégralement le phosphate bicalcique, sans attaquer les phosphates naturels.

On prépare une seconde liqueur avec :

Carbonate de magnésie pur..... 50gr
Acide chlorhydrique pur..... 250gr
Ammoniaque liquide..... 200cc
Eau, q. s. pour faire le volume total de 1 litre.

Le carbonate de magnésie est ajouté, peu à peu, à l'acide chlorhydrique étendu, placé dans un ballon jaugé de 1 litre. Après dissolution, on verse les 200^{cc} d'ammoniaque, on laisse refroidir, on complète le volume de 1 litre avec de l'eau distillée et on filtre. On a ainsi la *liqueur de chlorure de magnesium ammoniacal*.

On prend 1^{gr} du superphosphate à essayer, qu'on place dans un petit mortier de verre. D'autre part, on mesure 40^{cc} de liqueur de citrate d'ammoniaque ammoniacal, qu'on verse peu à peu sur le superphosphate, en triturant celui-ci avec soin. Ce mélange est ensuite introduit dans un petit matras

jauge de 100^{cc} ; le mortier est lavé avec de l'eau distillée qu'on fait couler ensuite dans le matras, enfin on complète le volume de 100^{cc} avec de l'eau distillée, et on laisse le tout en digestion pendant 1 heure, en prenant le soin d'agiter fréquemment. Ce temps écoulé, on filtre et on prend 50^{cc} du liquide, qu'on met dans un verre à précipités, on y ajoute 10^{cc} de liqueur de chlorure de magnésium ammoniacal et un excès d'ammoniaque. On agite vivement et on laisse reposer pendant cinq à six heures. Au bout de ce temps, on recueille le précipité sur un petit filtre, on le redissout avec de l'acide azotique en 1/10, et on dose l'acide phosphorique au moyen de la liqueur d'urane, en prenant toutes les précautions que nécessite cette opération.

Le titre obtenu comprend à la fois l'acide phosphorique libre, l'acide phosphorique combiné à l'état de phosphate acide, et l'acide phosphorique, qui se trouve dans le produit, sous forme de phosphate bicalcique ; c'est-à-dire, la somme de l'acide phosphorique qui a été rendu assimilable par le traitement sulfurique, qu'on a fait subir au phosphate primitif.

Comme on a opéré sur 0^{gr},50 de superphosphate, il faut multiplier le résultat par 200 pour avoir le titre centésimal.

On prend de nouveau 1^{gr} du superphosphate à analyser, qu'on dissout dans l'acide azotique, et on dose la quantité totale d'acide phosphorique. La différence entre le nombre obtenu et celui qu'on a trouvé dans la première opération, fait connaître la proportion d'acide phosphorique non assimilable que renferme le superphosphate (1).

(1) Autrement dit, la quantité d'acide phosphorique contenue dans le phosphate tribasique, inattaqué par l'acide sulfurique, lors de la préparation du superphosphate.

TROISIÈME PARTIE

Substances métalliques.

CHAPITRE XIII

ALCALIMÉTRIE

On a donné le nom d'*alcalimétrie* aux procédés volumétriques qui ont pour but de déterminer le titre des carbonates de potasse et de soude du commerce, c'est-à-dire la quantité réelle d'alcali que contiennent ces sels.

Le principe, sur lequel reposent les essais alcalimétriques, est très-simple. Les potasses et les sodes du commerce peuvent être considérées comme des mélanges, à proportions variables, d'alcali libre, de carbonate et de sulfate de potasse ou de soude, et de chlorure de potassium ou de sodium (1). Si, à la dissolution d'un tel mélange, on ajoute un acide étendu, l'acide sulfurique, par exemple, cet acide porte son action seulement sur l'alcali libre et sur l'alcali carbonaté. (A la vérité, il agit aussi sur le chlorure dont il déplace sans doute le chlore sous forme d'acide chlorhydrique ; mais dans l'essai, cet acide joue le même rôle que l'acide sulfurique.) Tant que l'acide sulfurique n'est pas en quantité suffisante pour former un sulfate neutre de potasse ou de soude, la liqueur reste alcaline aux réactifs. Dès que la saturation est atteinte, la liqueur devient neutre aux réactifs colorés. Mais

(1) On trouve accessoirement :

Dans les potasses : du silicate et du phosphate de potasse, du carbonate, du phosphate et du silicate de chaux, de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, du sulfure et quelquefois du cyanure alcalin. (Ce dernier dans les potasses de betterave.)

Dans les sodes : du sulfure de sodium, de l'oxysulfure de calcium, du carbonate de chaux, du sulfure de fer, du sulfate de magnésie, du sulfate de soude, du silicate de magnésie, du sable, de l'aluminate de soude, du charbon, et dans certains produits, de l'outremer.

pour peu qu'on dépasse le point de saturation, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique supérieure à celle qui est strictement nécessaire pour former le sel neutre MO,SO_3 , la liqueur manifeste une réaction acide. Ces deux caractères d'alcalinité et d'acidité sont accusés nettement dans l'essai, au moyen de la teinture de tournesol (1).

Ceci étant posé, on a trouvé par l'expérience que, pour neutraliser 4^{sr},806 de potasse pure (KO), ou 3^{sr},463 de soude pure (NaO), il fallait employer exactement 5 grammes d'acide sulfurique très-concentré (HO,SO_3). Ces nombres résultent d'ailleurs des proportions suivantes établies avec les équivalents de ces corps :

$$\text{SO}_3,\text{HO} : \text{KO} :: 5 : x \text{ et } \text{SO}_3,\text{HO} : \text{NaO} :: 5 : x$$

On a, pour KO :

$$\frac{49}{47,10} = \frac{5}{x}, \text{ d'où } x = \frac{5 \times 47,10}{49} = 4^{\text{sr}},806$$

On a, pour NaO :

$$\frac{49}{31} = \frac{5}{x}, \text{ d'où } x = \frac{5 \times 31}{49} = 3^{\text{sr}},463$$

En employant ces quantités, 4^{sr},806 de potasse pure et 3^{sr},463 de soude pure, respectivement avec 5^{sr} d'acide sulfurique monohydraté, la base et l'acide se trouveront dans le rapport de leurs équivalents, et le sulfate formé sera parfaitement neutre aux réactifs.

Si maintenant, au lieu d'employer de la potasse et de la soude pures, on opérât sur les mêmes quantités de potasse ou de soude du commerce, et si, pour obtenir la saturation, il ne fallait que 2^{sr},50 d'acide sulfurique (SO_3,HO), il est évident que cette potasse ou cette soude du commerce ne contiendraient que la moitié de leur poids d'alcali réel.

Tel est le principe des essais alcalimétriques. On voit

(1) On peut remplacer la teinture de tournesol par la teinture de cochenille. En 1876, j'ai indiqué les picramates alcalins et alcalino-terreux comme pouvant remplacer le tournesol.

que, dans une pareille opération, on apprécie la quantité de carbonate alcalin ou d'alcali libre contenus dans un mélange salin, en déterminant la proportion d'acide sulfurique nécessaire pour opérer la transformation de l'alcali ou du carbonate alcalin en sulfate neutre.

C'est à Descroizilles que l'on doit l'idée de substituer les mesures aux pesées dans l'alcalimétrie. Gay-Lussac perfectionna ce mode d'opérer, et le rendit à la fois plus commode et plus exact; c'est son procédé que l'on emploie généralement aujourd'hui, et c'est celui que nous allons exposer d'abord.

§ 1. **Procédé de Gay-Lussac.** — On commence par préparer la liqueur d'épreuve de la manière suivante :

Liqueur sulfurique normale (1).

Acide sulfurique monohydraté (SO_3, HO) . . . 100gr.
Eau distillée, q. s. pour faire le volume total de 1 litre.

Le mélange de l'acide avec l'eau s'effectue dans un ballon jaugé de 1 litre; la liqueur s'échauffe et il faut attendre qu'elle soit entièrement refroidie avant de compléter l'affleurement jusqu'au trait de jauge.

50 centim. cubes de cette liqueur renferment par conséquent 5^{gr} d'acide sulfurique.

Cela fait, au lieu de peser 4^{gr}806 de potasse ou 3^{gr}463 de soude à essayer, on en prend 10 fois autant (pour obvier aux erreurs de pesée et pour avoir une quantité de matière à essayer, qui en représente plus fidèlement l'état moyen). Cette quantité est ensuite dissoute dans l'eau distillée de manière à former 1/2 litre ou 500^{cc} de dissolution.

Ainsi on prend :

(1) M. Maumené a proposé de préparer la liqueur normale sulfurique en prenant :

Acide sulfurique monohydraté (SO_3, HO) 49 gr. = 1 équivalent.
Eau distillée; q. s. pour faire le volume de 1 litre.

Ce nombre 49, représente un équivalent d'acide SO_3HO et se rapporte à un équivalent = 47,1 de KO ou à un équivalent = 31 de NaO.

Potasse à essayer. 48gr,06
 Eau distillée, q. s. pour faire le volume total de 1/2 litre.

ou bien :

Soude à essayer. 31gr,63
 Eau distillée, q. s. pour faire le volume total de 1/2 litre.

Pour faire l'essai, on prélève 50^{cc} de la solution (= 4^{gr},806 de potasse ou 3^{gr},463 de soude) à l'aide d'une pipette de cette capacité. On introduit ces 50^{cc} dans un vase en verre légèrement conique, posé sur une feuille de papier blanc, ou tout simplement dans une capsule de porcelaine blanche, puis on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol.

D'autre part, on introduit la liqueur sulfurique normale dans une burette divisée en 1/2 centimètres cubes (burette alcalimétrique de Gay-Lussac), on l'emplit jusqu'au trait marqué zéro. 100 divisions ou cent 1/2 cent. cubes renferment par conséquent 5^{gr} d'acide sulfurique pur.

Par le bec de la burette, on verse peu à peu la liqueur acide dans la dissolution alcaline, en imprimant un mouvement circulaire au vase qui la contient, ou bien en agitant avec une baguette de verre, si l'opération se fait dans une capsule de porcelaine.

Tout d'abord, il ne se produit aucun changement dans la couleur du tournesol, et l'on ne remarque pas de dégagement d'acide carbonique, parce que ce gaz se porte sur le carbonate qui n'a pas encore été décomposé, pour former du bicarbonate. Mais une fois qu'on a dépassé la moitié de la saturation et qu'on est arrivé aux $\frac{11}{20}$ environ, l'acide carbonique commence à se dégager, et la liqueur prend une teinte d'un *rouge vineux*, due à l'action de l'acide carbonique libre sur le tournesol. On continue à verser l'acide normal avec attention, sans cesser d'agiter le mélange. Dès qu'on observe que l'effervescence devient faible, on n'ajoute plus la liqueur sulfurique qu'avec beaucoup de précaution, et par 2 gouttes à la fois, c'est-à-dire par 1/4 de degré. Pour savoir si la coloration rouge de la liqueur provient de l'acide carbonique ou de l'acide sulfurique, on essaie la réaction, après chaque addition de deux gouttes d'acide normal, en

faisant un trait sur un papier bleu de tournesol, avec l'agitateur trempé dans le mélange. Tant que la partie mouillée du papier ne demeure pas rouge d'une *manière permanente*, c'est que la réaction acide est due à l'acide carbonique, et qu'il reste encore du carbonate à décomposer. Mais lorsque le trait rouge fait sur le papier de tournesol ne disparaît plus, quand on le dessèche, l'opération est terminée; la liqueur prend d'ailleurs à ce moment la couleur *pelure d'oignon*, qui caractérise les acides forts. Si l'on avait dépassé le terme de la saturation, en versant par 2 gouttes à la fois, il faudrait retrancher du nombre observé autant de $1/4$ de degrés qu'il resterait sur le papier de traits rouges persistants (1).

Pour s'assurer que la saturation est bien complète, on peut aussi faire bouillir la liqueur; on élimine ainsi tout l'acide carbonique qu'elle tenait en dissolution, et alors elle redevient bleue si la saturation a été imparfaite: il faut, dans ce cas, ajouter une nouvelle quantité d'acide normal pour la faire passer définitivement au rouge.

Un premier essai ne donne qu'approximativement le titre de l'alcali. On doit donc en effectuer un second, en versant immédiatement une quantité de liqueur acide presque suffisante pour opérer la saturation; alors seulement on ajoute la teinture de tournesol, et, après avoir agité et chauffé la liqueur pour chasser les dernières portions d'acide carbonique libre, on verse l'acide normal goutte à goutte jusqu'à ce qu'on obtienne la couleur *pelure d'oignon* et un trait rouge persistant sur le papier de tournesol. On parvient ainsi à déterminer le titre de l'alcali à 4 ou 5 millièmes près. On n'a plus qu'à lire sur la burette le nombre de divisions employées pour la saturation. S'il en a fallu, par exemple, 40, cela indique que la potasse ou la soude essayées contiennent 40 % d'alcali réel: c'est ce qu'on appelle le *titre pondéral* d'un alcali, qu'il ne faut pas confondre avec le *titre ou degré alcalimétrique*.

Dans le commerce, on se sert encore quelquefois de la

(1) Suivant le diamètre du bec de la burette, il faut de 6 à 10 gouttes de liqueur normale pour faire $1/2$ c. c. ou 1 degré; 2 gouttes représentent donc en moyenne $1/4$ de degré.

méthode de Descroizilles, et l'on entend alors par *degré* ou *titre alcalimétrique* la quantité en poids d'acide sulfurique (SO_3, HO) que peuvent saturer 100 parties de potasse. Quand on dit, par exemple, qu'un alcali est à 56 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de cet alcali contiennent en potasse une quantité pouvant saturer 56 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

§ 2. **Procédé de Descroizilles.** — Voici en quoi consiste le procédé de Descroizilles : on prépare une liqueur normale (liqueur d'épreuve) avec :

Acide sulfurique à 66° Baumé. . . .	100 grammes.
Eau pure.	900 grammes.

Cette liqueur est introduite dans un tube de verre à pied, appelé *alcalimètre*. Cet instrument est divisé en 100 parties, et chacune des divisions contient $0^{\text{s}}, 50$ de liqueur d'épreuve, représentant $0^{\text{s}}, 05$ d'acide sulfurique. D'autre part, on fait dissoudre 5 grammes de la potasse ou de la soude à essayer, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol à cette dissolution, et, au moyen de l'alcalimètre, on y verse la liqueur d'épreuve jusqu'à saturation. (Descroizilles faisait l'opération dans un verre à boire, son réactif coloré était le sirop de violettes, et en guise d'agitateur il se servait d'une baguette de bois.) Le nombre de divisions dépensées représente le *titre* ou *degré alcalimétrique*. Ce degré alcalimétrique ne correspond pas au degré centésimal, comme nous l'avons déjà dit ; il fait connaître seulement la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer 100 grammes de potasse ou de soude. Si, par exemple, pour saturer les 5 grammes de potasse ou de soude mis en expérience, il a été nécessaire de verser 60 divisions de liqueur d'épreuve, cela montre que ces 5 grammes d'alcali ont exigé 60 fois $0,05 = 3$ grammes d'acide sulfurique, (car chaque division de l'alcalimètre contient $0,05$ d'acide sulfurique à 66°), et 100 grammes de la potasse ou de la soude essayées exigeront 20 fois plus, c'est-à-dire $20 \times 3 = 60$ gr. d'acide sulfurique. On dit alors que l'alcali marque 60 degrés.

On voit donc que, pour obtenir le *titre pondéral*, la seule

différence consiste à opérer sur 4^{sr}806 de potasse au lieu de 5 grammes. Il est par conséquent facile, à l'aide d'une simple proportion, de transformer le *degré pondéral* en *degré alcalimétrique*, et vice-versà.

Si l'on veut, par exemple, ramener le titre pondéral 60 au degré alcalimétrique correspondant, on posera la proportion suivante :

$$\frac{4,806}{60} = \frac{5}{x}, \text{ d'où } x = \frac{5 \times 60}{4,806} = 62,42 \text{ degrés alcalimétriques.}$$

§ 3. Présence dans l'alcali à essayer d'un sulfate et d'un chlorure — dans les soudes brutes ; du sulfure et de l'hypo-sulfite. — Remarquons que, dans un essai alcalimétrique tel que nous venons de l'exposer, la potasse qui se trouve sous forme de sulfate et de chlorure échappe à l'évaluation ; car l'acide sulfurique ne porte son action que sur le carbonate et sur l'alcali libre, s'il y en a, tandis qu'il n'agit pas sur les autres sels, ou du moins s'il agit il met en liberté une quantité correspondante d'acide qui, dans l'essai, joue le même rôle que l'acide sulfurique.

Pour doser les sulfates, on sature un poids déterminé de l'alcali à essayer par de l'acide azotique pur ou de l'acide chlorhydrique pur, étendu d'eau, puis on y verse du chlorure de baryum en solution titrée.

Il est avantageux de préparer la solution normale de chlorure de baryum, de manière qu'elle soit décomposée entièrement par un égal volume de liqueur sulfurique normale. On y parvient en faisant dissoudre 248^{sr},435 du composé barytique dans une quantité d'eau distillée telle, que la dissolution occupe le volume de 1 litre. Cette liqueur étant introduite dans la burette alcalimétrique, on la verse peu à peu dans une dissolution de 4^{sr},806 de potasse à essayer, et le nombre des divisions qu'on emploie pour la précipitation complète du sulfate, fait connaître en centièmes la proportion de potasse (KO) contenue, à l'état de sulfate, dans la potasse à analyser. Si, par exemple, on a dépensé 12 divisions, c'est que la potasse essayée renferme 12 % de potasse pure à l'état de sulfate. — Le dosage volumétrique des sulfates par le chlorure de baryum est une opération minu-

tieuse, et qui exige de nombreux tâtonnements. Comme il n'est guère possible de saisir l'instant où la précipitation est complète, il faut, vers la fin, filtrer un peu de la liqueur à laquelle on ajoute une ou deux gouttes de chlorure de baryum. Si elle ne se trouble pas, il faut recommencer l'essai ; car il peut se faire qu'on ait versé un excès de solution normale ; si, au contraire, il se produit un trouble ; on y ajoute une nouvelle quantité de chlorure de baryum, on réunit le liquide filtré au reste de la dissolution, on agite pour mélanger, on filtre de nouveau et on essaie encore avec le chlorure de baryum, en ayant le soin de ne pas opérer sur les premières portions du liquide filtré. On continue ces opérations successives, filtration et précipitation, jusqu'au moment où une goutte de solution normale de chlorure de baryum ne détermine plus aucun trouble dans la liqueur.

Quant aux chlorures, on peut les doser avec une solution titrée d'azotate d'argent (voir page 24), après avoir saturé l'alcali par de l'acide azotique pur.

En ajoutant les quantités ainsi trouvées au titre obtenu par l'essai alcalimétrique, on aura la quantité totale de potasse ou de soude contenue dans l'échantillon à analyser.

Si l'on opère sur des soudes brutes du commerce, celles-ci contiennent quelquefois du sulfure de sodium et de l'hypo-sulfite de soude. Il sera donc bon, avant de faire l'essai, de s'assurer de la présence de ces composés, en y versant un acide qui dégagera de l'acide sulfhydrique, s'il y a un sulfure, et de l'acide sulfureux avec dépôt de soufre, s'il y a un hypo-sulfite. Dans le cas où la soude contiendrait ces deux produits, sulfure et hyposulfite, il faudrait les changer en sulfates, en calcinant la soude avec du chlorate de potasse. Cette précaution est indispensable, car les sulfures, sulfites et hypo-sulfites sont décomposés, comme les carbonates, par l'acide sulfurique et saturent une certaine quantité de la liqueur normale, ce qui donnerait un résultat inexact.

§ 4. **Procédé de MM. Mohr et Astley Price.** — Au lieu de se servir d'acide sulfurique, qui n'est pas toujours monohydraté, il serait préférable d'avoir recours à l'acide oxalique. Si l'on tient compte, en effet, de l'observation de M. Marignac, que l'acide sulfurique réputé monohydraté contient, en outre,

$\frac{1}{12}$ de HO (SO³,HO + $\frac{1}{12}$ HO), on verra que l'essai pratiqué avec un tel acide ne saurait conduire à un résultat parfaitement exact; tandis que l'acide oxalique, cristallisé, pur et bien sec, est d'une composition constante. L'acide oxalique offre de plus l'avantage de pouvoir être purifié très-facilement. Il n'y a pour cela qu'à pulvériser l'acide du commerce, et à le traiter par une quantité d'eau tiède insuffisante pour le dissoudre entièrement; on filtre la liqueur et on la fait cristalliser. Les cristaux sont recueillis sur un entonnoir pour les faire égoutter, et enfin on les sèche sur une feuille de papier buvard. En ne dissolvant qu'incomplètement l'acide du commerce, on a pour but d'éliminer l'oxalate de potasse et l'oxalate de chaux, qu'il contient souvent. L'acide obtenu par ce moyen est ordinairement pur (1). Il est inaltérable à l'air; il n'est ni efflorescent ni déliquescant. L'acide sulfurique, au contraire, étant très-avide d'eau, en absorbe une certaine quantité chaque fois qu'on débouche le flacon, et la liqueur normale s'affaiblit de plus en plus. Voici comment on procède à un essai alcalimétrique, au moyen de l'acide oxalique. La liqueur normale se prépare avec :

Acide oxalique cristallisé pur, C²O³,3,HO, 1 Eq^t = 63 gr.
Eau distillée, q. s. pour faire le volume de 1 litre.

Supposons qu'on veuille titrer une potasse: on en pèse 4 équivalent, qu'on fait dissoudre dans un litre d'eau.

Potasse à essayer. 47^{gr},1
Eau distillée, q. s. pour faire le volume de 1 litre.

On prend 100^{cc} de cette solution = 4^{gr},74 de potasse à essayer, qu'on introduit dans une capsule de porcelaine. On y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, puis, à l'aide d'une burette graduée en $\frac{1}{10}$ de cent. cube, on y verse la solution titrée d'acide oxalique. On opère la saturation comme avec l'acide sulfurique et avec les mêmes précautions. On fait un second essai dans les conditions que nous avons

(1) Il est bon pourtant de s'en assurer en le chauffant sur une lame de platine: il ne doit laisser aucun résidu.

exposées précédemment, et l'on arrive ainsi au titre exact à un demi-centième près. Il est clair que ce titre sera directement proportionnel à la quantité d'acide oxalique employée à saturer la potasse. Si l'on dépensait 100^{cc} de liqueur oxalique normale ($=\frac{1}{10}$ d'éqt ou 6^{sr},3 d'acide), cela correspondrait à $\frac{1}{10}$ d'éqt = 4^{sr},74 de potasse pure; ce qui ne peut pas être dans le cas d'une potasse du commerce. Mais, supposons qu'il ait fallu dépenser seulement 25^{cc} de liqueur oxalique, cela indiquera que le sel soumis à l'expérience ne renferme que 25 % de potasse réelle, libre ou carbonatée.

Le nombre de centimètres cubes de liqueur normale dépensés indique donc directement et en centièmes la richesse de l'alcali.

§ 5. Alcalimétrie par la méthode indirecte ou méthode par reste. — Cette méthode consiste à verser immédiatement dans la solution alcaline, un excès d'acide, et à déterminer ensuite cet excès à l'aide d'une solution d'alcali caustique, préalablement titrée avec l'acide normal.

On commence par faire une solution de soude caustique, NaO,HO, capable de saturer exactement, à volume égal, la liqueur normale oxalique. (Si la soude caustique était chimiquement pure, il en faudrait un équivalent = 40 grammes pour eau distillée 1 litre).

Quand on a ajouté à la solution de l'alcali, que l'on veut essayer, un excès de liqueur oxalique, il faut, à l'aide de la solution titrée de soude caustique introduite dans une burette graduée, déterminer l'excès d'acide employé; on y parvient facilement en ajoutant goutte à goutte la solution de soude, qui bientôt ramène au bleu la liqueur rougie par l'excès d'acide. Supposons qu'on ait ajouté un volume de liqueur oxalique = 60^{cc}, de manière à rougir la liqueur. Si maintenant il faut verser 8^{cc} de solution titrée de soude caustique pour la faire virer au bleu, il est évident que la dépense réelle de liqueur oxalique, pour saturer l'alcali soumis à l'essai, sera de 60^{cc} — 8^{cc} = 52^{cc}; ce qui représente, en centièmes, la richesse de la potasse = 52 %. Par cette méthode, on évite l'inconvénient dû au dégagement de l'acide carbonique, et l'on arrive à d'excellents résultats.

Les méthodes alcalimétriques, que nous avons exposées,

s'appliquent également au titrage de l'ammoniaque, du borax, de la chaux, de la baryte et de la strontiane. Mais dans le cas de ces trois derniers corps, les acides sulfurique et oxalique, formant avec ces bases des composés insolubles ou peu solubles, il est convenable d'employer l'acide azotique qui, en s'unissant à ces mêmes bases, donne naissance à des sels solubles. L'acide peut être titré au moyen de la solution alcaline normale, et alors on opère par la méthode indirecte.

§ 6. Dosage de l'alcali libre contenu dans une potasse ou une soude du commerce. — Les carbonates de potasse et de soude du commerce contiennent souvent des alcalis caustiques, dont on peut avoir intérêt à connaître les proportions; on y arrive par les méthodes suivantes:

a. — On prend un certain poids, 10 grammes, par exemple, du sel alcalin à examiner, qu'on fait dissoudre dans de l'eau distillée. On introduit cette solution dans un flacon à l'émeri d'une capacité connue de 300^{cc}, supposons, on ajoute un faible excès d'une solution de chlorure de baryum, c'est-à-dire une quantité suffisante pour qu'il ne se forme plus de précipité. On agite, on remplit le flacon avec de l'eau distillée, on le bouche et on laisse déposer (1). S'il y a un alcali libre dans le carbonate de potasse ou de soude à essayer, cet alcali met en liberté une quantité équivalente de baryte, qu'on dose par l'un des deux procédés ci-après:

1° On puise avec une pipette 100^{cc} du liquide clair, qu'on introduit dans un flacon, et on y fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite la baryte à l'état de carbonate de baryte. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé avec soin et calciné légèrement. Le poids du carbonate de baryte, multiplié par trois (puisqu'on n'a opéré que sur le tiers de la liqueur), fait connaître la proportion d'alcali caustique que renferment les 10^{gr} de sel alcalin: 100 grammes de carbonate de baryte correspondent à 47^{gr},84 de KO et à 31^{gr},47 de NaO;

2° On prend 100^{cc} du liquide éclairci par le repos, on les

(1) On ne doit pas filtrer, parce que le papier retient de la baryte caustique, et on trouverait moins d'alcali que le sel soumis à l'essai n'en contient (A. Müller, *Journ. f. prakt. Chem.*: LXXXIII, 384).

place dans une capsule de porcelaine, on y ajoute de la teinture de tournesol et on y fait couler goutte à goutte de l'acide azotique titré, contenu dans une burette graduée, jusqu'à ce que le mélange vire franchement au rouge. La quantité de liqueur acide employée permet de calculer la proportion de baryte qui se trouve dans la liqueur et, par suite, celle de potasse caustique ou de soude caustique contenue dans le carbonate alcalin.

b. — M. G. Tissandier a donné un procédé plus simple pour doser les alcalis libres dans les potasses et les soudes du commerce.

On introduit 10 grammes du sel alcalin pulvérisé dans un flacon à l'émeri, avec 100^{cc} d'alcool à 92° cent. On laisse en contact pendant un quart d'heure environ, en agitant fréquemment, après quoi on filtre, autant que possible à l'abri de l'air. On prend 50^{cc} de liqueur, qui correspondent à 5 gr. de sel alcalin et on en mesure le degré alcalimétrique au moyen d'une liqueur acide titrée.

§ 7. Analyse d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. — Dans le commerce, on falsifie souvent les potasses avec du carbonate de soude qui est d'un prix moins élevé. Comme les méthodes alcalimétriques que nous avons décrites ne peuvent pas faire connaître la fraude, il arrive qu'on évalue la soude mélangée, en quantité équivalente de carbonate de potasse. Quand on veut être fixé sur la valeur positive d'une potasse du commerce, il est donc nécessaire de rechercher si elle renferme de la soude et d'en déterminer la proportion. Le sel alcalin peut être analysé au moyen du bichlorure de platine, qui sépare la potasse à l'état de chloroplatinate, dont le poids sert à calculer la quantité totale de potasse. On peut encore verser dans l'alcali, préalablement transformé en chlorure, du biméta-antimoniate de potasse, qui forme avec la soude un précipité grenu d'antimoniate de soude, dont le poids permet d'apprécier la quantité de soude, qui se trouve dans la potasse soumise à cet essai (Frémy). Mais ces procédés sont assez longs et assez délicats : on en a imaginé d'autres, qui donnent des résultats suffisamment exacts pour la plupart des usages techniques.

a. *Procédé de Gay-Lussac.* — Le plus ancien de ces procédés est celui qui a été employé par Gay-Lussac pour l'analyse d'un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium. Il repose sur l'abaissement de température, produit par chacun de ces deux sels. Ainsi, lorsqu'on fait dissoudre 50 grammes de chlorure de potassium en poudre fine dans 200 grammes d'eau, et qu'on opère dans un vase du poids de 183 grammes, l'abaissement de température qu'on observe est de $41^{\circ},4$, tandis que le sel marin, dans les mêmes circonstances, détermine un abaissement de $4^{\circ},9$ seulement.

On transforme les deux sels en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique, on évapore la dissolution jusqu'à siccité et on calcine légèrement. On pèse 50 grammes du résidu salin et on les fait dissoudre rapidement dans 200 grammes d'eau, contenus dans un vase de verre d'une capacité de 320^{cc} environ. Le sel et l'eau doivent être à la même température, et on a eu soin de prendre celle de l'eau avant d'y mettre le sel. On introduit le thermomètre dans le liquide, puis l'on imprime au vase un mouvement circulaire très rapide, qui favorise la dissolution. La température s'abaisse immédiatement; on suit attentivement la colonne mercurielle dans sa course descendante, et l'on note le degré le plus bas qu'elle atteint. Supposons que l'eau, avant l'expérience étant à 16° , le thermomètre soit descendu à 40° , lors de la dissolution des chlorures; l'abaissement de température 6° donnera, en consultant la table ci-dessous, dressée par Gay-Lussac : $43,46$ pour 100, de chlorure de potassium et $56,84$ pour 100, de chlorure de sodium. Il est facile ensuite de transformer, par le calcul, ces chlorures en carbonates correspondants :

TABLE DE GAY-LUSSAC

Donnant en centièmes la quantité de chlorure de potassium, correspondante aux abaissements de température dans un mélange de sel marin et de chlorure de potassium.

Abaissement de température.	Chlorure de potassium.	Abaissement de température.	Chlorure de potassium.	Abaissement de température.	Chlorure de potassium.	Abaissement de température.	Chlorure de potassium.
1°,9	0,00	4°,3	25,26	6°,7	50,57	9°,1	75,79
2°,0	1,05	4°,4	26,31	6°,8	51,58	9°,2	76,84
2°,1	2,10	4°,5	27,37	6°,9	52,63	9°,3	77,89
2°,2	3,16	4°,6	28,42	7°,0	53,68	9°,4	78,95
2°,3	4,21	4°,7	29,47	7°,1	54,74	9°,5	80,00
2°,4	5,26	4°,8	30,53	7°,2	55,79	9°,6	81,05
2°,5	6,31	4°,9	31,58	7°,3	56,84	9°,7	82,10
2°,6	7,37	5°,0	32,63	7°,4	57,89	9°,8	83,16
2°,7	8,42	5°,1	33,68	7°,5	58,95	9°,9	84,21
2°,8	9,47	5°,2	34,74	7°,6	60,00	10°,0	85,26
2°,9	10,53	5°,3	35,79	7°,7	61,05	10°,1	86,31
3°,0	11,58	5°,4	36,84	7°,8	62,10	10°,2	87,37
3°,1	12,63	5°,5	37,89	7°,9	63,16	10°,3	88,40
3°,2	13,68	5°,6	38,95	8°,0	64,21	10°,4	89,47
3°,3	14,74	5°,7	40,00	8°,1	65,26	10°,5	90,53
3°,4	15,79	5°,8	41,05	8°,2	66,31	10°,6	91,58
3°,5	16,84	5°,9	42,10	8°,3	67,37	10°,7	92,63
3°,6	17,89	6°,0	43,16	8°,4	68,42	10°,8	93,68
3°,7	18,95	6°,1	44,21	8°,5	69,47	10°,9	94,74
3°,8	20,00	6°,2	45,26	8°,6	70,53	11°,0	95,79
3°,9	21,05	6°,3	46,31	8°,7	71,58	11°,1	96,84
4°,0	22,10	6°,4	47,37	8°,8	72,63	11°,2	97,89
4°,1	23,16	6°,5	48,42	8°,9	73,68	11°,3	98,95
4°,2	24,21	6°,6	49,47	9°,0	74,74	11°,4	100,00

b. — *Procédé de M. Pesier.* — Les industriels se servent aujourd'hui, particulièrement dans le Nord, de la méthode qu'on doit à M. Pesier, pharmacien à Valenciennes. Cette méthode est basée sur les faits suivants : 1° Une solution saturée de sulfate de potasse possède, à la même température, une densité constante ; 2° le sulfate de soude détermine, dans une solution saturée de sulfate de potasse, un accroissement de densité, qui peut être apprécié par un aréomètre particulier nommé *natromètre*.

On prend 50 grammes de la potasse à essayer, qu'on fait dissoudre dans la plus petite quantité d'eau possible ; on filtre, et après avoir lavé le filtre avec de l'eau distillée, on verse dans la liqueur un excès d'acide sulfurique. On évapore à siccité dans une capsule de porcelaine, et on chauffe ensuite

jusqu'à fusion tranquille du sel. On retire alors la capsule du feu ; quand elle est refroidie, on fait dissoudre son contenu dans un peu d'eau (moins de 300^{cc}), et, avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse pur, on neutralise l'acide sulfurique en excès ; on obtient ainsi une solution saturée de sulfate de potasse à la température de l'atmosphère ambiante. On filtre cette liqueur dans une éprouvette à pied, portant un trait de jauge indiquant la capacité de 300^{cc}. On lave le filtre avec une solution saturée de sulfate de potasse pur, qui sert en même temps à compléter le volume de 300^{cc}. Le liquide étant arrivé à la hauteur du trait, on en mélange avec soin les différentes couches et on y plonge le natromètre (1).

Cet instrument, qui a la même forme que les aréomètres ordinaires, porte sur sa tige deux échelles dont les zéros coïncident ; l'une de ces échelles, qui est teintée de rose, est celle des températures : elle indique, pour chaque degré du thermomètre centigrade, le point d'affleurement dans une solution saturée de sulfate de potasse pur ; l'autre, qui est contiguë à la première, est l'échelle sodique : elle représente des centièmes de soude (NaO).

Si la potasse est pure, le natromètre affleure au degré de température auquel a lieu l'expérience ; mais si elle renferme de la soude, il marquera un certain nombre de degrés en sus, et à côté du nombre qui exprime cet excédant, lu sur l'échelle des températures, on trouvera sur l'échelle sodique le nombre représentant en centièmes la quantité de soude contenue dans la potasse. Supposons, par exemple, que dans une expérience faite à + 20° le natromètre affleure à 38° ; il y a une différence de 18°, en regard desquels on lit sur l'échelle sodique le nombre 6 (2), ce qui veut dire que la

(1) C'est ainsi qu'il faut faire pour transformer tous les sels en sulfates ; mais le plus souvent, on se contente d'opérer plus simplement. Les 50 gr. de potasse sont dissous dans 200 gr. d'eau distillée environ ; la dissolution est neutralisée par l'acide sulfurique. Lorsqu'elle est refroidie à la température ambiante, on la filtre, on lave le filtre avec une solution saturée de sulfate de potasse pur ; on complète le volume de 300^{cc} avec cette même solution et, après avoir agité, on peut introduire le natromètre.

(2) Comme trois degrés de l'échelle des températures n'occupent qu'un espace à peu près égal à un centième de soude, on peut négliger, sans grande erreur, les fractions de degré du natromètre.

potasse essayée contient 6 % de soude (NaO).

M. Pesier a dressé une table indiquant combien les quantités trouvées représentent de carbonate, de chlorure ou de sulfate.

§ 8. Applications de l'alcalimétrie. — a. Titre d'une dissolution de potasse ou de soude. — Le procédé de Gay-Lussac permet de déterminer facilement le titre d'une dissolution alcaline.

On prend 50^{cc} de cette dissolution, qu'on sature par l'acide sulfurique normal en suivant les indications données précédemment. S'il faut employer, par exemple, 35 divisions de la burette alcalimétrique pour opérer la saturation et si c'est à de la potasse qu'on a affaire, la quantité de cet alcali sera donnée par la proportion :

$$\frac{100}{4,806} = \frac{35}{x}, \text{ d'où } x = \frac{4,806 \times 35}{100} = 1 \text{ gr. } 68.$$

50^{cc} de la dissolution contenant 1 gr. 68 de potasse, un litre en contiendra 20 fois plus, c'est-à-dire 33 gr. 6.

Si, en opérant sur une dissolution de soude, on dépensait le même volume de liqueur normale sulfurique, on aurait :

$$\frac{100}{3,163} = \frac{35}{x}, \text{ d'où } x = \frac{3,163 \times 35}{100} = 1 \text{ gr. } 107,$$

et un litre de dissolution renfermerait 22 gr. 14 de soude.

On peut aussi employer, pour cette détermination, la liqueur oxalique normale, d'après le procédé de MM. Mohr et Astley Price, que nous avons décrit.

Lorsque la dissolution est très-pauvre en alcali, et si d'ailleurs on n'en a que très-peu à sa disposition, il est préférable d'opérer comme il suit pour en mesurer l'alcalinité.

On prépare d'abord une solution très-faible d'acide sulfurique pur, dont on détermine le titre avec le chlorure de baryum, et par la méthode des pesées, c'est-à-dire qu'on transforme un volume connu de cet acide délué, en sulfate de baryte qui, lavé, séché, calciné et pesé, fait connaître la quantité réelle d'acide SO³ contenue dans l'acide étendu. Sup-

posons que le titre ainsi trouvé soit de 0 gr. 004 de SO^3 , par centimètre cube.

On introduit dans une capsule de porcelaine 40^{cc} de la dissolution alcaline, on y ajoute du tournesol, et à l'aide d'une burette divisée en 1/10 de c. c., on y verse la liqueur sulfurique titrée, jusqu'à ce que le mélange vire au rouge. Si l'on a employé, par exemple, 3^{cc},5 d'acide dilué (= 0 gr. 0035 SO^3), on posera la proportion suivante, en admettant que ce soit de la potasse que renferme la dissolution :

$$\begin{array}{l} \text{SO}^3 = \frac{40}{47,40} = \frac{0 \text{ gr. } 0035}{x}, \text{ d'où } x = \frac{0,0035 \times 47,40}{40} = 0^{\text{sr}},0044 \\ \text{KO} = \end{array}$$

40^{cc} de la dissolution contenant 0 gr. 0044 de potasse, un litre en contiendra 100 fois plus, c'est-à-dire 0 gr. 44.

Pour rendre l'analyse plus exacte, il convient de rechercher le volume d'acide titré nécessaire pour rougir la teinture de tournesol. A cet effet, on met dans une capsule de porcelaine 40^{cc} d'eau distillée et autant de teinture de tournesol qu'on doit en ajouter à la dissolution alcaline, puis on y verse goutte à goutte la liqueur acide, jusqu'à ce que le liquide vire au rouge pelure d'oignon. S'il faut employer, supposons trois divisions, on retranchera ce chiffre du nombre observé dans l'essai. Il est bon, en outre, de conserver le liquide ainsi rougi, pour amener la dissolution alcaline exactement à la même teinte.

b. *Essai des cendres.* — Les cendres des végétaux ne peuvent pas être traitées directement par l'acide sulfurique normal, parce qu'elles contiennent une proportion assez considérable de matière terreuse, notamment du carbonate de chaux, qui saturerait une quantité équivalente d'acide sulfurique ; l'analyse alcalimétrique doit donc être faite seulement sur la partie soluble des cendres.

On fait bouillir pendant quelques minutes 48 gr. 06 de cendres avec 250 à 300^{cc} d'eau, on jette le mélange sur un filtre qu'on lave ensuite à l'eau bouillante. Le liquide étant refroidi, on y ajoute assez d'eau pour faire le volume de 500^{cc} et on mélange le tout.

Comme cette liqueur est peu riche en alcali, on en prend

100 ou 150^{cc} au lieu de 50, et l'on effectue la saturation par le procédé ordinaire ; seulement on divise par deux ou par trois le titre observé. Si, par exemple, on a pris 150^{cc} de dissolution alcaline, et qu'il ait fallu employer 42 divisions de la burette alcalimétrique, on doit en conclure que les cendres essayées contiennent $\frac{12}{3} = 4$ centièmes de potasse (KO).

c. *Analyse des azotates de potasse ou de soude.* — Nous avons décrit (chap. XI, page 82 et suivantes), d'autres procédés d'analyses des azotates ; mais la méthode alcalimétrique pouvant s'appliquer au dosage de l'azotate de potasse et de l'azotate de soude, nous croyons utile d'indiquer ici la marche à suivre dans ce procédé :

On pèse 4^{gr}806 d'azotate de potasse, qu'on mêle avec la moitié de son poids de charbon de bois et 4 à 5 parties d'une matière inerte comme le sel marin. L'addition de cette dernière substance a pour but de modérer l'action du charbon sur le nitre, action qui sans cela serait très-vive et pourrait occasionner une perte de matières par projections. On calcine ce mélange au rouge cerise dans un creuset de platine ; l'azotate de potasse est seul décomposé et transformé en carbonate de potasse, qui reste mêlé au chlorure de sodium. Ce résidu étant refroidi, on le dissout dans l'eau et on le neutralise par l'acide sulfurique normal. Le nombre de divisions de cet acide employé pour la saturation indique, en centièmes, la proportion de potasse pure et anhydre, qui se trouve dans l'azotate à essayer. Supposons qu'il ait fallu 42 divisions d'acide normal, c'est que l'azotate renferme 42 % de potasse, et on aura la quantité d'azotate de potasse, qui correspond à ce chiffre, par la proportion suivante :

$$\frac{\text{KO}}{\text{KO, AzO}_5} = \frac{47,40}{101,40} = \frac{42}{x}, \text{ d'où } x = \frac{101,40 \times 42}{47,40} = 90,15$$

L'azotate de potasse essayé contient donc 90,15 % d'azotate de potasse pur.

Le reste est en général constitué par de l'eau, du chlorure de potassium et du chlorure de sodium, que renferment ordinairement les salpêtres du commerce.

L'azotate de soude peut être analysé de la même manière que l'azotate de potasse; seulement on opère sur 3^{sr},163, au lieu de 4^{sr},806.

Cette méthode d'analyse est moins exacte que celle qui a été donnée par Pelouze, et que nous avons exposée précédemment.

d. *Dosage de l'alcali d'un savon.* — L'analyse complète des savons comprend : le dosage de l'eau, de l'alcali et des acides gras, ainsi que la recherche et le dosage des matières étrangères provenant d'une fabrication défectueuse, ou qu'on y a ajoutées frauduleusement.

La proportion d'alcali contenue dans un savon peut être facilement déterminée par un essai alcalimétrique. On recherche d'abord si le savon est à base de potasse ou à base de soude. Dans le premier cas, on pèse 4^{sr},806 de savon qu'on incinère avec soin dans un creuset de platine ou d'argent : cette opération a pour effet de transformer la potasse en carbonate de potasse. On dissout le résidu dans l'eau, on filtre pour séparer les matières insolubles, et l'on sature par l'acide sulfurique normal, dont le volume dépensé indique la proportion de potasse.

Si le savon était à base de soude, on en prendrait seulement 3^{sr},163 pour faire l'essai.

Pour cette détermination, ainsi que pour tous les essais alcalimétriques en général, il va sans dire qu'on peut employer une liqueur acide autre que celle de Gay-Lussac, la liqueur oxalique normale de Mohr, par exemple, et alors on prend 4^{sr},71 de savon de potasse et 3^{sr},10 de savon de soude, qu'on soumet à l'essai; en opérant sur ces quantités, on obtient immédiatement la richesse en centièmes. Une dilution quelconque d'acide sulfurique, dont le titre a été établi avec soin, peut également servir à un essai alcalimétrique. On opère, dans ce cas, sur un poids arbitraire de la substance, 5^{sr} ou 10^{sr}, par exemple; mais il y a alors un petit calcul à faire pour arriver au résultat.

§ 9. **Dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux.** — Le titrage de l'ammoniaque liquide du commerce s'effectue par un essai alcalimétrique ordinaire. Mais lorsqu'il s'agit

de doser l'ammoniaque contenue dans les eaux douces, il faut d'abord isoler l'alcali. Pour faire cette analyse, on emploie habituellement la méthode de M. Boussingault, méthode qui consiste à chauffer l'eau avec de la potasse caustique dans un appareil distillatoire, et à recueillir les $\frac{2}{3}$ du liquide; le produit distillé est ensuite soumis à un essai alcalimétrique. M. Boussingault a établi le principe suivant : *Quand on distille de l'eau renfermant une très-faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation.*

La potasse caustique est nécessaire pour décomposer les sels ammoniacaux et pour retenir l'acide carbonique libre ou à l'état de bicarbonate, que certaines eaux renferment en proportion suffisante pour modifier le titre de la liqueur ammoniacale.

On peut donner à l'appareil la disposition représentée par la fig. 9 (Voir page 88); seulement les deux ballons B et b sont remplacés par un seul ballon de 2 litres, muni d'un tube à dégagement, se rendant dans le récipient R, et d'un tube droit ouvert aux deux bouts, plongeant jusqu'au fond du ballon. On introduit l'eau à analyser par le tube droit, on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution de potasse caustique, on bouche le tube avec un bon liège et on distille, après avoir placé dans le récipient et dans le tube à boules des volumes connus d'acide sulfurique titré. On arrête l'opération lorsque le liquide du ballon s'est réduit à la moitié de son volume environ. La liqueur contenue dans le récipient et dans le tube à boules est versée dans un vase à saturation et additionnée de teinture de tournesol, qui rougit à cause de l'excès d'acide. On termine la saturation par une liqueur alcaline titrée, et le volume dépensé sert à calculer la quantité d'ammoniaque qui existait dans l'eau. (Voir, pour les détails de cette seconde partie de l'opération, le dosage de l'azote par le procédé de M. Péligot, chap. 29, § 2.)

Les eaux de source, de rivière et de pluie ne renfermant ordinairement qu'une faible quantité d'ammoniaque, quelques milligrammes par litre, il est convenable d'employer des liqueurs titrées très-étendues. S'il n'y a que des traces

d'ammoniaque dans l'eau à analyser, il faut opérer sur plusieurs litres (de 4 à 10).

La teinture de tournesol, qu'on emploie dans ce dosage, doit être amenée à un grand degré de sensibilité. Pour cela, on divise un certain volume de teinture en 2 parties égales; l'une des parties étant rougie très-légèrement par un acide, on la mêle ensuite avec l'autre, et l'on a ainsi un réactif très-impressionnable.

M. Boussingault recommande également de mettre en contact avec de l'acide sulfurique concentré, les vases et tubes de verre dont on se sert dans cette opération, afin de dissoudre l'alcali libre du verre.

Ce procédé est applicable au dosage de l'ammoniaque contenue dans les engrais, et à l'analyse des sels ammoniacaux.

§ 10. Essai du borax.— La méthode alcalimétrique se prête facilement à l'analyse du borax, comme l'a montré Gay-Lussac.

On fait dissoudre à chaud 15^{gr} du borax à essayer dans 50^{cc} d'eau, et après avoir coloré la solution avec du tournesol, on la sature par l'acide sulfurique normal jusqu'à ce que le mélange acquière la couleur pelure d'oignon, qui caractérise les acides forts.

Il y a quelques précautions à prendre pour observer exactement la réaction finale. Lorsqu'on verse la liqueur normale sulfurique, l'acide borique mis en liberté fait virer au rouge vineux la teinture de tournesol. Mais sur la fin de la saturation, la liqueur chaude tient en dissolution une grande quantité d'acide borique, et, sous l'impression de cet acide accumulé, le tournesol prend une couleur rouge plus vive, qui rend très-difficile à apprécier le passage à la teinte pelure d'oignon. Aussi, faut-il, d'après le conseil de Gay-Lussac, refroidir la dissolution, quand on a versé à peu près les 9/10 de l'acide normal nécessaire pour opérer la décomposition du borax; on termine ensuite la saturation, lorsque l'acide borique s'est en grande partie séparé.

Gay-Lussac a reconnu, en outre, qu'un mélange de sulfate de soude et d'acide borique, fait dans les proportions que donne l'expérience ci-dessus, et coloré par la teinture de tournesol, exige 3 gouttes ou 1/2 division d'acide normal

pour passer à la couleur pelure d'oignon ; du nombre obtenu dans l'essai, on doit donc retrancher $1/2$ division.

Supposons que, pour saturer 15^{sr} d'un borax, on ait employé, correction faite, 72 divisions = 72 demi-centim. cubes : 100 demi-cent. cubes d'acide sulfurique normal correspondent à $3^{\text{sr}},463$ de soude ; les 15^{sr} de borax soumis à l'essai contiennent donc une quantité de soude

$$= \frac{3,463 \times 72}{100} = 2^{\text{sr}},277.$$

Nous aurons le poids du borax qui correspond à $2^{\text{sr}},277$ de soude, en établissant la proportion suivante :

$$\begin{aligned} \text{Eq}^t \text{ de la soude} &= \frac{31}{190,80} = \frac{2,277}{x}, \text{ d'où } x = \frac{190,80 \times 2,277}{31} = 14^{\text{sr}},014 \\ \text{Eq}^t \text{ du borax} &= 190,80 \end{aligned}$$

Et la richesse du borax essayé en borax pur, sera sur 100 parties :

$$\frac{100 \times 14,014}{15} = 93,43 \%$$

CHAPITRE XIV

HYDROTIMÉTRIE

§ 1. **Procédé de MM. Boutron et Boudet.** — En 1847, M. Clarke a donné l'idée d'une méthode rapide pour apprécier la qualité d'une eau potable ; cette méthode a été régularisée par MM. Boutron et Boudet, qui l'ont fait connaître sous le nom d'hydrotimétrie (de ὑδωρ eau ; τιμή valeur ; μέτρον mesure). Elle est fondée sur la propriété que possède l'eau pure de mousser avec le savon (1), tandis qu'une eau, qui contient des sels de chaux et de magnésie, ne produit le phénomène

(1) MM. Boutron et Boudet ont reconnu qu'il fallait 1 décigramme de savon pour produire, à la surface d'un litre d'eau distillée, la formation de la mousse.

de la mousse, qu'après que ces sels ont été décomposés par le savon, et qu'on a ajouté un léger excès de celui-ci. Dès lors on comprend, qu'à l'aide d'une dissolution titrée de savon, on puisse évaluer la quantité de sels de chaux et de magnésie, que renferment les eaux de sources et de rivières, et partant reconnaître la bonne ou mauvaise qualité de ces eaux, au moins sous le rapport des sels terreux.

Pour préparer la liqueur dite *hydrotimétrique*, on prend :

Savon blanc de Marseille.	100gr
Alcool à 90° centésimaux.	1600gr
Eau distillée pure à 0° hydrotimétrique.	1000gr

On dissout le savon dans l'alcool en chauffant jusqu'à l'ébullition, on filtre pour séparer les sels et les matières étrangères insolubles dans l'alcool, que le savon peut contenir, et on ajoute l'eau distillée à la dissolution filtrée. Le titre de la liqueur ainsi obtenue est généralement très-rapproché de celui qui a été fixé par les auteurs du procédé. Mais le savon n'ayant pas toujours une composition identique, il est nécessaire, avant de faire servir cette liqueur à l'analyse des eaux, de la soumettre à un essai pour en fixer la valeur réelle.

Cet essai s'exécute au moyen d'une burette spéciale, qu'on désigne sous le nom d'*hydrotimètre*, et d'un flacon bouché à l'émeri de 60 à 80^{cc} de capacité, jaugé à 40^{cc} par un trait circulaire.

La burette est graduée de telle manière que 23 divisions correspondent à une capacité de 2^{cc},4. Comme il faut une division de la burette pour produire la mousse persistante dans 40^{cc} d'eau distillée pure, on ne compte pas cette première division, et le zéro des degrés est marqué à la seconde division (fig. 10); il s'ensuit que la capacité de 2^{cc},4 n'est divisée qu'en 22 degrés. La liqueur hydrotimétrique doit être titrée de façon que les 23 divisions de la burette comprises entre le trait circulaire marqué au-dessus de 0' et le chiffre 22, c'est-à-dire 22 degrés effectifs, soient rigoureusement nécessaires pour produire une mousse persistante avec 40^{cc} d'une solution calcique appelée *liqueur normale*, préparée avec :

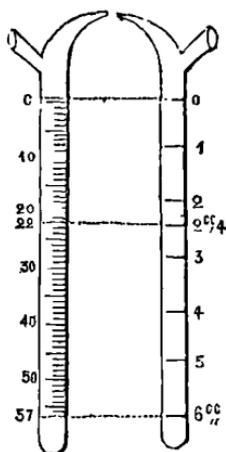


Fig. 10.

Chlorure de calcium pur et fondu, 0 gr. 25 (1)
Eau distillée, q. s. p^r faire 1 litre de liqueur.

Pour titrer la liqueur savonneuse, on introduit dans le flacon jaugé 40^{cc} de la solution calcique, et au moyen de la burette hydrotimétrique, on y fait tomber d'abord 14 à 15 divisions de liqueur de savon, en filet continu, puis on agite vivement : si la mousse persistante ne se produit pas, on verse goutte à goutte la liqueur de savon. De temps en temps on agite le flacon et on laisse reposer pour voir s'il ne se forme pas de mousse qui persiste pendant au moins 40 minutes. Tant qu'on n'est pas arrivé à ce point, on continue d'ajouter de la liqueur savonneuse, en ayant soin d'agiter

vivement le flacon après chaque affusion. Quand on a obtenu la mousse et que celle-ci ne s'est pas affaïssée même au bout de 10 minutes, on s'arrête et on lit le nombre de divisions employées. S'il est de 22, c'est que la liqueur de savon est au titre convenable. Dans le cas où il faudrait employer moins de 22 divisions, on étendrait la liqueur d'une certaine quantité d'eau, en calculant qu'il faut environ 1 23 de son poids d'eau pour en diminuer la force de 1°. On fait ensuite un nouvel essai, puis un troisième et un quatrième, si cela est nécessaire, jusqu'à ce qu'on ait obtenu le titre voulu.

La liqueur normale contenant 0^{gr},25 de chlorure de calcium par litre, 40^{cc} de cette dissolution renferment 0^{gr},01 de chlorure de calcium. Il résulte de là que 22 divisions de liqueur d'épreuve (liqueur savonneuse) correspondent à 0^{gr},01 de chlorure de calcium ; une division ou 1 degré correspond donc à $\frac{0,01}{22} = 0^{\text{gr}},00045$ de chlorure de calcium. Mais, comme dans 1000^{cc} de la solution normale de CaCl il y a 25 fois 40^{cc}, c'est-à-dire 25 fois la quantité qui a été mise en expérience,

(1) On peut substituer au chlorure de calcium, une proportion chimiquement équivalente de tout autre sel capable de fournir avec les acides gras du savon une combinaison insoluble, tel que le chlorure de baryum, l'azotate de baryte, etc.

il s'ensuit qu'une division ou 1 degré de liqueur de savon représente, par litre, une quantité de chlorure de calcium qui est égale à

$$\frac{0,01 \times 25}{22} = 0^{\text{sr}},0114 \text{ (qui équivalent à environ } 0^{\text{sr}},01 \text{ de carbonate de chaux).}$$

D'après ce qui précède, on admet, dans les essais hydrotimétriques, que chaque degré représente environ $0^{\text{sr}},01$ de sels calcaires ou magnésiens par litre d'eau. Comme d'autre part, il faut, suivant MM. Boutron et Boudet, $2^{\text{sr}},326$ de savon pour décomposer $0^{\text{sr}},25$ de chlorure de calcium dissous dans 1 litre d'eau, on peut admettre également que chaque degré hydrotimétrique représente approximativement 1 décigramme de savon; car, si 1 degré hydrotimétrique correspond à $0^{\text{sr}},0114$ de CaCl, cette même quantité de CaCl neutralise un poids de savon égal à

$$\frac{2,326 \times 0,0114}{0,25} = 0^{\text{sr}},106.$$

Une dissolution d'un sel de chaux, de magnésie, de baryte ou de toute autre base capable de former un composé insoluble avec les acides du savon, peut être analysée au moyen de la liqueur d'épreuve, aussi facilement qu'une dissolution de chlorure de calcium; un simple calcul de proportion permet d'établir les poids correspondants à un degré de la burette, par chaque litre de dissolution, pour les sels à bases terreuses. MM. Boutron et Boudet ont d'ailleurs dressé une table que nous donnerons plus loin, et qui fait connaître très-rapidement les résultats.

Si maintenant, on veut appliquer ce procédé à l'analyse d'une eau de source ou de rivière contenant, comme cela arrive le plus ordinairement, des sels de chaux et de magnésie, on opère de la manière suivante :

A. — Détermination du degré hydrotimétrique des eaux.

Avant tout, il est une précaution importante à prendre, c'est de s'assurer par un essai préalable, que l'eau n'est pas trop chargée de sels calcaires ou magnésiens, la méthode

hydrotimétrique ne pouvant fournir d'indications exactes, qu'autant qu'on opère sur une eau marquant au maximum 30 degrés hydrotimétriques.

On met 20 à 25^{er} de l'eau à examiner dans un verre à expérience, et on verse 1^{er} de liqueur de savon. Si après agitation, au moyen d'une baguette de verre, l'eau prend une teinte opaline sans qu'il y ait production de grumeaux, on peut procéder à l'essai hydrotimétrique. Mais si, au contraire, dans cette expérience préliminaire on remarque la formation de flocons ou grumeaux, c'est que cette eau est trop chargée de sels calcaires ou magnésiens pour qu'on puisse l'essayer telle qu'elle est. Il est nécessaire alors de la ramener à un degré inférieur : dans ce but, on l'additionne de 1, 2 ou un plus grand nombre de fois son volume d'eau distillée, suivant son impureté, de façon qu'ainsi étendue elle n'ait pas un degré supérieur à 30 degrés hydrotimétriques. Il est évident que, dans ce cas, le degré observé dans l'essai doit être multiplié par 2, 3, 4, etc., suivant que l'on a ajouté 1, 2, 3, etc., volumes d'eau distillée.

Supposons que l'eau à analyser se trouve dans les conditions voulues pour être essayée telle quelle ; on en introduit 40^{cc} dans le flacon jaugé et on y verse peu à peu, à l'aide de la burette hydrotimétrique, la liqueur de savon jusqu'à ce qu'on obtienne par l'agitation, une mousse légère et persistante. Cette mousse doit former à la surface du liquide une couche régulière de plus d'un demi-centimètre d'épaisseur, et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaisser. Si, pour produire ce phénomène, on a versé 16 divisions, par exemple, de liqueur savonneuse, cela signifie que cette eau consomme en pure perte à peu près 16 décigrammes de savon, par litre, et qu'elle renferme, sous le même volume, environ 16 centigrammes de sels calcaires ou magnésiens. On dit qu'elle marque 16 degrés hydrotimétriques, c'est-à-dire qu'elle occupe le 16^{me} rang dans une classification méthodique ayant pour point de départ l'eau pure représentée par 0^o hydrotimétrique.

MM. Boutron et Boudet ne se sont pas bornés à déterminer en bloc les proportions de chaux et de magnésie contenues dans les eaux, ils ont cherché à étendre davantage les applications de leur méthode, et ils ont essayé de faire de l'hy-

drotimétrie un véritable procédé d'analyse quantitative, permettant de doser l'acide carbonique et les divers sels de chaux et de magnésie, contenus dans les eaux, ainsi que l'acide sulfurique et le chlore, qui se rencontrent souvent dans les eaux douces, sous forme de combinaisons salines.

Les matières minérales, qu'on trouve dans les eaux de rivières et de sources non minérales, sont principalement des carbonates de chaux et de magnésie associés à des proportions variables, mais généralement très-faibles, de ces mêmes bases, à l'état de sulfates, d'azotates ou de chlorures. On y rencontre également quelques sels de potasse et de soude (1), et quelquefois de très-petites quantités de carbonates de fer et de manganèse, de silice et d'alumine (2).

Au point de vue des usages, la valeur des eaux dépend surtout des quantités de chaux et de magnésie qu'elles contiennent, ainsi que de la nature des acides qui sont en combinaison avec ces bases. L'analyse des eaux de sources et de rivières a donc le plus souvent pour but vraiment utile, de doser la chaux et la magnésie, qui existent dans ces eaux, et de déterminer dans quelles proportions ces bases se trouvent combinées avec chacun des différents acides qui les saturent; or, l'hydrotimétrie peut jusqu'à un certain point s'appliquer à la solution de ce problème, en opérant suivant les préceptes posés par MM. Boutron et Boudet.

A part les matières fixes, qui existent en dissolution dans les eaux douces, on y rencontre un gaz, l'acide carbonique libre, qui s'y trouve constamment associé à l'air atmosphérique. L'acide carbonique ayant une influence marquée sur la salubrité des eaux et sur leur valeur industrielle et agricole, on comprend qu'il soit utile de connaître la proportion de ce gaz qu'elles renferment: l'hydrotimétrie peut encore servir à cette détermination. L'acide carbonique, en effet,

(1) Lorsqu'on opère sur des eaux, dont le degré ne s'élève pas au-dessus de 30°, la liqueur d'épreuve est sans action sur les sels de potasse ou de soude, qui se trouvent ordinairement dans ces eaux.

(2) Le fer, le manganèse, la silice et l'alumine forment aussi avec les acides du savon des combinaisons insolubles, leur influence s'ajoute donc à celles qu'exercent sur la liqueur d'épreuve les sels de chaux et de magnésie; mais les proportions de ces substances étant toujours extrêmement faibles, leur présence ne peut donner lieu à des erreurs sensibles.

exerce une action décomposante sur le savon ; cette observation, faite pour la première fois par M. Clarke, a été vérifiée par MM. Boutron et Boudet, qui ont reconnu, en outre, que dans les conditions d'une expérience hydrotimétrique, il fallait 2 équivalents d'acide carbonique pour neutraliser 1 équivalent de savon (1).

Il résulte de ce fait, que le titre hydrotimétrique d'une eau ne représente pas seulement les sels de chaux et de magnésie, mais encore l'acide carbonique libre, qui les accompagne ; toutefois il est facile d'en tenir compte, en suivant la marche ci-après, indiquée par MM. Boutron et Boudet pour l'analyse des eaux douces.

B. — Détermination de l'acide carbonique et des sels de chaux et de magnésie contenus dans les eaux de sources et de rivières.

Cette détermination ne demande que quatre opérations successives, et il ne faut pas plus d'un 1/2 litre d'eau pour les effectuer.

1° On prend d'abord le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel. On a ainsi la somme des actions exercées sur le savon par l'acide carbonique, le carbonate de chaux, les sels de chaux divers et les sels de magnésie contenus dans l'eau essayée.

2° On précipite 50^{cc} de la même eau avec 2^{cc} d'une dissolution d'oxalate d'ammoniaque au soixantième. On agite vivement, à l'aide d'une baguette de verre, et on abandonne au repos pendant une demi-heure ; on filtre la liqueur qui ne renferme plus de sels de chaux ; on en mesure 40^{cc} et on en prend le degré. Cette seconde opération représente les sels de magnésie et l'acide carbonique, qui se trouvaient dans l'eau après la séparation de la chaux.

3° On mesure 400^{cc} de l'eau à analyser, et on les fait bouillir doucement pendant une demi-heure dans un petit ballon. On laisse refroidir complètement et on remplace l'eau, qui s'est évaporée, par une quantité d'eau distillée suffisante

(1) Les choses ne se passent pas ainsi, quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de savon. Le savon est décomposé en savon avec excès d'acide et en bicarbonate de soude, et dans cette réaction 1 équivalent d'acide carbonique correspond exactement à 1 équivalent de savon.

pour rétablir le volume primitif de 100^{cc}. On ferme le ballon avec un bouchon, on agite l'eau avec le dépôt qui s'est formé. On filtre le liquide, et on en prend 40^{cc} qu'on soumet à l'action de la liqueur hydrotimétrique. Le degré obtenu par cette 3^{me} opération représente les sels de magnésie et les sels de chaux autres que les carbonates, ce qui résulte des faits suivants admis et vérifiés par MM. Boutron et Boudet :

« a. Si l'eau contient des bicarbonates de chaux et de magnésie, avec ou sans autres sels de magnésie, pendant l'ébullition les bicarbonates sont transformés en carbonates, le carbonate de chaux se précipite soit seul, soit accompagné d'une petite quantité de carbonate de magnésie; mais par le refroidissement et l'agitation de la liqueur, ce dernier se redissout, de manière qu'en filtrant on ne sépare que le carbonate de chaux.

« b. Si les carbonates de chaux et de magnésie sont associés à un ou plusieurs autres sels de magnésie et de chaux, tels que des sulfates, azotates ou chlorhydrates, et dans des proportions suffisantes pour que la chaux soit en excès, par rapport à l'acide des deux carbonates, il se fait pendant l'ébullition une telle répartition des acides entre les bases, que la liqueur se comporte comme si tout l'acide carbonique qu'elle renferme était combiné avec la chaux, que la moitié de cet acide se dégage, tandis que l'autre moitié se précipite à l'état de carbonate de chaux, et qu'on retrouve dans la liqueur filtrée le reste de la chaux et la totalité de la magnésie combinées avec les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. »

Le degré observé dans cette expérience doit subir une correction : MM. Boutron et Boudet ont constaté, en effet, qu'une dissolution de bicarbonate de chaux dans l'eau distillée, soumise à une longue ébullition et filtrée, se trouble encore d'une manière appréciable par l'oxalate d'ammoniaque, et ils ont reconnu qu'elle marquait sensiblement 3° qui représentent 0^{cc},03 de carbonate de chaux par litre. Il convient donc de retrancher 3° du nombre obtenu.

4° Enfin, dans 50^{cc} de cette même eau bouillie et filtrée, on verse 2^{cc} d'oxalate d'ammoniaque pour éliminer la chaux que l'ébullition n'a pas précipitée. Après avoir agité vivement, on laisse au repos pendant une demi-heure; au bout de ce temps, on filtre la liqueur, et on fait l'essai hydrotimétrique

sur 40^{cc}. Le degré, qu'on obtient ainsi, représente les sels de magnésie, qui n'ont pu être précipités ni par l'ébullition ni par l'oxalate d'ammoniaque.

Supposons que l'on ait trouvé :

- 1^o Le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel. . . = 25^o
 2^o Le degré de l'eau précipitée par l'oxalate d'ammoniaque = 11^o
 3^o Le degré de l'eau après ébullition et filtration. . . . = 15^o
 4^o Le degré de l'eau bouillie et filtrée, puis précipitée par
 l'oxalate d'ammoniaque. = 8^o (1)

On a alors tous les éléments nécessaires pour établir approximativement la composition de l'eau soumise à l'analyse, et voici comment il faut interpréter ces données :

La première, 25^o, représente la somme des actions exercées sur la liqueur savonneuse par l'acide carbonique, le carbonate de chaux, les autres sels de chaux et les sels de magnésie que contient l'eau essayée.

La deuxième, 11^o, représentant les sels de magnésie et l'acide carbonique, qui restaient dans l'eau après l'élimination de la chaux, on a 25^o — 11^o = 14^o qui représentent les sels de chaux.

La troisième, 15^o, réduits à 12^o après correction, représente les sels de magnésie et les sels de chaux autres que le carbonate; par conséquent 25^o — 12^o = 13^o représentent le carbonate de chaux et l'acide carbonique.

La quatrième, 8^o, représente les sels de magnésie contenus dans l'eau.

Les sels de chaux et de magnésie étant représentés, les premiers par 14^o, les seconds par 8^o, et ensemble par 22^o, il est évident que sur les 25^o de l'eau à l'état naturel, il en reste 3^o pour l'acide carbonique.

En résumé, on peut conclure des observations précédentes :

1^o Que l'acide carbonique, les sels de chaux et de magnésie contenus dans un litre de l'eau examiné, équivalent à . . . 25^o

Que, par conséquent, un litre de cette eau neutralise 25 décigrammes ou 25,50 de savon.

(1) Cet exemple est emprunté au mémoire de MM. Boutron et Boudet.

2° Que les sels de chaux équivalent à.	14°
3° Que les sels de magnésie équivalent à.	8°
4° Que l'acide carbonique équivalent à.	3°
5° Que l'acide carbonique équivalent à 3°, le carbonate de chaux et l'acide carbonique réunis équivalent à 13°, le carbonate de chaux équivalent à 13° — 3° =	10°
6° Que les sels de chaux en totalité équivalent à 14°, et le carbonate de chaux équivalent à 10°, le sulfate de chaux ou les sels de chaux autres que le carbonate équivalent à 14° — 10° =	4°

On voit ainsi que l'eau examinée contient :

1° Acide carbonique.	3°
2° Carbonate de chaux.	10°
3° Sulfate de chaux ou sels de chaux autres que le carbonate	4°
4° Sels de magnésie.	8°
Total.	25°

On peut convertir ces degrés en poids pour les sels, et en volume pour l'acide carbonique, au moyen du petit tableau suivant, que l'on doit à MM. Boutron et Boudet; il suffit, pour cela, de multiplier le nombre des degrés observés pour chaque corps en particulier, par le nombre correspondant à 1° hydrotimétrique de ce corps.

TABLEAU

D'équivalents en poids d'un degré hydrotimétrique pour un litre d'eau.

Chaux	1° = 0gr,0357
Chlorure de calcium	1° = 0, 0114
Carbonate de chaux	1° = 0, 0103
Sulfate de chaux	1° = 0, 0110
Magnésie	1° = 0, 0112
Chlorure de magnésium	1° = 0, 0099
Carbonate de magnésie	1° = 0, 0083
Sulfate de magnésie	1° = 0, 0125
Chlorure de sodium	1° = 0, 0120
Sulfate de soude	1° = 0, 0146
Acide sulfurique	1° = 0, 0082
Chlore	1° = 0, 0073
Savon à 30 % d'eau	1° = 0, 1061
Acide carbonique	1° = 0 ^{lit} , 005

« BOUTRON ET BOUDET »

Dans le cas particulier que MM. Boutron et Boudet ont choisi, en supposant que la chaux se trouve dans l'eau à l'état de carbonate et de sulfate, et la magnésie à l'état de sulfate, on voit que l'eau analysée devait contenir :

Acide carbonique libre.	3° = 3 × 0 ^{lit} ,005 = 0,015
Carbonate de chaux.	10° = 10 × 0 ^{gr} ,0103 = 0 ^{gr} ,103
Sulfate de chaux.	4° = 4 × 0,0140 = 0,056
Sulfate de magnésie	8° = 8 × 0,0125 = 0,100

C. — Dosage de l'acide sulfurique et du chlore contenus dans les eaux.

On peut encore, à l'aide de l'hydrotimétrie, déterminer les quantités d'acide sulfurique et de chlore, qui se trouvent dans les eaux en combinaison avec les bases.

Pour l'acide sulfurique, voici comment on opère :

On fait bouillir pendant une demi-heure 100^{cc} de l'eau à examiner, on laisse refroidir, on rétablit le volume de 100^{cc} avec de l'eau distillée, on agite, on prend le degré hydrotimétrique sur 40^{cc} du liquide filtré. C'est dans l'eau ainsi dépouillée par l'ébullition de l'acide carbonique et du carbonate de chaux, que l'on dose l'acide sulfurique et le chlore, qui s'y trouvent sous forme de sels. Si par exemple le degré hydrotimétrique de cette eau est 16, on en prend 40^{cc}, et on y ajoute l'équivalent de 16° d'azotate de baryte, c'est-à-dire 8/10^e de centimètre cube d'une dissolution titrée de ce sel (2^{gr},14 azotate de baryte, eau 100^{gr}), représentant 20° pour 1 centimètre cube; on obtient ainsi une liqueur ayant 32° hydrotimétriques, dont 16° appartiennent à l'azotate de baryte. Mais les sulfates en dissolution dans l'eau réagissent sur la baryte et produisent un précipité de sulfate de baryte, qui fait baisser d'autant plus le degré hydrotimétrique, que le sulfate insoluble, qui s'est formé, est en plus grande quantité. Si, en effet, après avoir agité, laissé déposer et filtré la liqueur, on prend son degré, on voit qu'il est descendu à 20°, par exemple; on en conclut que la baryte précipitée par l'acide sulfurique des sulfates contenus dans l'eau, correspond à 32° — 20° = 12° hydrotimétriques; il ne reste plus maintenant qu'à calculer la valeur en acide sulfurique, au

moyen du tableau des équivalents; on a : $12 \times 0,0082 = 0^{\text{sr}},0984$ d'acide sulfurique.

S'il s'agit de déterminer le chlore des chlorures, on suit exactement la même marche que pour l'acide sulfurique, seulement on remplace la solution d'azotate de baryte par une solution d'azotate d'argent titrée à 20 degrés (azotate d'argent $2^{\text{sr}},78$, eau distillée 100^{sr}).

§ 2. Procédé de M. A. Frebault. — L'hydrotimétrie, telle que l'ont proposée MM. Boutron et Boudet, et telle qu'on la pratique habituellement, présente deux inconvénients sérieux : le premier, c'est que la liqueur d'épreuve (liqueur savonneuse) laisse déposer une certaine quantité de savon par le moindre abaissement de température, de sorte que, pour en faire usage, il est nécessaire de la chauffer légèrement, afin de redissoudre le savon précipité. Mais l'alcool, qui sert de véhicule à cette dissolution, ayant un coefficient de dilatation assez considérable, il en résulte une augmentation de volume très-sensible, qui nuit à la précision de l'essai. Le deuxième inconvénient, qui n'est pas moins grand que le premier, c'est l'obligation où l'on se trouve, pour pratiquer ce genre d'analyse, d'avoir à sa disposition, une burette graduée d'une manière spéciale (l'hydrotimètre).

Les modifications que j'ai apportées à cette méthode d'analyse, et que je vais faire connaître la rendent à la fois plus pratique et plus précise.

On commence par faire une liqueur avec :

Savon amygdalin bien sec.	10 grammes.
Alcool à 9 ^o centésimaux.	660 cent. cubes.
Eau distillée.	340 cent. cubes.

On fait dissoudre le savon dans l'alcool, à l'aide de la chaleur, on ajoute l'eau distillée, on laisse refroidir, et on filtre. La composition du savon étant loin d'être constante, il est de toute nécessité de titrer cette liqueur, généralement trop forte.

Pour établir son titre, on prépare la solution suivante :

Carbonate de chaux pur.	0 ^{gr}.20}
Acide chlorhydrique pur.	q. s.
Eau distillée, q. s. pour faire le volume de 1 litre.	

On dissout le carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, on calcine légèrement et on reprend le résidu par un litre d'eau distillée.

Cette liqueur calcique type marque 20 degrés hydrotimétriques. On en introduit 50^{cc} = 0^{sr},01 de carbonate de chaux (sous forme de chlorure), dans un flacon bouché à l'émeri, d'une capacité de 90^{cc} environ, et, à l'aide d'une burette graduée en 1/10 de c. c., on y verse peu à peu la liqueur savonneuse jusqu'à ce qu'on obtienne la mousse persistante après agitation. Il faut, pour que la liqueur d'épreuve soit au titre, en employer exactement 40^{cc}. (Pour la facilité de la démonstration, je néglige pour le moment la quantité de liqueur de savon, qu'il faut ajouter en sus des 40^{cc} et qui constitue, comme on le verra plus loin, une constante à retrancher dans chaque essai). Si la liqueur est trop concentrée, on l'étend d'eau, de manière à l'amener au titre voulu. Supposons donc qu'on en soit à ce point.

Si 40^{cc} de liqueur d'épreuve sont neutralisés exactement par 50^{cc} de solution calcique type, ces 40^{cc} représentent 20 degrés hydrotimétriques, 1^{cc} représente $\frac{20}{10}$, et n cent. cubes représentent $\frac{n \times 20}{10}$, ou simplement : $n \times 2$ degrés hydrotimétriques. En effet, la solution chlorocalcique contenant 0^{sr},20 de carbonate de chaux (sous forme de chlorure), par litre, les 50^{cc} employés dans l'expérience, renferment 0^{sr},01 de carbonate de chaux ; 40^{cc} de liqueur d'épreuve correspondent donc à 0^{sr},01 de carbonate de chaux, et 1^{cc} correspond à $\frac{0,01}{10}$. Comme dans 4000^{cc} de la solution calcique titrée, il y a 20 fois 50^{cc}, c'est-à-dire 20 fois la quantité qui a été soumise à l'expérience, il en résulte que chaque centimètre cube de liqueur de savon représente, par litre, une quantité de carbonate de chaux, qui est égale à

$$\frac{0,01 \times 20}{10} = 0^{\text{sr}},02$$

Veut-on maintenant faire l'essai hydrotimétrique d'une eau, on en mesure 50^{cc} qu'on introduit dans le flacon, puis, on y verse peu à peu la liqueur d'épreuve, contenue dans une burette décime. Si l'on emploie, par exemple, 6^{cc} pour produire la mousse persistante, on aura pour le degré hy-

drotimétrique de cette eau : $6 \times 2 = 12^\circ$, c'est-à-dire que cette eau renferme, par litre, $0^{\text{gr}},12$ de sels calcaires ou une quantité correspondante (d'après les équivalents ou les poids moléculaires) des autres composés capables de précipiter le savon.

Tel est le principe de la méthode que je propose. Mais il est aisé de voir, qu'en opérant simplement ainsi, on n'arriverait pas à un résultat rigoureusement exact. En effet, si l'on verse goutte à goutte, de la liqueur d'épreuve dans de l'eau distillée (50^{cc}), on verra qu'il en faut une certaine quantité pour déterminer la formation de la mousse persistante dans ce liquide, bien qu'il ne contienne pas de sels calcaires ou autres, susceptibles de décomposer le savon; il faut donc, dans un pareil essai, tenir compte de la quantité de liqueur savonneuse nécessaire pour produire le phénomène de la mousse, après que les sels ou autres principes dissous dans l'eau, ont été précipités. Voici la marche qu'on doit suivre pour titrer convenablement la liqueur d'épreuve, et pour établir la quantité constante, qui devra être retranchée du nombre obtenu; cette quantité constante constituera la *correction* qui sera effectuée dans chaque essai.

On cherche d'abord quel est le volume de liqueur d'épreuve, qui est nécessaire pour produire la mousse dans 50^{cc} de la solution chlorocalcique type. Admettons que ce volume soit de $9^{\text{cc}}2$; on note ce chiffre, puis on essaie avec cette même liqueur, combien il en faut ajouter de divisions à 50^{cc} d'eau distillée pour déterminer la mousse: on trouve, par exemple, $0^{\text{cc}}3 = 3$ divisions de la burette. Dans ce cas, il est clair que $9^{\text{cc}}2 - 0^{\text{cc}}3 = 8^{\text{cc}}9$ représentent la quantité de liqueur savonneuse employée *utilement*, c'est-à-dire qui a servi uniquement à précipiter la chaux contenue dans les 50^{cc} de la solution calcique titrée. Alors on étend la liqueur savonneuse de $1^{\text{cc}}10$ d'eau distillée par chaque $8^{\text{cc}}90$, ou, ce qui revient au même, on ajoute $12^{\text{cc}}35$ d'eau distillée par 100^{cc} de liqueur de savon. On obtient ainsi une nouvelle liqueur dont 10^{cc} sont strictement nécessaires pour précipiter le sel calcaire contenu dans 50^{cc} de la solution titrée, et pour trouver la constante à retrancher dans chaque essai (autrement dit, la correction), il suffit de voir combien de divisions on doit verser de cette liqueur d'épreuve ainsi titrée, dans 50^{cc}

d'eau distillée pour obtenir le phénomène de la mousse persistante. On trouvera cette fois, par exemple, $0^{\text{cc}}4 = 4$ divisions. Cette quantité sera la *constante* ou *correction*. On pourra contrôler l'exactitude de ces résultats en faisant l'essai sur 50^{cc} de solution calcique titrée. Si l'on a fait avec soin les opérations précédentes, on devra trouver qu'il faut employer exactement $10^{\text{cc}}4$ de liqueur d'épreuve, pour arriver à la mousse persistante.

La liqueur d'épreuve étant ainsi titrée, une fois pour toutes, et la correction à effectuer étant parfaitement établie, on pourra procéder à l'analyse d'une eau.

On opérera, comme nous l'avons dit plus haut, sur 50^{cc} , et le degré hydrotimétrique de l'eau sera fourni par la formule : $n \times 2$, mais qui, pratiquement, devra être modifiée comme suit : d étant le degré hydrotimétrique, et c la constante à retrancher, on aura :

$$d = 2 (n - c).$$

Si, par exemple, il faut dépenser $8^{\text{cc}}4$ de liqueur savonneuse, on aura pour le degré hydrotimétrique de l'eau soumise à l'expérience : $d = 2 (8,4 - 0,4) = 16^{\circ}$.

Il n'est pas nécessaire d'insister beaucoup pour montrer les avantages que présente ce mode d'opérer, qui est d'une grande simplicité, et qui dispense de l'emploi d'une burette graduée d'une façon spéciale, la burette décime qui se trouve dans tous les laboratoires pouvant ainsi être affectée à ce genre d'essai. En outre, la liqueur d'épreuve contenant beaucoup moins de savon que celle de MM. Boutron et Boudet, se maintient toujours parfaitement limpide, et par suite, la conservation de son titre est assurée. Il faut remarquer enfin, qu'on peut évaluer jusqu'à $1/5$ de degré, puisque $1/2$ centimètre cube = 5 divisions représentent 1 degré hydrotimétrique ; on pourrait même mesurer $1/10$ de degré : il suffirait pour cela, d'étendre la liqueur savonneuse d'environ son volume d'alcool à 60 degrés centésimaux, et de la titrer de manière que 20^{cc} soient neutralisés exactement par 50^{cc} de la solution calcique type. Chaque division de la burette représenterait alors $1/10$ de degré hydrotimétrique (1).

(1) Le procédé de MM. Boutron et Boudet permet tout au plus de mesurer 1 2 degré.

Il est évident, qu'en adoptant cette manière de faire, il faudra calculer, d'après les bases établies ci-dessus, pour chacun des composés contenus dans les eaux et susceptibles d'être dosés par ce procédé, les quantités qui correspondent à 1 degré hydrotimétrique. Voici d'ailleurs, un tableau que j'ai dressé *ad hoc* et qui dispense de ces calculs :

TABLEAU

Pour convertir en poids les degrés hydrotimétriques.

Multiplier le nombre des degrés trouvés par les coefficients suivants :	
Carbonate de chaux (CaO,CO ₂).....	0 ^{gr} ,0100
Chaux (CaO).....	0, 0056
Chlorure de calcium (CaCl).....	0, 0111
Sulfate de chaux (CaO,SO ₃).....	0, 0136
Magnésie (MgO).....	0, 0040
Chlorure de magnésium (MgCl).....	0, 0095
Carbonate de magnésie MgO.CO ₂).....	0, 0084
Sulfate de magnésie (MgO.SO ₃).....	0, 0120
Chlorure de sodium (NaCl).....	0, 0117
Sulfate de soude (NaO,SO ₃).....	0, 0142
Acide sulfurique (SO ₃).....	0, 0080
Chlore (Cl).....	0, 0071
Savon à 30 % d'eau, 0 ^{gr} ,10331.....	0, 0865
Acide carbonique (CO ₂) ²	0 ^{lit} ,00446 = 0, 0088

A. FREBAULT

Nous avons fait observer, en exposant le procédé de MM. Boutron et Boudet, qu'on ne devait jamais opérer sur une eau marquant plus de 30° hydrotimétriques ; nous ajouterons que la même précaution doit être prise ici. Nous ferons remarquer, d'ailleurs, que nous effectuons le titrage de la liqueur sur 0^{gr},01 de carbonate de chaux et que, par suite, nous nous rapprochons des conditions dans lesquelles se sont placés les auteurs de la méthode hydrotimétrique (1).

(1) Pour se mettre dans des conditions absolument identiques, il faudrait titrer la liqueur d'épreuve de manière que 10^{cc} fussent neutralisés exactement par 45^{cc} de solution calcique type = 0^{gr},009 de CaO,CO₂. On opérerait alors sur 45^{cc} de l'eau à analyser, et chaque centimètre cube de liqueur savonneuse représenterait de même, par litre, une quantité de carbonate de chaux égale à

$$\frac{22,222 \times 0,009}{10} = 0^{\text{gr}},02$$

Mais nous pensons que ces conditions, dont on s'est contenté jusqu'à présent, ne sont pas suffisantes pour donner à l'analyse hydrotimétrique le degré d'exactitude qu'elle peut atteindre. Nous allons entrer dans quelques développements à ce sujet :

On sait que les quantités de solution savonneuse nécessaires pour produire la mousse persistante dans une eau, tout en s'accroissant à mesure que les degrés de dureté (1) de cette eau deviennent plus élevés, ne sont pas exactement proportionnelles à ces mêmes degrés.

Il suffit, pour s'en convaincre, de jeter les yeux sur le tableau suivant dressé par Faist :

100 cent. cubes de liquide contenant :			100gr de solution de chlorure de calcium contenant :		
Chaux en milligrammes	Solution de savon	Différence	Chaux en milligrammes	Solution de savon	Différence
0,0 exigent	1,4 cent. cubes	0,0	6,5 exigent	26,2 cent. cubes	1,8
0,5 »	3,4 »	2,0	7,0 »	28,0 »	1,8
1,0 »	5,4 »	2,0	7,5 »	29,8 »	1,8
1,5 »	7,4 »	2,0	8,0 »	31,6 »	1,8
2,0 »	9,4 »	2,0	8,5 »	33,3 »	1,7
2,5 »	11,3 »	1,9	9,0 »	35,0 »	1,7
3,0 »	13,2 »	1,9	9,5 »	36,7 »	1,7
3,5 »	15,1 »	1,9	10,0 »	38,4 »	1,7
4,0 »	17,0 »	1,9	10,5 »	40,1 »	1,7
4,5 »	18,9 »	1,9	11,0 »	41,8 »	1,7
5,0 »	20,8 »	1,9	11,5 »	43,4 »	1,6
5,5 »	22,6 »	1,8	12,0 »	45,0 »	1,6
6,0 »	24,4 »	1,8			

FAIST.

Faist a opéré avec une liqueur contenant environ 0gr,0045 de savon par centimètre cube, et il a trouvé qu'il fallait 4cc4 de cette solution pour produire la mousse dans 400cc d'eau pure.

On voit que le défaut de proportion dans la dépense de liqueur savonneuse s'accroît davantage, à mesure que la quantité de chaux contenue dans une eau augmente. Ainsi, tandis que pour deux milligrammes de chaux, il faut 9cc4 — 4cc4 = 8cc de liqueur de savon, pour 6 milligrammes, il en faut 24,4 — 1,4 = 23cc, au lieu de 24, et pour 12 milligram-

(1) On nomme *dureté* d'une eau douce, la propriété qu'elle possède de décomposer le savon.

mes, il faut employer seulement $45^{\text{cc}} - 1^{\text{cc}} = 43^{\text{cc}}$, au lieu de 48^{cc} , comme cela devrait être s'il y avait proportionnalité entre la liqueur et la quantité de chaux. De là, la nécessité absolue, dans les essais hydrotimétriques, d'étendre l'eau qu'on veut essayer, quand elle est trop chargée de sels calcaires. Mais dans les limites qu'ont choisies MM. Boutron et Boudet, les erreurs sont encore très-sensibles. Supposons une eau contenant $0^{\text{gr}},30$ de carbonate de chaux par litre, devant avoir par conséquent 30° : cette eau ne donnera à l'hydrotimètre que $29^{\circ},52$ au lieu de 30° ; si, au contraire, on a affaire à une eau contenant $0^{\text{gr}},08$ de carbonate de chaux par litre, elle marquera $8^{\circ},22$ à l'hydrotimètre. Ici le résultat sera trop fort de $1/4$ de degré environ, tandis que, dans le cas précédent, il sera trop faible de $1/2$ degré.

Le défaut de proportion, entre les quantités de liqueur savonneuse employées et les degrés de dureté, a été expliqué de la façon suivante: Le chlorure de calcium forme, par voie d'échange avec la soude du savon, une certaine quantité de chlorure de sodium, et celle-ci est d'autant plus grande que l'eau tient en dissolution une proportion plus considérable de chlorure de calcium. Cette accumulation de chlorure de sodium semble favoriser la séparation des sels calcaires, et diminuer par cela même, le volume de liqueur savonneuse nécessaire pour produire cet effet (1).

Notre procédé, tout en présentant de grands avantages sur celui de MM. Boutron et Boudet, laisse néanmoins subsister cette même cause d'erreur que nous venons de signaler, et qui est inhérente à la nature du réactif employé. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons calculé les erreurs qui correspondent aux degrés, demi-degrés et quarts de degrés observés, soit au-dessous, soit au-dessus de 20° ; ce qui nous a permis de dresser le tableau suivant, des corrections à faire subir, dans un sens ou dans l'autre, aux

1) T.-B. Wilson a reconnu que si à 100^{cc} de la solution calcaire ou de l'eau à analyser, on ajoute 4^{cc} d'une solution saturée de carbonate de soude à la température ordinaire, les volumes de liqueur de savon dépenses pour obtenir la mousse persistante sont, dans tous les cas, exactement proportionnels aux degrés de dureté. Il a reconnu que pour $0^{\text{gr}},001$ de chaux dissous dans 100^{cc} d'eau, il fallait employer $2^{\text{cc}},5$ de solution savonneuse de Faist.

nombre obtenus, afin de donner aux résultats toute la précision désirable.

TABEAU DES CORRECTIONS A FAIRE SUBIR AUX DEGRES OBTENUS

Degrés obtenus	1 ^{er} Retrancher...	0 ^{es} 05	Degrés obtenus	0 ^{es} 23	Degrés obtenus	0 ^{es} 40	Degrés obtenus	0 ^{es} 58	Correc-tions	Degrés obtenus	0 ^{es} 76	Degrés obtenus	1 ^{er} 84
1 ^{er} Retrancher...	0 ^{es} 05	10 ^{es} 75	Retrancher...	0 ^{es} 23	20 ^{es} 40	Ajouter.....	0 ^{es} 58	29 ^{es} 50	Ajouter.....	0 ^{es} 76	39 ^{es} 00	Ajouter.....	1 ^{er} 84
1 25	*	0 05	11 00	*	0 22	20 25	*	0 05	29 75	*	0 70	39 25	1 91
1 50	*	0 05	11 25	*	0 05	20 50	*	0 05	30 00	*	0 75	39 50	2 00
1 75	*	0 05	11 50	*	0 22	20 75	*	0 09	30 25	*	0 80	39 75	2 02
2 00	*	0 05	11 75	*	0 22	21 00	*	0 11	30 50	*	0 80	40 00	2 16
2 25	*	0 05	12 00	*	0 22	21 25	*	0 11	30 75	*	0 80	40 25	2 31
2 50	*	0 05	12 25	*	0 22	21 50	*	0 12	31 00	*	0 80	40 50	2 46
2 75	*	0 05	12 50	*	0 20	21 75	*	0 12	31 25	*	0 80	40 75	2 46
3 00	*	0 05	12 75	*	0 20	22 00	*	0 15	31 50	*	0 85	41 00	2 46
3 25	*	0 08	13 00	*	0 19	22 25	*	0 18	31 75	*	0 91	41 25	2 46
3 50	*	0 08	13 25	*	0 19	22 50	*	0 21	32 00	*	1 02	41 50	2 46
3 75	*	0 11	13 50	*	0 19	23 75	*	0 24	32 25	*	1 11		
4 00	*	0 12	13 75	*	0 19	23 00	*	0 24	32 50	*	1 16		
4 25	*	0 13	14 00	*	0 18	23 25	*	0 24	32 75	*	1 21		
4 50	*	0 13	14 25	*	0 18	23 50	*	0 27	33 00	*	1 21		
4 75	*	0 13	14 50	*	0 18	23 75	*	0 29	33 25	*	1 21		
5 00	*	0 13	14 75	*	0 18	24 00	*	0 30	33 50	*	1 21		
5 25	*	0 15	15 00	*	0 16	24 25	*	0 30	33 75	*	1 21		
5 50	*	0 16	15 25	*	0 16	24 50	*	0 33	34 00	*	1 26		
5 75	*	0 17	15 50	*	0 16	24 75	*	0 35	34 25	*	1 32		
6 00	*	0 19	15 75	*	0 16	25 00	*	0 36	34 50	*	1 44		
6 25	*	0 20	16 00	*	0 15	25 25	*	0 36	34 75	*	1 44		
6 50	*	0 20	16 25	*	0 15	25 50	*	0 36	35 00	*	1 44		
6 75	*	0 20	16 50	*	0 15	25 75	*	0 36	35 25	*	1 44		
7 00	*	0 20	16 75	*	0 15	26 00	*	0 39	35 50	*	1 44		
7 25	*	0 20	17 00	*	0 13	26 25	*	0 42	35 75	*	1 49		
7 50	*	0 22	17 25	*	0 13	26 50	*	0 48	36 00	*	1 54		
7 75	*	0 23	17 50	*	0 13	26 75	*	0 48	36 25	*	1 59		
8 00	*	0 25	17 75	*	0 13	27 00	*	0 48	36 50	*	1 64		
8 25	*	0 25	18 00	*	0 13	27 25	*	0 48	36 75	*	1 64		
8 50	*	0 25	18 25	*	0 13	27 50	*	0 48	37 00	*	1 64		
8 75	*	0 25	18 50	*	0 12	27 75	*	0 51	37 25	*	1 64		
9 00	*	0 24	18 75	*	0 12	28 00	*	0 54	37 50	*	1 69		
9 25	*	0 24	19 00	*	0 11	28 25	*	0 57	37 75	*	1 74		
9 50	*	0 24	19 25	*	0 09	28 50	*	0 60	38 00	*	1 79		
9 75	*	0 24	19 50	*	0 05	28 75	*	0 60	38 25	*	1 84		
10 00	*	0 24	19 75	*	0 05	29 00	*	0 60	38 50	*	1 84		
10 25	*	0 24	20 00	*	0 00	29 25	*	0 60	38 75	*	1 84		
10 50	*	0 23		*			*			*			

A. FREBAULT

L'usage de ce tableau est des plus simples. Si, par exemple, dans l'essai d'une eau, on trouve 25°, il faudra ajouter à ce nombre 0,36 : son degré réel sera 25°,36 ; de même, pour 33,50 observés, le degré exact sera $33,50 + 1,21 = 34°,71$. Si l'on obtenait 6°,50, le degré véritable serait $6,50 - 0,20 = 6°,30$, etc... Quand on arrive à un nombre qui ne se trouve pas sur le tableau, 30°,30 par exemple, on prend la correction la plus rapprochée de 30°,30, c'est-à-dire celle qui correspond à 30°,25 ; on a ainsi pour le titre réel de l'eau $30°,30 + 0,80 = 31°,10$. Si l'on observe 34°,10, on prend la correction relative 34°, et l'on a : $34,10 + 1,26 = 35°,36$, qui représentent le titre de l'eau essayée. On voit qu'on peut sans crainte opérer sur une eau marquant jusqu'à 44°,50, sans qu'il soit nécessaire de l'étendre d'eau distillée, mais à la condition d'effectuer les corrections indiquées au tableau.

Si nous appelons C cette correction, la formule générale, qui donne le degré hydrotimétrique d'une eau, devient :

$$d - 2(n - c) \pm C$$

Pour C, on prend le signe + lorsque les degrés observés sont au-dessus de 20°, et le signe — lorsqu'ils sont au-dessous de 20°.

Dans les expériences hydrotimétriques, il faut éviter de tenir la burette directement avec les doigts, la chaleur de la main pouvant dilater la liqueur d'épreuve, et modifier ainsi les résultats. Si l'on fait usage de la burette anglaise, il faut avoir soin de la tenir avec une petite pince en bois, comme le conseille M. Pélégot, pour l'emploi de l'hydrotimètre. Mais c'est là une pratique incommode, et notre procédé met à l'abri de cet inconvénient en permettant l'usage de la burette à pince de Mohr, ou mieux de la burette à robinet. On doit enfin, avant de faire la lecture, attendre que la liqueur qui adhère aux parois internes de la burette, se soit écoulée et que le niveau soit devenu parfaitement fixe.

En opérant d'après les indications qui précèdent, on parvient à donner à l'analyse hydrotimétrique toute la précision, dont cette méthode est susceptible, c'est-à-dire qu'on arrive à déterminer exactement la totalité des sels calcaires et magnésiens contenus dans une eau et rapportés au carbonate

de chaux ; c'est en réalité tout ce qu'on peut exiger de cette méthode. Nous estimons que c'est aller trop loin que de vouloir doser, par ce moyen, l'acide carbonique ainsi que chacun des sels que renferment les eaux, et en particulier le carbonate de magnésie.

§ 3. Quantité de savon représentée par 1° hydrotimétrique.

— Si l'on se reporte au tableau pour convertir en poids les degrés hydrotimétriques obtenus par la méthode que je propose, on remarquera que, pour la quantité de savon correspondante à 1 degré hydrotimétrique, j'ai fait figurer deux chiffres différents ; l'un le premier, calculé d'après les données fournies par MM. Boutron et Boudet, l'autre qui résulte de mes observations, au sujet desquelles je vais entrer dans quelques détails qui trouvent ici naturellement leur place.

D'après MM. Boutron et Boudet, il faut 2^{sr},326 de savon à 30 % d'eau pour décomposer 0^{sr},25 de chlorure de calcium. Pour établir ce chiffre (2^{sr},326), ces chimistes ont dû prendre, pour point de départ, la proportion de soude que contenait le savon marbré analysé par Thénard.

Voici cette analyse :

Soude	6
Matières grasses (Acides gras).....	64
Eau.....	30
	100

100 p. de savon contenant 6 p. de soude, 2^{sr},326 de savon renferment $\frac{2,326 \times 6}{100} = 0^{\text{sr}},14$ de soude (NaO); or, pour 0^{sr},14 de NaO, il faut une quantité de chlorure de calcium égale à

$$\frac{0,14 \times 55,5}{34} = 0^{\text{sr}},25.$$

C'est évidemment en se basant sur l'analyse ci-dessus, et en considérant seulement la proportion d'alcali, que MM. Boutron et Boudet ont calculé la quantité de savon nécessaire pour décomposer 0^{sr},25 de chlorure de calcium ; mais il faut remarquer que, dans le savon analysé par Thénard et qui leur a servi de type, la soude est en quantité insuffisante

pour former des sels neutres avec la proportion d'acides gras 64 %).

En effet, prenons les équivalents des trois acides gras qui entrent dans la composition des savons, nous aurons :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Pour l'acide stéarique} \quad \text{C}^{36} \text{H}^{36} \text{O}^2 = 284 \\ \text{--- oléique} \quad \text{C}^{36} \text{H}^{34} \text{O}^2 = 282 \\ \text{--- margarique} \quad \text{C}^{32} \text{H}^{32} \text{O}^2 = 256 \end{array} \right\} \text{la moy.} = 274$$

Si l'on admet que le savon soit un stéarate neutre, il faudra pour 400 p. de ce savon, une quantité de soude égale à

$$\frac{64 \times 31}{284} = 6,98 \text{ de NaO}$$

Si c'est un oléate, il faudra :

$$\frac{64 \times 31}{282} = 7,03 \text{ de NaO}$$

Si c'est un margarate :

$$\frac{64 \times 31}{256} = 7,75 \text{ de NaO}$$

Et enfin, si le savon est un oléo-stéaro-margarate, en prenant la moyenne des équivalents des acides gras, nous aurons :

$$\frac{64 \times 31}{274} = 7,24 \text{ de NaO}$$

On voit que, quel que soit l'acide gras que l'on considère, il faut, pour former avec lui un sel neutre, une quantité de soude constamment supérieure à 6 grammes (la proportion d'acide étant de 64%). On doit en conclure que le savon analysé par Thénard contenait un excès d'acides gras sur la soude; la proportion de celle-ci ne peut, par conséquent, servir en aucune façon à déterminer la quantité de savon qui décompose le chlorure de calcium. Ce qu'il faut envisager dans cette réaction, c'est la proportion des acides gras eux-mêmes : ce sont eux, en effet, qui entrent en jeu pour former des oléates, stéarates, ou margarates insolubles.

Si, partant de ce principe, on calcule la quantité de savon

qui décompose 0^{sr},25 de chlorure de calcium, on arrive toujours à un chiffre inférieur à 2^{sr}326, quelle que soit la composition du savon, eu égard à l'espèce d'acide gras qu'il renferme.

Supposons le cas d'un oléo-stéaro-margarate, et prenons en conséquence l'équivalent moyen des trois acides oléique, stéarique et margarique, c'est-à-dire 274, on aura la quantité d'acides gras, qui décompose 0^{sr},25 de chlorure de calcium, par la proportion suivante :

$$\begin{array}{l} \text{Equiv}^t \text{ du CaCl} \dots\dots\dots \frac{5.55 \cdot 0,25}{274} \\ \text{Equiv}^t \text{ moyen des ac. gras} \dots \frac{274}{x} \end{array}$$

$$\text{d'où } x = \frac{0,25 \times 274}{55,5} = 1^{\text{sr}},23$$

La quantité de soude nécessaire pour former un sel neutre avec les 1^{sr} 23 d'acides gras sera fournie par la proportion :

$$\begin{array}{l} \text{Equiv}^t \text{ moyen des ac. gras} \frac{274}{x} = 1,23 \\ \text{Equiv}^t \text{ de la soude} \frac{31}{x} \end{array}$$

$$\text{d'où } x = \frac{1,23 \times 31}{274} = 0^{\text{sr}},14$$

Mais la combinaison des acides gras avec les bases est accompagnée de l'élimination d'une molécule d'eau, on a donc pour la quantité d'oléo-stéaro-margarate neutre de soude :

$$1,23 + 0,14 - \left(\frac{9 \times 1,37}{305} = 0,04 \right) = 1^{\text{sr}},33$$

Le savon type contenant 30 % d'eau, il faut ajouter cette proportion d'eau à 1^{sr},33 de sel neutre. On a :

$$\frac{70}{30} = \frac{1,33}{x}$$

$$\text{d'où } x = \frac{1,33 \times 30}{70} = 0^{\text{sr}},57$$

La quantité de savon, qui décompose 0^{sr},25 de CaCl, est par conséquent égale à

$$1^{\text{gr}},33 + 0^{\text{gr}},57 = 1^{\text{gr}},90$$

Je suis entré ici dans tous les détails du calcul, mais on peut avoir plus rapidement le résultat, en posant immédiatement la proportion suivante :

$$\begin{array}{l} \text{Equiv}^t \text{ du CaCl} \dots\dots\dots \frac{55,5}{296} = \frac{0,25}{x} \\ \text{Equiv}^t \text{ de l'oléo-stéaro-margarate de soude} \end{array}$$

$$\text{d'où } x = \frac{0,25 \times 296}{55,5} = 1^{\text{gr}},33,$$

et en ajoutant la proportion d'eau (30 %), on a de même :
 $1,33 + 0,57 = 1^{\text{gr}},90$ de savon.

Il résulte de ces considérations théoriques que, dans le procédé de MM. Boutron et Boudet, un degré hydrotimétrique ne représente pas $0^{\text{gr}},106$ de savon, comme l'indiquent les auteurs. L'expérience vient corroborer cette assertion. Déjà, le docteur Warmé (*Répertoire de Pharmacie*, 10 avril 1876), sans entrer bien avant dans la question, et se basant simplement sur la composition de la liqueur d'épreuve de MM. Boutron et Boudet, a fait remarquer que 1 degré hydrotimétrique ne devait pas correspondre à la quantité de savon annoncée ($0^{\text{gr}},106$). Je suis arrivé aux mêmes conclusions que lui, avant même que je connusse son observation, et cela, par la discussion que j'ai établie plus haut, et qui donne l'explication de l'erreur.

A l'exemple de M. Warmé, examinons maintenant la composition de la liqueur hydrotimétrique de MM. Boutron et Boudet, qui est la suivante :

Savon de Marseille à 30 % d'eau. . .	10,0 ^{gr}
Alcool à 90°.	1600 ^{gr}
Eau distillée.	1000 ^{gr}

Il faut $2^{\text{cc}}4 = 2^{\text{gr}},20$ de cette liqueur pour produire la mousse persistante dans 40^{cc} de solution calcique titrée ($0^{\text{gr}},25$ de CaCl dans eau distillée 1000^{cc}). Si $2^{\text{cc}}4$ de liqueur normale hydrotimétrique pèsent $2^{\text{gr}},20$, il y a dans ces $2^{\text{gr}},20$ une quantité de savon égale à

$$\frac{10 \times 2,20}{270} = 0^{\text{gr}},08148$$

Les 23 divisions de la burette hydrotimétrique contiennent donc 0^{gr},08148 de savon. Mais en agissant sur 40^{cc} de la solution calcaïque titrée, 22 divisions seulement sont utiles, la 23^e servant à produire la mousse, il faut donc retrancher la teneur en savon de une division, soit 0^{gr},00354.

On a : 0^{gr},08148 — 0^{gr},00354 = 0^{gr},07794, pour 40^{cc} de la solution calcaire, et pour les 1,000^{cc} = 0^{gr},25 CaCl., on a :

25 × 0,07794 = 1^{gr},9485 de savon pour 22^o hydrotimétriques, et enfin, pour 1^o on a :

$$\bullet \quad \frac{1,9485}{22} = 0^{\text{gr}},088568$$

Chaque degré hydrotimétrique ne représente donc en réalité que 0^{gr},088568 au lieu de 0^{gr},106 de savon, ou encore : pour décomposer 0^{gr},25 de chlorure de calcium, il ne faut que 1^{gr},9485 de savon, au lieu de 2^{gr},326.

Voilà la remarque du docteur Warmé. Si l'on compare ce résultat à celui que j'obtiens, on verra que je trouve théoriquement un chiffre sensiblement égal : 1^{gr},90 au lieu de 1^{gr},95.

La différence, très-minime d'ailleurs, qu'on observe entre ces deux nombres, peut provenir de deux causes : d'une part, la proportion des acides gras entre eux peut être variable, et il ne faut pas oublier que, pour avoir une moyenne dans le résultat, j'ai supposé que ces trois acides se trouvaient dans le savon à équivalents égaux, et que la soude y était en quantité strictement nécessaire pour saturer ces acides ; ce sont là deux conditions qui sont rarement remplies dans les savons du commerce. D'autre part, en écartant cette première cause, on peut admettre, ce qui n'a rien d'exagéré, que le savon contient 2,5 % de matières étrangères : en ajoutant cette proportion à 1^{gr},90, on aurait exactement 1^{gr},95.

Les résultats obtenus doivent donc être considérés comme absolument concordants, en tenant compte des légères variations qui peuvent être produites dans l'équivalent du savon par les deux causes que je viens de signaler.

Ainsi, l'expérience et le calcul montrent que l'équivalent moyen du savon n'est pas 516,24, comme l'ont admis MM. Boutron et Boudet, mais qu'il est en réalité 432,90.

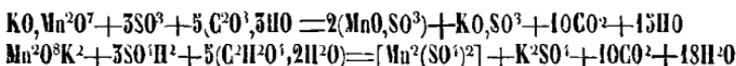
De ce qui précède, il résulte que le procédé volumétrique de M. Pons, pour le titrage des savons, doit être modifié, si l'on veut qu'il présente toute l'exactitude désirable.

En effet, M. Pons ayant basé son mode d'analyse des savons sur ces données : que 0^{gr},25 de chlorure de calcium sont décomposés par 2^{gr},326 de savon, ou, ce qui revient au même, que 1^{gr} de savon est neutralisé par 0^{gr},1074 de chlorure de calcium, on conçoit qu'il faille prendre désormais pour point de départ de ce dosage les nombres établis ci-dessus : 0^{gr},25 de chlorure de calcium sont décomposés par 1^{gr},95 de savon, ou, ce qui est la même chose : 1^{gr} de savon est neutralisé par 0^{gr},128 de chlorure de calcium.

CHAPITRE XV

DOSAGE DE LA CHAUX DANS LES EAUX POTABLES AU MOYEN DE L'ACIDE OXALIQUE

§ 1. **Procédé de M. Mohr.** — L'acide oxalique, en présence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, réduit le permanganate de potasse et se transforme en acide carbonique :



Cette réaction permet de déterminer volumétriquement la chaux contenue dans les eaux.

On titre d'abord une solution de permanganate de potasse, au moyen du sulfate double de fer et d'ammoniaque, ou mieux, à l'aide de l'acide oxalique pur et cristallisé (1). On fait dissoudre 1/10 d'équivalent = 6^{gr},30 d'acide oxalique dans 1000^{cc} d'eau. On prend 100^{cc} de cette liqueur (= 0^{gr},63 d'acide oxalique), qu'on acidule fortement avec de l'acide

(1) Il vaut toujours mieux fixer le titre d'une liqueur avec le corps même que l'on voudra doser plus tard dans une combinaison.

sulfurique (6 à 8^{cc}), et l'on y verse peu à peu la liqueur de caméléon, préalablement introduite dans une burette graduée, jusqu'à ce qu'on obtienne la coloration rose. On note alors le nombre de centimètres cubes employés. La réaction de l'acide oxalique sur le permanganate de potasse étant favorisée par la chaleur, il convient d'élever la température de la solution d'acide oxalique jusqu'à 50 ou 60°. Au commencement, la couleur rouge du caméléon ne disparaît pas très-vite, mais une fois que la réaction a commencé, la décoloration a lieu presque instantanément. Lorsqu'elle se ralentit, on ne fait plus couler la liqueur qu'avec beaucoup de précaution, et on s'arrête aussitôt qu'une goutte communiquée au liquide, jusque-là incolore, une teinte rose permanente.

La liqueur de caméléon étant titrée, on peut procéder au dosage de la chaux contenue dans une eau.

On prend 1 litre de cette eau, on y ajoute un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque en excès ; la chaux se précipite à l'état d'oxalate. On laisse déposer pendant quelque temps dans un endroit chaud ; on recueille ensuite le précipité sur un filtre, et, après l'avoir lavé avec un peu d'eau distillée, on le redissout dans l'acide chlorhydrique faible. Pour cela, on place l'entonnoir et son contenu sur un petit ballon, on verse sur le filtre de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'aux bords, on perce le filtre et on le lave à plusieurs reprises avec un peu d'acide chlorhydrique faible. La liqueur contenue dans le ballon est étendue d'eau, de manière à former le volume de 100^{cc} environ, et on y dose l'acide oxalique, au moyen de la solution normale de caméléon, en opérant à chaud.

Supposons qu'il ait fallu 40^{cc} de liqueur de permanganate de potasse pour décomposer les 0^{gr},63 d'acide oxalique ; si la dissolution du précipité d'oxalate de chaux n'exige que 26^{cc}, on aura la quantité d'acide oxalique que renferme ce précipité par la proportion

$$\frac{40}{0,63} = \frac{26}{x}, \text{ d'où } x = 0^{\text{gr}},4095$$

Et on aura pour la quantité de chaux ;

$$\frac{63}{28} = \frac{0,4095}{x}, \text{ d'où } x = 0^{\text{sr}}, 182$$

Pour abrégér les calculs, on pose immédiatement :

$$x = \frac{0,28 \times 26}{40} = 0^{\text{sr}}, 182$$

L'eau soumise à l'analyse contient donc 0^{sr},182 de chaux :

$$= \frac{0,50 \times 26}{40} = 0^{\text{sr}}, 325 \text{ de carbonate de chaux par litre.}$$

Au lieu de doser directement l'oxalate de chaux, on pourrait déterminer la quantité d'acide oxalique restant dans la liqueur limpide, qui recouvre le précipité. Mais M. Mohr donne la préférence à la première méthode.

Ce procédé est exact et assez expéditif, ce qui peut en recommander l'emploi, quand on veut connaître la quantité totale de chaux que contient une eau, sans se préoccuper de l'état sous lequel elle s'y trouve (carbonate, sulfate, ou chlorure).

CHAPITRE XVI

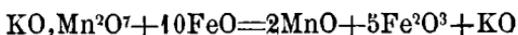
DOSAGE DU FER

§ 1. **Procédé de M. Margueritte.** — De toutes les méthodes volumétriques proposées pour le dosage du fer, celle de M. Margueritte est sans contredit la plus commode et la plus usitée ; son exactitude et son exécution simple et rapide la rendent très-utile aux chimistes.

Lorsqu'on verse une solution de permanganate de potasse dans un sel acide de fer au minimum, le caméléon se décolore en cédant de l'oxygène au sel de fer ; mais aussitôt que ce dernier est transformé en sel de peroxyde, une seule goutte de la liqueur de permanganate, dont la couleur est si riche, communique au mélange une teinte rouge très-sensible, ce

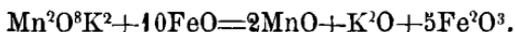
qui permet de saisir exactement le moment où la conversion du sel de fer est achevée. Tel est le principe du procédé de M. Marguerite, qui, le premier, a employé le permanganate de potasse dans les essais volumétriques.

Voici comment se produit l'oxydation : 1 équivalent de permanganate de potasse = 158, abandonne 5 équivalents d'oxygène en se transformant en oxyde de potassium et en protoxyde de manganèse, qui s'unissent à l'excès d'acide du sel de fer, et, comme un seul équivalent d'oxygène est nécessaire pour transformer 2 équivalents de protoxyde de fer (2FeO), en sesquioxyde (Fe^2O^3), il en résulte qu'un équivalent = 158^{gr} de permanganate de potasse peut oxyder 10 équivalents = 360^{gr} de protoxyde de fer, correspondant à 40 équivalents = 280^{gr} de fer pur.



En théorie atomique, on ferait un raisonnement analogue :

Une molécule de permanganate de potasse $\text{Mn}^2\text{O}^8\text{K}^2$ abandonne 5 atomes d'oxygène, en se transformant en oxyde de potassium et en protoxyde de manganèse. Comme il suffit d'un seul atome d'oxygène pour transformer 2 molécules de protoxyde de fer (2FeO), en sesquioxyde (Fe^2O^3), il s'ensuit qu'une molécule = 316^{gr} de permanganate de potasse oxyde 10 molécules = 720^{gr} de protoxyde de fer, correspondant à 560^{gr} = 10 atomes de fer pur.



Nous donnons ici cet exemple pour montrer que, dans l'analyse, on peut prendre indifféremment les poids atomiques ou les équivalents, sans rien changer aux résultats. Entrons maintenant dans les détails pratiques de l'opération.

Nous voyons d'abord que pour analyser un sel de fer, ou un minerai de fer, par cette méthode, il faut que le fer soit ramené au minimum, s'il ne l'est pas déjà dans le composé.

L'essai comprend donc les opérations suivantes :

1^o Préparer une liqueur titrée de permanganate de potasse ;

2° Dissoudre le sel de fer ou le minerai de fer dans un acide, et ramener à l'état de protoxyde tout le fer qu'il contient ;

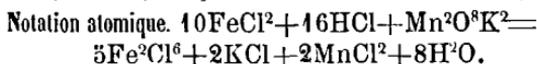
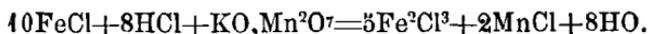
3° Déterminer le volume de la liqueur normale de permanganate de potasse nécessaire pour transformer le protosel en persel de fer.

1° *Préparation de la liqueur titrée de permanganate de potasse.*— D'après la réaction que nous avons vue plus haut, on pourrait prendre, pour préparer la liqueur normale de permanganate de potasse, une quantité déterminée de ce sel, un équivalent, par exemple, 458^{gr} qu'on dissoudrait dans 1 litre d'eau, et chaque centimètre cube de cette liqueur correspondrait ainsi à 0^{gr},280 de fer pur. Mais la solution de permanganate de potasse laisse déposer à la longue une certaine quantité de sesquioxyde de manganèse, sa force s'affaiblit par cela même, et l'on est obligé de s'assurer de son titre chaque fois qu'on veut faire un essai. Il n'y a donc aucun avantage à préparer cette liqueur dans des proportions déterminées ; aussi, au lieu de dissoudre 1 équivalent, dissout-on une quantité quelconque de permanganate de potasse, et avant de procéder à l'essai, on établit le titre de cette liqueur.

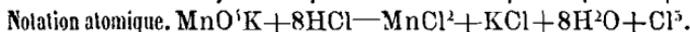
Pour cela, on pèse exactement 1^{gr} de fil de fer de clavicin (qui est fabriqué avec du fer pur), bien décapé, qu'on introduit dans un petit ballon, on ajoute 25 à 30^{cc} d'acide chlorhydrique exempt de fer et d'acide sulfureux, et on ferme le ballon avec un bouchon muni d'un tube effilé. On chauffe pour activer la dissolution ; lorsqu'elle est effectuée, on verse le liquide dans une grande capsule de porcelaine, ou dans un ballon, qu'on place sur une feuille de papier blanc, et on étend d'une quantité suffisante d'eau, pour faire le volume d'un litre environ. Alors au moyen d'une burette divisée en 1/10 de c. c., on verse la liqueur de caméléon minéral, en ayant soin d'agiter le liquide sans interruption. On fait couler d'abord en filet continu, tant que la liqueur se décolore immédiatement au contact de la solution de protochlorure de fer ; celle-ci, qui était incolore, devient peu à peu jaunâtre. On est averti qu'on approche de la fin de l'oxydation, lorsque la liqueur de permanganate de potasse ne se décolore plus que loin du point où elle tombe d'abord. A partir de ce moment, on ne l'ajoute plus que goutte à goutte, et

lorsque le mélange prend une teinte *rouge pâle*, persistant malgré l'agitation, la réaction est terminée. On n'a plus qu'à lire le nombre de divisions consommées (1) : ce volume représente 1 gramme de fer pur. La liqueur rougie par les dernières gouttes de caméléon, se décolore au bout de quelque temps ; mais il n'y a pas à s'en préoccuper. Cette décoloration ultérieure a toujours lieu : elle est le fait de la décomposition spontanée de l'acide permanganique libre, qui ne peut pas se conserver longtemps, en solution étendue. S'il restait seulement des traces de ~~peroxyde~~ ^{peroxyde} de fer, la couleur ne persisterait pas même une seconde.

Dans cette opération, l'action est exprimée par l'équation :



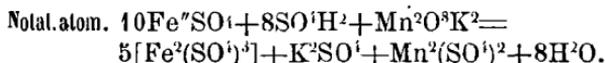
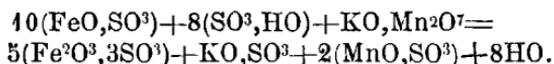
C'est habituellement à l'acide chlorhydrique qu'on a recours pour dissoudre le fer. Il ne faut pas oublier, dans ce cas, d'étendre la liqueur de beaucoup d'eau, comme cela est recommandé, et de la laisser refroidir avant de faire l'essai. Si l'on négligeait ces précautions, on s'exposerait à commettre de graves erreurs, parce que l'acide chlorhydrique en solution concentrée, ou bien, en solution étendue et chaude, dégage du chlore en présence du permanganate de potasse, comme l'indique la réaction exprimée ci-dessous :



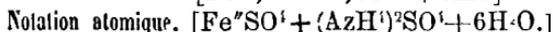
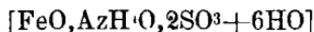
Dans tous les cas, il sera prudent de s'assurer qu'il n'y a pas de chlore mis en liberté. Si l'on percevait l'odeur de ce gaz, l'analyse devrait être considérée comme inexacte, parce qu'une partie du permanganate aurait été décomposée par

(1) La liqueur de caméléon a une couleur si intense, qu'il est impossible d'apercevoir le bas du ménisque ; il faut donc faire la lecture à l'affleurement du bord supérieur du liquide, qui apparaît comme une ligne droite, si l'on place une feuille de papier blanc derrière la burette.

l'acide chlorhydrique et ne devrait pas être mesurée. Aussi, vaut-il mieux éviter la présence de l'acide chlorhydrique, et employer l'acide sulfurique pour dissoudre le fer. La réaction du permanganate sur le protosel de fer, en présence de l'acide sulfurique, s'exprime de la manière suivante :

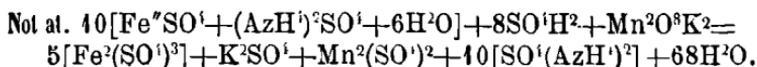
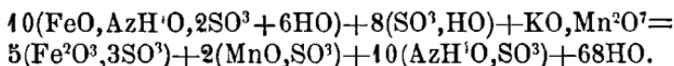


En faisant deux ou trois expériences successives, on arrive à titrer exactement la liqueur de caméléon, si l'on emploie du fer pur. Mais le fil de clavecin réputé pur ne l'est pas absolument; il contient presque toujours un peu de soufre et d'autres corps étrangers, en quantité, il est vrai, qui dépasse rarement 5/1000, d'après Berzélius; ce n'en est pas moins une cause d'erreur, et pour avoir des résultats rigoureusement précis, il faut tenir compte de cette impureté du métal. L'emploi du fer présente en outre cet inconvénient, qu'il faut le dissoudre au moment où l'on veut faire un essai, sa dissolution s'oxydant d'elle-même au contact de l'air. Aussi, M. Mohr a-t-il proposé d'employer, pour le titrage du permanganate, le sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, qui offre l'avantage d'être inaltérable à l'air quand il est solide. Ce sel qui a pour formule :



se prépare en dissolvant dans l'eau 4 équivalent = 439^{gr} de sulfate de fer cristallisé et 1 équivalent = 66^{gr} de sulfate d'ammoniaque, filtrant et faisant cristalliser. L'équivalent de ce sel = 496, son poids moléculaire = 392; l'équivalent du fer étant 28 et son poids moléculaire étant 56, on voit que ce sel renferme 1/7 de son poids de fer. En en prenant, par conséquent, 7^{gr} = 1^{gr} de fer, les dissolvant dans l'eau et y ajoutant de l'acide sulfurique, on a une liqueur qui peut servir à titrer la solution de caméléon minéral. Le sulfate double de fer et d'ammoniaque se dissout avec une

grande facilité et il représente exactement la quantité de fer indiquée (1/7 de son poids); ce sont là des avantages sérieux, qui doivent en faire préférer l'emploi, au fil de clavecin. Voici comment s'exprime la réaction du permanganate de potasse sur le sel double, en présence de l'acide sulfurique :



2° *Dissolution du sel de fer ou du minerai de fer dans un acide, et réduction au minimum de tout le fer qu'il contient.* — On prend 1^{er} du sel de fer ou du minerai de fer à analyser. Si c'est un sel de fer soluble, on le dissout dans l'eau, on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique, ou mieux, de l'acide sulfurique, et on opère ensuite comme nous allons l'indiquer. Si le sel de fer est insoluble, ou si c'est un minerai, on le réduit en poudre fine et on le traite à chaud par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique (25 à 30°). Habituellement, il reste un résidu insoluble de silice et d'argile, mais il est inutile de filtrer. On ajoute à la solution 250 à 300^{cc} d'eau, et l'on procède à la réduction du sel au maximum, qui peut s'y trouver. Pour cela, il y a plusieurs moyens.

a. *Par l'acide sulfhydrique.* — On fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à sursaturation, puis, pour expulser l'excès de gaz, on porte le liquide à l'ébullition : on filtre ensuite pour séparer le soufre précipité; à la rigueur, on pourrait le laisser dans la liqueur, mais pour la netteté de la réaction avec le permanganate, il vaut mieux le séparer.

b. *Par le sulfite de soude.* — On peut également opérer la réduction à l'aide du sulfite de soude. On fait bouillir la solution et on y projette le sel par petites portions. La liqueur se colore en brun-rouge sous l'action du gaz sulfureux; on entretient l'ébullition jusqu'à ce qu'elle se soit complètement décolorée et jusqu'à ce que l'acide sulfureux soit expulsé. Il ne faut pas qu'il reste la plus petite quantité de cet acide, qui réduirait le caméléon comme les sels de protoxyde de fer.

c. *Par le zinc.* — Enfin, on peut ramener le fer au minimum par le zinc métallique, et c'est là le meilleur moyen. On ajoute à la liqueur acide des lames de zinc exempt de fer, qui se dissolvent avec dégagement d'hydrogène, et on les laisse jusqu'à ce que le liquide soit devenu complètement incolore. Il est bon, du reste, de s'assurer que tout le fer est bien ramené au minimum. Il suffit pour cela, de toucher avec une baguette de verre trempée dans la liqueur, une goutte de solution de sulfo-cyanure de potassium déposée sur une assiette ou sur un morceau de papier blanc; il ne doit se produire aucune coloration rouge, si la réduction est complète. On doit examiner aussi, avant d'en faire usage, le zinc qu'on destine à la production de l'hydrogène. Pour voir s'il contient du fer, on dissout un peu de ce zinc dans l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute une goutte de solution de caméléon. Dans le cas de la présence du fer, la liqueur se décolore; s'il est exempt de ce métal, au contraire, la couleur rose du permanganate se maintiendra. On peut cependant employer le zinc ferrifère, en recherchant au moyen du caméléon la quantité de fer qu'il contient sous un poids connu; on en tient compte ensuite dans l'essai. Il peut arriver aussi que le zinc renferme du cuivre et de l'arsenic; mais ces deux corps sont précipités par le zinc, et on peut les apercevoir sous forme de petites paillettes brillantes: dans ce cas, on filtre le liquide avant de le soumettre à l'action du permanganate de potasse.

3° *Détermination de la quantité de liqueur normale nécessaire à la transformation du protosel en persel de fer.* — La solution étant ainsi préparée, on l'étend d'eau, de manière à faire le volume d'un litre environ. Il est nécessaire qu'elle soit assez fortement acide, car le protoxyde de manganèse, qui se forme par suite de l'oxydation du sel de fer, ne peut exister qu'en solution acide. Si l'on négligeait de prendre la précaution d'acidifier, il se produirait du sesquioxyde de manganèse brun, qui, en se précipitant, troublerait la transparence du liquide et empêcherait de saisir le terme de l'opération. Si, d'autre part, c'est de l'acide chlorhydrique qu'on a employé, il ne faut pas que la portion de cet acide, qui est à l'état libre dans la liqueur, soit en trop grande quantité;

car nous avons déjà fait observer, qu'en pareille circonstance il dégagerait du chlore par son contact avec le permanganate de potasse. Pour le même motif, on doit attendre que la liqueur soit refroidie au moins jusqu'à la température ordinaire. Il faut éviter aussi d'ajouter de l'acide azotique, attendu que, d'une part, l'acide azotique est un oxydant énergique, qui peut modifier les corps avant leur analyse; et, d'autre part, les composés nitreux à un degré inférieur d'oxydation décomposent le caméléon. Toutes ces précautions étant prises, on introduit la solution ferrugineuse dans une capsule de porcelaine, et l'on y verse la liqueur de permanganate de potasse, en agitant continuellement, jusqu'à ce qu'apparaisse la couleur rose persistante. La richesse de la solution ferrugineuse sera directement proportionnelle à la quantité de liqueur de caméléon dépensée. Supposons qu'on ait employé 36^{cc} de caméléon pour 1 gramme de fer pur et 20^{cc},4 seulement pour la solution du minerai, nous aurons :

$$\frac{36}{1} = \frac{20,4}{x}, \text{ d'où } x = \frac{20,4}{36} = 0^{\text{sr}},5666$$

1 gramme du minerai analysé contient 0^{sr},5666 de fer; sa richesse est donc de 56,66 %.

La liqueur de permanganate de potasse ne doit jamais être trop concentrée; elle pourrait donner lieu, dans ce cas, à des erreurs assez considérables. Autant que possible, il faut que 35 à 40^{cc} correspondent à 1 gramme de fer pur; si elle était plus forte, on l'étendrait d'eau. Pour doser le fer dans une eau minérale, et en général, dans une solution qui ne contient qu'une très-faible proportion de ce métal, on doit faire usage d'une liqueur très-étendue, de manière que 50^{cc}, par exemple, correspondent à 0^{sr},05 de fer.

Dans les essais industriels, on opère généralement sur 4gramme de fer pour titrer la liqueur normale, comme nous l'avons vu, et l'on agit également sur la totalité de la dissolution provenant d'un gramme du minerai à essayer. Mais il n'est pas absolument nécessaire d'employer ces solutions en entier; on peut prendre la 1/10 partie de celle qu'a fourni le fer pur, pour titrer le caméléon, et la 1/10 partie de la solution du minerai pour faire l'essai. On a ainsi l'avantage de

dépenser une moins grande quantité de liqueur normale de permanganate, et si on a plusieurs analyses à effectuer successivement, on peut abrégé les calculs en la préparant de telle sorte que le volume employé donne immédiatement le titre du minerai. On fait d'abord une solution de permanganate plus concentrée qu'elle ne doit l'être. Admettons que, pour peroxyder $0^{\text{gr}},10$ de fer pur, il faille $8^{\text{cc}} = 80$ divisions de cette liqueur, on l'étendra d'un volume d'eau distillée suffisant pour que $10^{\text{cc}} = 100$ divisions correspondent exactement à $0^{\text{gr}},10$ de fer. Dans l'exemple que nous avons choisi, on ajoutera 2^{cc} d'eau distillée par 8^{cc} de liqueur. Si maintenant, dans l'essai d'un minerai, on dépense seulement $2^{\text{cc}},8 = 28$ divisions, on en conclut de suite que ce minerai renferme 28 % de fer.

Etendue de 9 fois son volume d'eau, cette liqueur de permanganate de potasse sera très-convenable pour doser le fer dans une solution qui n'en renferme que peu, comme les eaux minérales : ainsi diluée, elle représentera 1 milligramme de fer par centimètre cube.

La méthode de M. Margueritte peut s'appliquer à tous les composés oxygénés du fer ; car on peut tous les dissoudre dans l'acide chlorhydrique fumant, si on a la précaution de les réduire en poudre très-fine. Elle rend de grands services pour l'analyse des minerais de fer et des scories des hauts fourneaux, pour l'essai des fers, des aciers, des fontes, des battitures de fer, etc... Les nombreuses substances étrangères contenues dans les minerais de fer ne sont pas un obstacle à l'emploi de ce mode de dosage, comme l'a montré M. Margueritte. Ainsi, en mélangeant une quantité connue de fer avec du zinc, de la chaux, de la silice, de la magnésie, de l'alumine, du manganèse, du titane, du tungstène, les résultats ne sont pas modifiés. La présence du nickel, du cobalt et du chrome ne nuit pas non plus à l'exactitude du résultat. Il n'y a que le cuivre et l'arsenic qui pourraient induire en erreur, si l'on employait l'acide sulfureux pour opérer la réduction du sel de fer. Sous l'action de cet acide, en effet, l'acide arsénique est ramené à l'état d'acide arsénieux, et les sels de bioxyde de cuivre sont transformés en sels de protoxyde ; or, sous ces formes, l'arsenic et le cuivre sont attaqués par le permanganate de potasse. Mais on peut

facilement éviter cet inconvénient en employant le zinc métallique comme réducteur.

Un autre avantage de cette méthode, c'est qu'elle permet de déterminer les proportions de protoxyde et de peroxyde de fer, qui existent simultanément dans un mélange ou dans une combinaison. Pour arriver à ce résultat, on pèse d'abord 1 gramme du composé à analyser, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on procède à l'essai par le permanganate. [Une bonne précaution à prendre, dans ce cas, c'est de faire passer de l'acide carbonique dans le ballon où l'on fait la solution, afin d'empêcher que l'action de l'air ne peroxyde une partie du protoxyde].

On obtient, par ce premier dosage, la quantité de fer à l'état de protoxyde. Supposons qu'on ait trouvé :

Fer à l'état de protoxyde : 0gr,15

Pour avoir la quantité de fer à l'état de sesquioxyde, on prend de nouveau 1 gramme de la substance, qu'on fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et on ramène le perchlore à l'état de protochlorure au moyen du zinc. L'essai par le permanganate de potasse fera connaître le poids total du fer existant dans le composé. Il sera par exemple de :

Quantité totale de fer : 0gr,56.

Il est évident, dès lors, que la quantité de fer qui se trouve dans le composé à l'état de peroxyde, est égale à 0gr,56 — 0gr,15 = 0gr,41. Ainsi, la substance contient en tout 56 % de fer, dont 15 % à l'état de protoxyde et 41 % à l'état de sesquioxyde.

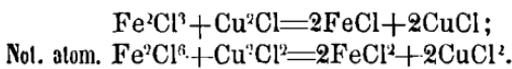
Il est facile de convertir ces quantités de fer en protoxyde et en sesquioxyde. En représentant par x et y les quantités cherchées, on aura :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{x}{15} = \frac{36}{28}, \text{d'où } x = \frac{36 \times 15}{28} = 19\text{gr},28 \text{ de FeO} \\ \frac{y}{41} = \frac{80}{56}, \text{d'où } y = \frac{80 \times 41}{56} = 58\text{gr},57 \text{ de Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{p. } 100\text{gr} \\ \text{de} \\ \text{mineral.} \end{array}$$

On a proposé plusieurs autres méthodes volumétriques pour le dosage du fer ; celle que nous venons d'exposer étant d'un emploi très-général suffit à tous les besoins. Nous

allons néanmoins décrire brièvement le procédé de M. Winkler, l'un des meilleurs qu'on ait fait connaître :

§ 2. **Procédé de M. Winkler.** — Il est basé sur l'action qu'exerce le protochlorure de cuivre sur le perchlorure de fer :



Le fer est d'abord transformé en perchlorure sans excès de chlore ; la solution ferrique est ensuite colorée par quelques gouttes de sulfocyanure de potassium, et on y verse une solution normale de protochlorure de cuivre (avec HCl en excès), jusqu'à décoloration du mélange et formation d'un léger trouble produit par le sulfocyanure de cuivre insoluble. Ce procédé a été recommandé comme ayant une précision telle, qu'on peut l'appliquer non seulement aux essais techniques, mais encore aux recherches scientifiques ; cependant son exactitude a été contestée par Hoch et Clemm. Pour avoir des résultats constants, il paraît nécessaire d'opérer toujours sur des liqueurs ayant le même degré de concentration.

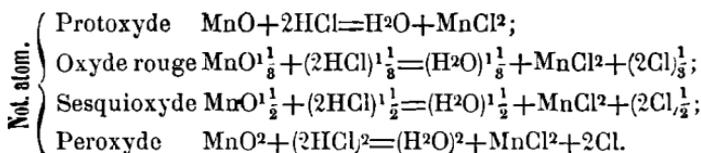
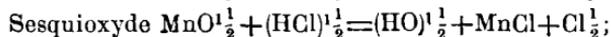
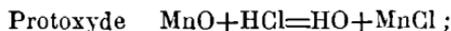
CHAPITRE XVII

ESSAI DES OXYDES DE MANGANÈSE

Les oxydes de manganèse du commerce (*hausmanite, braunite, pyrolusite, manganite ou acerdèse et psilomélane*), n'ayant de valeur dans l'industrie, que par la quantité de chlore qu'ils sont susceptibles de produire, lorsqu'ils sont traités par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai de ces oxydes puisse s'effectuer par une simple opération chlorométrique.

Ce qui fait la richesse des oxydes de manganèse, c'est la quantité de peroxyde pur (MnO^2) qu'ils contiennent, ou plutôt : la quantité d'oxygène qu'ils renferment en plus de l'oxygène du protoxyde ; car le chlore dégagé par l'action de

l'acide chlorhydrique, est précisément équivalent à cette quantité d'oxygène (qu'on appelle pour cette raison *oxygène disponible*). Les équations suivantes rendent compte de l'action de l'acide chlorhydrique sur les différents oxydes de manganèse :



Ces formules démontrent (ce que nous avons déjà dit), que les oxydes de manganèse, chauffés avec de l'acide chlorhydrique, fournissent une quantité de chlore, qui équivaut à la quantité d'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde : ainsi le protoxyde (MnO), ne contenant qu'un équivalent d'oxygène, ne dégage pas de chlore ; l'oxyde rouge (MnO^{1/3}), contenant ¹/₃ d'oxygène de plus que MnO, dégage ¹/₃ Cl, etc.

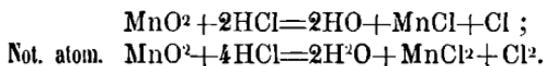
Un équivalent d'oxygène disponible correspondant à 4 équivalent de bioxyde pur (MnO² = MnO + O), un équivalent de chlore dégagé correspondra lui-même à un équivalent de MnO².

C'est sur ce fait, que Gay-Lussac a fondé le procédé d'essai des manganèses, que nous allons décrire. Cet illustre chimiste a également proposé d'analyser les manganèses, en déterminant la quantité d'oxygène, que l'acide sulfurique en dégage. Mais cette méthode donne en général des résultats moins certains que la première, parce qu'il reste un peu de peroxyde de manganèse en dissolution.

Indépendamment des substances étrangères (carbonate de chaux, baryte, sulfate de baryte, peroxyde de fer, fluorure de calcium, etc.), qui se trouvent souvent dans les manganèses,

ces minerais contiennent toujours de l'eau hygroscopique. Il faut, par conséquent, chasser cette eau, avant de procéder à un essai. Mais la dessiccation ne doit pas être poussée trop loin, parce que certains manganèses renferment du sesquioxyde hydraté ou manganite, dont la formule est Mn^2O^3,HO . Si donc, on chauffait l'oxyde jusqu'au rouge, l'eau de constitution s'échapperait, et le minerai paraîtrait plus riche qu'il ne l'est en réalité. La température, qui convient le mieux pour expulser l'eau hygroscopique sans décomposer les hydrates, est celle de 120° entretenue pendant 1 heure à 1 h. et demie. Il suffit même de chauffer à 100° , mais il faut plus longtemps (6 heures).

§ 1. **Procédé de Gay-Lussac.** — Gay-Lussac a reconnu, par l'expérience directe, que $3^{gr},98$ de bioxyde de manganèse (MnO^2) chimiquement pur, donnent exactement un litre de chlore, à 0° et à la pression $0^m,760$ (4), suivant la réaction exprimée ci-après :



Ce litre de chlore, dissous dans une lessive alcaline, donne une liqueur normale à 100 degrés.

Lorsqu'on veut faire l'essai d'un oxyde de manganèse, voici comment il faut opérer : On prend $3^{gr},98$ de cet oxyde réduit en poudre fine, on les introduit dans un petit ballon A (fig. 41) avec 25 à 30^{cc} d'acide chlorhydrique concentré et exempt d'acide sulfureux ; on ferme immédiatement le ballon avec un bouchon muni d'un long tube recourbé t (0^m60), dont

(1) Théoriquement, la quantité de bioxyde de manganèse nécessaire pour produire 1 litre de chlore ($\equiv 3^{gr},17$) est égale à

$$\frac{43,5 \times 3,17}{35,5} = 3^{gr},88$$

Il est possible que les expériences de Gay-Lussac aient été faites sur des oxydes de manganèse contenant encore de l'eau ; car on ne savait pas, à cette époque, que ces minerais retiennent leur eau hygroscopique avec opiniâtreté, et qu'il faut les chauffer longtemps pour la chasser. Il faut considérer, d'autre part, que la densité du chlore et son équivalent, ainsi que l'équivalent du manganèse, n'étaient pas fixés aussi rigoureusement qu'ils le sont aujourd'hui.

on engage la grande branche dans un ballon à long col B, de la capacité d'un demi-litre environ, et contenant une solution alcaline faible (potasse, soude ou lait de chaux). Pour éviter qu'une seule bulle de gaz puisse s'échapper, il faut remplir jusqu'au col le ballon qui contient la dissolution alcaline, et disposer l'appareil comme l'indique la figure.

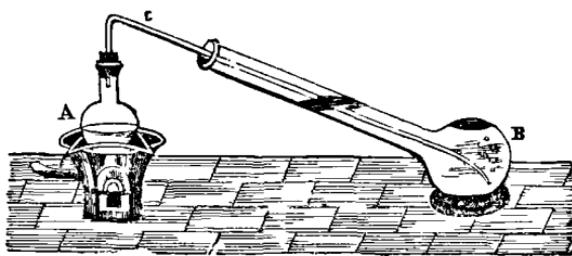


Fig. 11.

On chauffe légèrement pour faciliter la réaction: le chlore se dégage et vient se dissoudre dans la solution alcaline. Lorsque le bioxyde de manganèse est complètement attaqué, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur est devenue incolore, (ou jaunâtre, quand il y a de l'oxyde de fer dans le manganèse), on fait bouillir le liquide, pour que la vapeur d'eau entraîne tout le chlore dans la solution alcaline. Après quelques minutes d'ébullition, on arrête l'opération et on enlève le ballon avec son tube à dégagement. La liqueur chlorée du matras est alors mêlée à une quantité d'eau suffisante pour que son volume représente 1 litre, et l'on détermine la quantité de chlore qu'elle renferme, au moyen de la *liqueur arsénieuse normale*, en prenant toutes les précautions indiquées au chapitre *chlorométrie*, page 16. Si cette analyse montre que la dissolution chlorée contient, par exemple, 75 centilitres de chlore, c'est que l'oxyde de manganèse contient lui-même 75 % de bioxyde de manganèse pur; on dit, dans ce cas, qu'il marque 75 degrés.

§ 2. Détermination de la quantité d'acide chlorhydrique qu'absorbent les matières étrangères contenues dans un oxyde de manganèse. — Un essai de manganèse, fait comme

il vient d'être dit, n'est pas complet. S'il importe, en effet, de connaître la quantité de chlore que fournit un oxyde de manganèse sous l'action de l'acide chlorhydrique, il n'est pas moins utile, au point de vue industriel, de rechercher la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire au traitement de ce minerai. Il y a des oxydes de manganèse qui sont presque purs ; mais le plus ordinairement on y trouve des carbonates, de la baryte ou de l'oxyde de fer. Ces différentes substances saturant une certaine quantité d'acide chlorhydrique en pure perte, il est donc essentiel d'évaluer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire relativement à celle du chlore dégagé. On y parvient en opérant comme nous allons l'indiquer :

En se basant sur les données de Gay-Lussac, le calcul montre, que pour dissoudre 3^{gr},98 de bioxyde de manganèse pur et produire 1 litre de chlore, il faut un poids d'acide chlorhydrique anhydre (HCl), égal à

$$\frac{73 \times 3,17}{35,5} = 6^{\text{gr}},52$$

qui représentent dans cette circonstance 100° chlorométriques.

On prend donc 3^{gr},98 du bioxyde de manganèse à essayer, qu'on traite par 30^{gr} d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,161, par exemple (1) (un acide chlorhydrique, qui a cette densité, contient 32 % d'acide chlorhydrique anhydre) ; on recueille le chlore dégagé dans une solution alcaline, et l'on prend le degré chlorométrique. Supposons qu'on trouve 70°. Comme pour avoir 100°, il faut 6^{gr},52 d'acide chlorhydrique anhydre, pour 70° il faudra :

$$\frac{6,52 \times 70}{100} = 4^{\text{gr}},56$$

il y a donc eu 4^{gr},56 d'acide chlorhydrique anhydre employés

(1) On peut, à la rigueur, se dispenser de prendre la densité de l'acide chlorhydrique qu'on emploie, l'essai qu'on en fait au moyen du carbonate de chaux faisant connaître sa teneur en acide chlorhydrique anhydre ; toutefois, il est préférable de prendre au préalable cette densité, que l'expérience faite avec le carbonate de chaux viendra ensuite contrôler.

utilement au dégagement du chlore obtenu. Cherchons maintenant la quantité d'acide chlorhydrique (HCl), qui reste dans le ballon. Dans ce but, on y verse une solution titrée de carbonate de soude jusqu'à ce que le carbonate de manganèse, qui se forme ainsi, cesse de pouvoir se redissoudre. Du volume de la liqueur alcaline employée on déduira facilement la quantité d'acide HCl libre. On arrive encore à cette détermination, et avec plus de précision, en employant du carbonate de chaux, sous forme de marbre blanc bien pur. Voici, dans ce cas, comment on doit opérer : Après avoir pesé, dans un petit ballon, 30^{gr} de l'acide chlorhydrique aqueux, dont on a fait usage (c'est-à-dire d'une densité de 1,161), on y introduit un morceau de marbre d'un poids plus que suffisant pour saturer l'acide. On chauffe doucement, et, quand le dégagement d'acide carbonique s'arrête, on enlève le morceau de marbre. On le lave avec soin avec de l'eau distillée, on le dessèche à 120°, puis on le pèse : 100 p. de carbonate de chaux pur correspondent à 73 p. d'acide chlorhydrique anhydre, c'est-à-dire que, par chaque gramme de perte, dans le poids du marbre, il faut compter 0^{gr},73 d'acide HCl employé. Admettons qu'on ait trouvé la perte de poids du marbre = 13^{gr},150 : l'acide chlorhydrique employé sera :

$$\frac{73 \times 13,150}{100} = 9^{\text{gr}},60$$

ce qui représente bien, en effet, la proportion d'acide anhydre contenue dans 30^{gr} d'un acide aqueux ayant pour densité 1,161, et qui renferme 32 % HCl et 68 % HO.

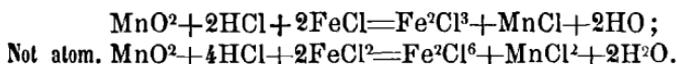
Maintenant, on répète cette expérience sur le liquide qui tient le manganèse en dissolution ; cette fois la perte de poids du marbre sera moins considérable. On la trouvera égale, par exemple, à 5^{gr},90, ce qui correspond à 4^{gr},307 d'acide chlorhydrique anhydre. Il est évident dès lors, que 4^{gr},307 + 4^{gr},56 = 8^{gr},867 retranchés de 9^{gr},60, c'est-à-dire 0^{gr},733 représentent le poids d'acide HCl, que le manganèse a employé en pure perte. Ainsi, dans l'exemple que nous avons choisi, pour 3^{gr},98 de bioxyde de manganèse, il y a eu 0^{gr},733 d'acide chlorhydrique anhydre, qui ont servi à saturer

les corps étrangers. Ce poids d'acide anhydre représente 2^{sr},2906 de l'acide aqueux employé.

Si l'oxyde de manganèse à essayer contenait beaucoup de fer, le résultat obtenu ne serait pas d'une grande exactitude, parce que le carbonate ~~de soude ou~~ de chaux employé précipiterait en partie le sesquioxyde de fer. Pourtant le genre d'essai, dont il s'agit ici, n'ayant qu'une importance secondaire, on s'en tient au procédé que nous venons de décrire. Dans tous les cas, il faut avoir soin, dans la saturation de la liqueur de manganèse par le carbonate de chaux, d'enlever ce dernier aussitôt que toute effervescence a cessé, dans la crainte qu'il ne réagisse sur le sel ferrique qui peut se trouver en dissolution.

§ 3. **Procédé de Levol.** — Parmi les autres procédés, qui ont été proposés pour l'essai des manganèses, celui de Levol est un des plus simples et des plus exacts. Il repose sur le fait suivant :

Un équivalent de bioxyde de manganèse, en présence de l'acide chlorhydrique, dégage une quantité de chlore suffisante pour perchlorurer 2 équivalents de protochlorure de fer. L'équation ci-après rend compte de ce phénomène :



On voit que 43^{sr},50 de bioxyde de manganèse pur peuvent faire passer 56^{sr} de fer de l'état de protochlorure à l'état de perchlorure.

Pour faire l'essai, nous opérerons donc sur des quantités de bioxyde de manganèse et de fer, qui seront entre elles comme 43,50 : 56. Prenons la vingtième partie de chacun de ces poids, soit 2^{sr},175 de bioxyde de manganèse et 2^{sr},80 de fer (1). Si

(1) En se basant sur les données de Gay-Lussac, les quantités de bioxyde de manganèse et de fer à employer seraient dans des rapports différents. C'est ainsi qu'on trouve dans plusieurs ouvrages (Pelouze et Frémy, Malaguti, Poggiale, Baudrimont et Chevallier, etc.) les quantités suivantes : 3^{sr},93 de bioxyde de manganèse pour 4^{sr},858 de fer. — Les quantités relatives, que nous adoptons, sont celles que fournit le calcul, d'après les équivalents admis actuellement. Nous ne faisons en cela, du reste, que suivre l'exemple de plusieurs auteurs (Wurtz, *Dictionnaire de chimie*; Frésenius, Mohr, Bolley, etc.).

l'oxyde soumis à l'essai est du bioxyde pur, ces 2^{gr},175 suffiront pour transformer les 2^{gr},80 de fer ; si, au contraire, ce n'est pas de la pyrolusite absolument pure, il faudra une certaine quantité de chlore pour achever la perchloruration, et c'est précisément de la proportion de chlore nécessaire pour obtenir ce résultat final, qu'on déduira le titre du bioxyde, comme nous allons le voir.

On fait d'abord dissoudre les 2^{gr},80 de fer (il doit être parfaitement pur : on emploie généralement du fil de clavecin) à l'abri de l'air, dans 60^{sr} d'acide chlorhydrique pur et concentré. On se sert pour cette opération d'un petit ballon dont

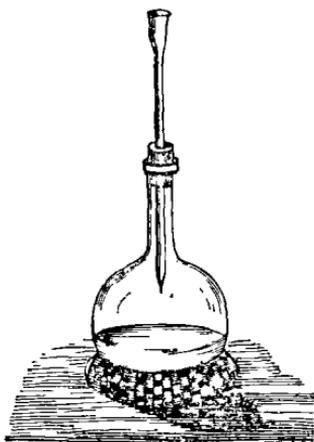
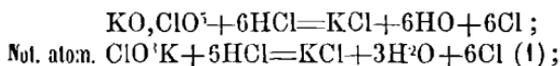


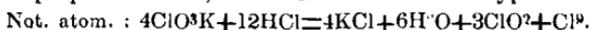
Fig. 12.

le bouchon est traversé par un tube effilé à son extrémité inférieure et surmonté d'un entonnoir (fig. 12). On chauffe légèrement pour effectuer la dissolution. Le fer une fois dissous, on introduit, dans le ballon, les 2^{gr},175 de bioxyde de manganèse, qu'on a préalablement enveloppés dans un petit morceau de papier en forme de cartouche, afin de ne pas en perdre. On referme immédiatement, on agite et on fait bouillir pendant quelques minutes. Tout le chlore mis en liberté par le bioxyde se porte sur le chlorure ferreux.

Pour déterminer la proportion de ce dernier, qui n'a pas été perchlorurée, on produit un dégagement de chlore au moyen d'une solution titrée de chlorate de potasse. Le chlorate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique dégage du chlore d'après l'équation :



(1) La réaction n'est pas aussi simple que l'indique l'équation. En même temps que du chlore, il se forme de l'acide hypochlorique.



Ce qui veut dire que 122^{gr},60 de chlorate de potasse traités par l'acide chlorhydrique produisent 213^{gr} de chlore. Si d'après cela, on veut faire une solution titrée qui simplifie les calculs, il faut d'abord chercher combien la prise d'essai du bioxyde de manganèse (2^{gr},175) supposé pur dégagerait de chlore. Cette quantité est donnée par :

$$\frac{35,5 \times 2,175}{43,5} = 1^{\text{gr}},775.$$

On prépare alors la solution de chlorate de potasse dans des proportions telles, que chaque centimètre cube dégage la 1/100 partie de 1,775 = 0^{gr},01775 de chlore. La quantité de chlorate de potasse, qui correspond à ce chiffre, est égale à :

$$\frac{0,01775 \times 122,60}{212} = 0^{\text{gr}},010216.$$

On aura, par conséquent, une liqueur convenablement titrée en faisant dissoudre

Chlorate de potasse pur. 10gr,216
 Dans eau distillée, q. s. pour faire 1 litre.

Chaque centimètre cube de cette solution représentant 0^{gr},01775 de chlore — la 1/100 partie de ce que doit dégager le bioxyde de manganèse s'il est pur, c'est-à-dire s'il est au titre 100, on aura le titre de l'oxyde de manganèse, en retranchant du nombre 100 le nombre de centimètres cubes de liqueur chloratée, qui auront été ajoutés pour achever la perchloruration.

Reprenons maintenant la suite de l'opération. La réaction de l'acide HCl sur le bioxyde de manganèse étant terminée, on débouche l'appareil et on y introduit un morceau de papier blanc sans colle, imbibé d'une solution de sulfate d'indigo ou de teinture de tournesol, qu'on suspend entre le col du ballon et le bouchon. Par l'entonnoir, on verse goutte à goutte, au moyen d'une burette divisée, la solution de chlorate de potasse, jusqu'à ce que le papier bleu se décolore, ce qui indique la présence du chlore libre, et par suite, la fin de l'opération. On lit alors sur la burette la dépense de liqueur

titrée. Si l'on a versé 246 div. = 24^{cc},6, cela voudra dire qu'il a fallu, pour terminer la perchloruration du fer, une quantité de chlore égale à $24,6 \times 0^{gr},01775 = 0^{gr},43665$. Les 2^{gr},175 de bioxyde de manganèse en expérience n'ont donc dégagé qu'une quantité de chlore égale à $1^{gr},775 - 0^{gr},437 = 1^{gr},338$.

En fournissant 1^{gr},775 de chlore, ce bioxyde aurait eu le titre 100, c'est-à-dire qu'il aurait été pur; comme il n'en a produit que 1^{gr},338, sa richesse est égale à

$$\frac{100 \times 1.338}{1,775} = 75,4 \text{‰}.$$

On voit, qu'au lieu d'entrer dans tous ces détails de calcul, il suffisait, pour avoir le titre de l'oxyde de manganèse, de retrancher du nombre 100 le nombre des centimètres cubes de la solution de chlorate de potasse employée; on a en effet : $100 - 24,6 = 75,4$.

NOTA. Dans un pareil dosage, il est bon de déterminer par une expérience préalable le volume de liqueur chloratée, qu'il faut verser dans un petit ballon de même capacité que celui qu'on emploie et contenant de l'acide chlorhydrique pur, afin d'obtenir la décoloration du papier d'indigo. Si l'on trouve qu'il faut $1/2$ ou $1/4$ de centimètre cube, on défalquera ce volume de celui qui aura été employé, et l'on aura exactement le titre de l'oxyde de manganèse.

§ 4. Procédé de M. Bunsen. — On prend un certain poids, 1^{gr} par exemple du bioxyde à essayer, on le traite par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons vu au § 1 de ce chapitre. Mais au lieu de recevoir le chlore dans une solution alcaline, on le fait arriver dans une solution d'iodure de potassium en excès, où il met en liberté une quantité équivalente d'iode, d'après l'équation :



L'opération se trouve réduite à un dosage d'iode, qu'on effectue au moyen d'une solution titrée d'acide sulfureux. Le dégagement de chlore ayant cessé, on prend la $1/10$ partie

de la liqueur, afin de ne pas dépenser une trop grande quantité de solution sulfureuse. Nous supposerons que celle-ci a le titre suivant : 10^{cc} solution sulfureuse = 1^{cc} liqueur normale décime d'iode. On verse la solution sulfureuse en quantité suffisante pour obtenir la décoloration ; on note le volume employé, 144^{cc} par exemple ; alors on met de l'empois d'amidon et l'on titre au bleu avec la liqueur normale d'iode. La dépense de celle-ci sera, supposons, de 12 div. = 1^{cc},2. Mais ces 1^{cc},2 représentent 12^{cc} de solution sulfureuse : il y a eu, par conséquent, 144^{cc} — 12^{cc} = 132^{cc} de solution sulfureuse absorbés par l'iode que le chlore a mis en liberté en décomposant l'iodure de potassium. Sachant que 10^{cc} de solution sulfureuse représentent 1^{cc} de liqueur normale d'iode = 0^{gr},0127 d'iode, nous en déduirons le poids de l'iode contenu dans la liqueur à analyser ; ce poids sera égal à 13,2 × 0,0127 = 0^{gr},168. Comme nous n'avons agi que sur 1/10 de la liqueur, le poids total de l'iode qu'elle contient = 1^{gr},68. Pour mettre en liberté ces 1^{gr},68 d'iode, il a fallu une quantité de chlore égale à

$$\frac{35,5 \times 1,68}{127} = 0,470.$$

L'oxyde de manganèse mis en expérience a donc fourni 0^{gr},470 de chlore, ce qui correspond à

$$\frac{43,5 \times 0,470}{35,5} = 0,576 \text{ de bioxyde pur.}$$

Le titre du bioxyde de manganèse est de 57,60 %.

CHAPITRE XVIII

DOSAGE DU ZINC

§ 1. **Procédé de Schaffner.** — L'oxyde de zinc est facilement soluble dans un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque : cette propriété permet de le séparer et, par

suite, de doser le métal. En effet, si l'on verse dans la solution ammoniacale une solution normale de sulfure de sodium, le zinc sera précipité à l'état de sulfure, et du volume de liqueur titrée employé, on pourra déduire la quantité de zinc. Mais, afin de saisir plus sûrement le terme de la précipitation, on a recours à l'artifice suivant : on ajoute à la solution ammoniacale quelques gouttes de perchlorure de fer liquide à 30°, qui donnent naissance à de l'hydrate de sesquioxyde de fer, lequel communique au mélange une couleur rougeâtre. En y versant le sulfure de sodium, ce mélange blanchit par suite de la précipitation du sulfure de zinc, et tant qu'il y a du zinc en dissolution, l'oxyde de fer conserve sa couleur rougeâtre ; mais aussitôt que tout le zinc est précipité, le sulfure de sodium réagit sur l'hydrate de sesquioxyde de fer et le change en sulfure noir.

Avant de procéder à l'analyse d'un minerai de zinc, on commence par titrer la liqueur de sulfure de sodium. Pour cela, on dissout dans un ballon 1^{er} de zinc pur, au moyen de l'acide chlorhydrique pur (1). On ajoute à cette liqueur une solution de carbonate d'ammoniaque dans de l'ammoniaque liquide (cette solution doit être faite dans les proportions suivantes : ammoniaque 3 p., carbonate d'ammoniaque 1 p.) en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui se forme d'abord. On additionne de cinq gouttes d'une solution de perchlorure de fer à 30°, et on fait couler goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la liqueur de sulfure de sodium jusqu'à ce que les flocons d'hydrate de peroxyde de fer deviennent complètement noirs. On lit alors le nombre de centimètres cubes employés. La solution de sulfure de sodium doit être telle, qu'il en faille environ 80 à 90^{cc} pour précipiter 1 gramme de zinc (2). Pour arriver à un plus grand degré de précision, il est bon de retrancher la quantité de liqueur nécessaire pour transformer l'hydrate

(1) On peut remplacer le zinc par une quantité équivalente de sulfate de zinc pur et sec, soit 4^{gr},43.

(2) Il vaut mieux préparer la liqueur normale de sulfure de sodium, de manière que chaque centimètre cube corresponde à 0^{gr},01 de zinc. On fait dissoudre 50^{gr} de sulfure cristallisé dans 1,000 à 1,200^{cc} d'eau distillée, et on étend ensuite cette dissolution pour l'amener au titre voulu.

de sesquioxyde de fer en sulfure. On détermine cette correction, en mettant dans le ballon un volume de solution ammoniacale (sans zinc), égal à celui qu'occupait la liqueur dans l'expérience précédente, ajoutant 5 gouttes de solution de perchlorure de fer, et versant ensuite, goutte à goutte, la solution de sulfure de sodium jusqu'à ce que l'oxyde de fer se colore en noir. S'il a fallu 4^{cc},2 pour obtenir ce résultat, on retranche ce nombre de la quantité dépensée dans le premier cas, et qui sera, par exemple, de 85^{cc}; alors on aura : 85^{cc} — 4^{cc},2 = 83^{cc},8 pour le titre de la liqueur de sulfure de sodium.

On dissout 1^{er} du minerai de zinc à analyser, dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer, s'il y en a, et on chauffe. Quand la dissolution est effectuée, on verse une quantité suffisante de liqueur ammoniacale pour redissoudre le précipité d'oxyde de zinc, puis on sépare par la filtration le sesquioxyde de fer qui s'est formé. On lave le résidu insoluble avec une nouvelle quantité de liqueur ammoniacale, de façon à former le même volume de liquide que dans les expériences précédentes, et, après addition de 5 gouttes de perchlorure de fer liquide, on dose avec le sulfure de sodium jusqu'au noir.

Exemple. — Admettons que dans l'essai d'un minerai, on ait employé, correction faite, 32^{cc},8 de liqueur normale de sulfure, au titre de 83^{cc},8. La quantité de zinc sera donnée par la proportion :

$$\frac{83,8}{4} = \frac{32,8}{x}, \text{ d'où } x = \frac{32,8}{83,8} = 0,3914$$

On aura pour la richesse du minerai 39,14 %.

Si le minerai de zinc contenait du cuivre, ce qu'on reconnaîtrait à la couleur bleue, que prendrait sa solution ammoniacale, il faudrait commencer par précipiter le cuivre au moyen du sulfure de sodium (voir chap. XXIII, § 1). Quand la liqueur serait décolorée, on filtrerait et on effectuerait le dosage du zinc comme ci-dessus.

§ 2. Modifications apportées à la méthode précédente par plusieurs chimistes. — Le procédé, que nous venons de

décrire, est celui qui a été indiqué primitivement par Schaffner ; mais on lui a fait subir plus tard différentes modifications. Actuellement, voici comment on opère dans les établissements métallurgiques :

On fait dissoudre à chaud 1^{er} de minerai dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, on évapore à siccité, pour chasser l'excès des acides, et pour rendre la silice insoluble. On reprend le résidu par 15^{es} d'acide chlorhydrique étendu d'eau, et on sursature par l'ammoniaque. On filtre, puis on lave le résidu insoluble avec de l'eau tiède ammoniacale, jusqu'à ce que le liquide provenant de ce lavage ne précipite plus de sulfure de zinc, par le sulfhydrate d'ammoniaque. Si le minerai de zinc contenait une forte proportion de fer, il y aurait une perte dans l'évaluation du zinc, parce que le peroxyde de fer entraîne toujours avec lui une certaine quantité d'oxyde de zinc, qu'on ne peut pas lui enlever avec de l'ammoniaque. Il faut dans ce cas, opérer différemment, pour faire entrer tout le zinc en dissolution. On neutralise d'abord la solution acide par du carbonate de soude ou de la soude caustique, jusqu'à ce qu'il se forme quelques flocons de peroxyde de fer, qui ne se redissolvent plus. Alors on ajoute de l'acétate de soude et l'on fait bouillir : tout le peroxyde de fer se dépose en flocons denses, et le liquide s'éclaircit. On filtre, on lave à l'eau chaude, et au liquide filtré on ajoute un excès d'ammoniaque, de manière à redissoudre le précipité qui se forme d'abord.

Si le minerai contient, en outre, du manganèse, on peut séparer ce métal, en faisant passer un courant de chlore dans la solution ammoniacale, ou bien, en chauffant cette solution avec du brome : tout le manganèse se précipite à l'état de peroxyde.

Enfin, si le minerai renferme du plomb, on évapore sa solution dans l'eau régale, en présence de l'acide sulfurique ; on reprend le résidu par l'eau, et on opère ensuite comme il est dit ci-dessus.

La dissolution ammoniacale de zinc étant préparée, on la soumet à l'action du sulfure de sodium. — Pour saisir exactement le moment où tout le zinc est précipité, on a généralement renoncé à l'emploi du perchlorure de fer introduit dans la liqueur ; on préfère effectuer l'essai, qui indique la

réaction finale, en dehors de la liqueur elle-même, et l'on emploie comme réactifs le protochlorure de nickel, le papier de cobalt ou le papier de plomb.

Le protochlorure de nickel a été conseillé par M. Groll.

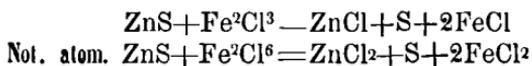
On dépose, sur une soucoupe en porcelaine, quelques gouttes de la liqueur à analyser, et l'on fait tomber au milieu, au moyen d'une baguette de verre, une goutte de la dissolution de nickel. Si tout le zinc n'est pas précipité, le bord extérieur de la goutte de nickel reste bleu ou vert, et, dans ce cas, on continue à verser du sulfure de sodium : on essaie de temps en temps la liqueur zincique, jusqu'à ce qu'une goutte de protochlorure de nickel, déposée au milieu de quelques gouttes de cette liqueur, se colore sur les bords en noir grisâtre ; ce qui indique qu'il y a un léger excès de sulfure de sodium, et que, par suite, la précipitation du zinc est complète.

Du papier de Suède, imprégné d'une solution de chlorure de cobalt, qu'on touche avec une goutte du liquide à essayer, donne une coloration foncée, aussitôt qu'il y a un excès de sulfure de sodium. — Ce réactif est employé par M. Déus.

Le papier satiné à la céruse, tel qu'on l'emploie pour les cartes de visite, a été proposé par M. Schott, comme un bon réactif. Ce chimiste prend, avec un tube de verre rétréci à sa partie inférieure, une petite portion de la liqueur et il la fait couler sur la carte qu'il tient, dans une position inclinée, au-dessus du vase. Lorsque tout le zinc est précipité, le plus petit excès de sulfure de sodium laisse une tache brune sur le carton-réactif.

M. C. Mohr a recommandé l'usage, comme réactif, d'un papier imprégné de nitro-prussiate de soude. Enfin, M. F. Mohr se sert d'une dissolution alcaline de plomb, préparée à chaud avec de l'acétate de plomb, du tartrate double de potasse et de soude et une lessive de soude. Il place une goutte de ce liquide sur du papier à filtrer, puis à côté une goutte de la liqueur à essayer, de manière que les deux couronnes humides puissent se rencontrer. Dès que le sulfure de sodium est en excès, le cercle formé par la liqueur de zinc se colore nettement en noir, sur les bords qui sont en contact avec la solution de plomb.

§ 3. **Procédé de M. Schwarz.** — Le mode de dosage, imaginé par M. Schwarz, permet de déterminer avec exactitude la richesse des minerais de zinc, calamine ou blende. Il repose sur l'action réductrice que le sulfure de zinc exerce sur le perchlorure de fer :



Le protochlorure de fer, qui s'est formé, est dosé au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse.

On opère sur 1^{er} de minerai; on le dessèche et on le réduit en poudre, puis on le calcine dans un creuset de platine. La poudre est ensuite introduite dans un flacon à l'émeri, et on y ajoute une solution de carbonate d'ammoniaque dans l'ammoniaque, qui dissout seulement l'oxyde de zinc (1). Après avoir agité à plusieurs reprises, on filtre et on lave le résidu avec de l'eau ammoniacale. Cela fait, on dirige un courant d'acide sulfhydrique dans la solution, pour précipiter tout le zinc (2). On chauffe pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique, puis on laisse déposer le précipité qu'on recueille ensuite sur un filtre à plis, où on le lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acide sulfhydrique (3). Cette opération est très-longue, et c'est là l'inconvénient du procédé. Le sulfure de zinc bien lavé est ensuite introduit avec le filtre dans un flacon jaugé de 300^{cc}, on y ajoute un excès de perchlorure de fer, de l'eau chaude et de l'acide sulfurique concentré, de manière à former le volume de 300^{cc}. On bouche, on agite à plusieurs reprises, et enfin, on laisse déposer. Lorsque la liqueur s'est éclaircie, on en prend, avec une pipette, 100^{cc} qu'on laisse couler dans une capsule de porcelaine, on ajoute de l'eau et un peu d'acide sulfurique, puis on dose le protochlorure de fer avec la liqueur titrée de permanganate de potasse.

(1) Il est préférable de préparer la dissolution zincique ammoniacale comme il est dit précédemment § 2.

(2) Au lieu de faire passer un courant d'acide sulfhydrique, on peut verser du sulfhydrate d'ammoniaque.

(3) On reconnaît qu'il en est ainsi lorsqu'une goutte du liquide filtré ne noircit plus une solution d'oxyde de plomb dans une lessive de soude.

Exemple. — Supposons que le titre de la liqueur de caméléon soit de 50^{cc} pour 4^{sr} de fer. Si, pour les 100^{cc} de liqueur provenant du traitement qu'on a fait subir au minerai de zinc, nous trouvons qu'il faut dépenser 44^{cc} de liqueur de permanganate : ces 44^{cc} correspondent à $\frac{11}{50} = 0^{\text{sr}},22$ de fer. Mais, comme on n'a opéré que sur le 1/3 de la liqueur, il faut tripler ce résultat pour avoir le poids total du fer, qui a été ramené à l'état de protochlorure par le sulfure de zinc : ce qui donne 0^{sr},66. Or, d'après la première équation, nous voyons que 2 équivalents de fer correspondent à 4 équivalent de zinc ; nous aurons donc la quantité de ce dernier métal contenu dans 4^{sr} du minerai, par la proportion :}

$$\begin{array}{l} 2 \text{ Eq}^{\text{s}} \text{ de fer} = 56 \\ 4 \text{ Eq}^{\text{s}} \text{ de zinc} = 32,75 \end{array} - \frac{0,66}{x}, \text{ d'où } x = \frac{0,66 \times 32,75}{56} = 0^{\text{sr}},3859.$$

4^{sr} du minerai soumis à l'analyse renferme 0^{sr},3859 de zinc, ce qui revient à dire que sa richesse est de 38,59 %.}

CHAPITRE XIX

DOSAGE DE L'ÉTAIN

Le dosage volumétrique de l'étain se fait convenablement par le procédé de M. Lenssen, que nous exposerons plus bas ; c'est celui qui donne les meilleurs résultats. Mais, pour effectuer cette analyse, on a recours encore quelquefois à la méthode imaginée par M. Streng, et appliquée par lui au dosage de plusieurs autres corps. D'abord accueillie avec empressement, cette méthode fut ensuite l'objet de recherches approfondies de la part de plusieurs chimistes allemands qui démontrèrent son imperfection. Aujourd'hui on tend à l'abandonner complètement. Cependant, comme elle peut rendre des services dans certains cas, nous allons exposer le principe sur lequel elle repose, et nous en ferons l'application au dosage du métal qui nous occupe en ce moment.

§ 1. Méthode volumétrique générale de M. A. Streng. — Elle est fondée, comme les méthodes générales de MM. Bun-

sen et Mohr, sur des phénomènes d'oxydation et de réduction, et la fin de l'opération est également annoncée par la réaction de l'iode sur l'amidon ; mais à l'acide sulfureux et à l'arsénite de soude comme réducteurs, M. Streng substitue le protochlorure d'étain, et à la place de l'iode comme oxydant, il se sert du bichromate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique.

Quand il s'agit de doser des corps avides d'oxygène, on ajoute à leur dissolution de l'acide chlorhydrique, un peu d'iodure de potassium et de l'empois d'amidon, puis on fait couler peu à peu dans ce mélange une liqueur titrée de bichromate de potasse. Dès que l'oxydation est terminée, de l'iode est mis en liberté et l'iodure d'amidon colore le liquide en bleu. Dans ce cas, la méthode est directe.

Lorsqu'on veut doser des corps susceptibles de céder facilement une partie de leur oxygène, on verse dans leur dissolution un volume mesuré d'une solution de protochlorure d'étain en excès, et on détermine ensuite cet excès, au moyen de la *liqueur normale de bichromate de potasse*, après avoir additionné le liquide à analyser, d'acide chlorhydrique, d'iodure de potassium et d'empois d'amidon. La couleur bleue n'apparaît qu'une fois que le protochlorure d'étain en excès a été complètement transformé par l'acide chromique : ici, c'est une méthode par reste.

Les corps qui agissent comme l'oxygène, tels que le chlore, l'iode et le brome, produisent les mêmes phénomènes. Mais le choix du bichromate de potasse est très-convenable. En effet, ce sel a un équivalent élevé ; il peut être obtenu facilement à l'état de pureté ; il est anhydre et bien cristallisé. On peut le fondre pour chasser son eau hygrométrique ; et enfin, sa dissolution se conserve bien.

Comme l'acide chromique du bichromate de potasse ne peut céder, en présence de l'acide chlorhydrique, que la moitié de l'oxygène qu'il contient, c'est-à-dire 3 équivalents d'oxygène pour 2 équivalents d'acide chromique, on prend seulement, pour faire la liqueur normale, le $\frac{1}{3}$ d'un équivalent, soit $\frac{147,58}{3} = 49^{\text{gr}},19$ de bichromate de potasse ou mieux la $\frac{1}{10}$ partie de ce poids = $4^{\text{r}},92$ qu'on dissout dans l'eau de manière à obtenir 1 litre de liqueur. M. Streng considère cette solution comme une liqueur décime, parce

qu'elle est, en effet, susceptible de céder aux corps réducteurs $1/10$ d'équivalent d'oxygène.

Liquueur normale de bichromate de potasse.

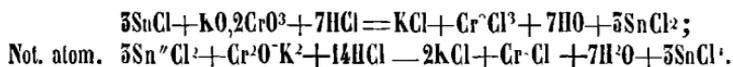
Bichromate de potasse pur et fondu. . . . 4^{gr},92
Eau distillée, q. s. pour obtenir 1 litre de liqueur.

On prépare la dissolution de protochlorure d'étain, en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique en excès (il est bon de mettre dans la liqueur une lame ou un fil de platine, qui facilite la réaction). On en fixe le titre avec le bichromate de potasse. Pour cela, on met dans une capsule de porcelaine, 4 ou 5^{cc} de protochlorure d'étain, et, après y avoir ajouté de l'iodure de potassium et un peu d'empois d'amidon, on y verse goutte à goutte la liqueur normale de bichromate, à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce que la couleur bleue se manifeste. Généralement on fait en sorte que la dissolution de protochlorure d'étain ait une concentration telle, qu'elle puisse décomposer un volume égal de liqueur de bichromate. Si, dans ce premier essai, on la trouve trop forte, on l'étend d'une quantité d'eau convenable pour l'amener au titre voulu. L'eau distillée, qu'on emploie à cet objet, doit être privée d'air par l'ébullition, sans quoi le protochlorure d'étain s'oxyderait aux dépens de l'oxygène de cet air. On fait un nouvel essai, pour s'assurer de l'exactitude du titre de la dissolution de protochlorure d'étain, qui doit être conservée dans des flacons bien bouchés, car elle a une grande tendance à s'oxyder. Pour plus de sûreté il faut déterminer son titre avant de la faire servir à une analyse.

§ 2. Application de la méthode au dosage de l'étain. —

Le dosage de l'étain peut se faire directement avec le bichromate de potasse. Si c'est le métal qu'on veut essayer, on en prend un certain poids, et on le transforme en protochlorure, en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique pur, en présence d'une lame de platine. Si le sel d'étain que l'on veut analyser est insoluble dans l'acide chlorhydrique,

on l'attaque par l'eau régale (1). L'étain est alors dissous à l'état de perchlorure, mais on le change en protochlorure au moyen du zinc. Pour les composés qui sont insolubles dans les acides, on les rend solubles dans l'acide chlorhydrique en les fondant avec de la potasse ou de la soude dans un creuset d'argent. Quel que soit le moyen employé pour le dissoudre, le métal doit être amené à l'état de protochlorure. On introduit la liqueur dans une capsule de porcelaine, on ajoute de l'acide chlorhydrique, un peu d'iodure de potassium et de l'empois d'amidon, puis on titre au bleu avec la liqueur normale de bichromate de potasse. Du volume employé, on déduit le poids du bichromate, et par une proportion, le poids de l'étain. La réaction a lieu comme l'indiquent les équations suivantes :



On voit que le procédé ne peut être appliqué qu'autant que la dissolution est exempte d'autres corps oxydables.

Ce mode d'analyse ne donne pas toujours des résultats bien exacts; il en est de même des autres méthodes d'oxydation du protochlorure d'étain en solution acide. Dans cette condition, c'est en vain que jusqu'ici on a tenté de doser l'étain, d'une façon rigoureuse, par des procédés volumétriques. Cette difficulté provient de différentes causes : d'abord, le protochlorure d'étain s'oxyde très-facilement, soit en présence de l'air libre, soit aux dépens de l'oxygène dissous dans l'eau employée; ensuite, l'oxydation de ce sel, sous l'influence du bichromate de potasse, de l'iode, du permanganate de potasse, etc., n'a pas lieu d'une manière régulière et constante 2 : elle varie avec le degré de dilution des liquides et avec la plus ou moins grande quantité d'acide chlorhydrique en excès.

M. Streng dose, par sa méthode, le mercure, le plomb, le cuivre, le manganèse, le chrome, etc.; les acides chlorique,

(1) Il faut éviter de faire bouillir, car on perdrait ainsi une certaine quantité de chlorure stannique qui se volatiliserait.

(2) Cette oxydation a lieu régulièrement lorsque l'étain est en solution alcaline (Procédé de Lenssen).

bromique, iodique, etc... Mais, pour toutes ces substances, on connaît des procédés qui conduisent à des résultats plus sûrs et plus précis.

§ 3. **Procédé de M. Lenssen.** — La réaction de l'iode sur le protochlorure d'étain dans un milieu acide donne des résultats incertains. Mais, d'après les observations de M. Lenssen, il n'en est pas de même dans une liqueur alcaline. Dans ce cas, l'oxydation se fait très-régulièrement, et les résultats sont concordants, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée à la dissolution. — Le protochlorure d'étain est soluble dans le carbonate de soude et le bicarbonate de soude en présence d'une quantité suffisante d'acide tartrique ou d'un tartrate alcalin. On se sert habituellement du sel de Seignette. Voici comment on opère :

Quand on a obtenu la dissolution de protochlorure d'étain, on y ajoute du tartrate double de potasse et de soude (sel de Seignette), puis on sature par du carbonate de soude. S'il se produit un précipité, c'est qu'il n'y a pas assez de sel de Seignette ; on en ajoute de nouveau, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue limpide. On met de l'empois d'amidon, et l'on verse, au moyen d'une burette, la liqueur normale d'iode, jusqu'à coloration bleue. 1 équivalent d'iode (= 127) correspond à 1 équivalent d'étain (= 59). M. Mohr, qui a vérifié cette méthode, est arrivé à des résultats très-satisfaisants.

CHAPITRE XX

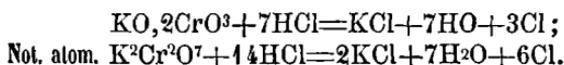
DOSAGE DU CHROME

Pour doser le chrome volumétriquement, il faut toujours l'amener à l'état d'acide chromique. S'il se trouve sous une autre forme (comme dans le plus important des minerais de ce métal, le *fer chromé*), on pulvérise finement la substance, on la mélange avec du nitre et de la potasse, et on chauffe à fusion dans un creuset de platine ou d'argent (1) : le chrome

(1) L'attaque du minerai de chrome peut encore se faire par un mélange de potasse et de chaux vive, ou encore, par un mélange d'azotate de baryte et de potasse.

se transforme en acide chromique. L'attaque étant complète, on traite la masse par l'eau, on sature par l'acide sulfurique et on filtre. Le bichromate de potasse, qui se trouve dans la dissolution, peut être analysé par l'un des procédés qui suivent :

§ 1. **Procédé de M. Bunsen.** — Quand on fait bouillir un chromate avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, l'acide chromique se transforme en sesquichlorure de chrome, et il se dégage du chlore :

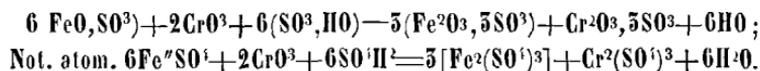


Pour 2 équivalents d'acide chromique, il se dégage 3 équivalents de chlore. Si l'on fait arriver ce chlore dans une dissolution d'iode de potassium en excès, il mettra en liberté une quantité équivalente d'iode. En dosant ensuite l'iode (voir *iodométrie*, page 34 et suivantes), on en conclura la quantité d'acide chromique qui existait dans le chromate.

On peut aussi diriger le chlore dans une solution titrée d'arsénite de soude en excès, et mesurer, après l'opération, l'arsénite de soude restant, avec la liqueur normale d'iode.

Le procédé de M. Bunsen est très-exact, mais il exige une distillation qui nécessite toujours beaucoup de soins pour éviter toute perte de gaz.

§ 2. **Procédé de M. Schwarz.** — Le principe est le même que celui qui sert de base à la méthode employée par M. Penny pour le dosage du fer. Si l'on ajoute du bichromate de potasse à une dissolution acide de protoxyde de fer, l'acide chromique se change en sesquioxyde de chrome, et le protoxyde de fer passe à l'état de peroxyde :



L'opération se fait très-simplement. On ajoute à la dissolution du chromate à analyser une quantité mesurée (et en excès) de solution titrée d'un sel de protoxyde de fer. On n'a qu'à déterminer ensuite, à l'aide du permanganate de po-

tasse, la quantité de protoxyde de fer qui reste ; on en déduit la proportion qui a été peroxydée, ce qui permet de calculer le poids de l'acide chromique existant dans le chromate. On voit, en effet, d'après la première équation, que 2 équivalents d'acide chromique peuvent faire passer 6 équivalents de fer du minimum au maximum d'oxydation.

Ce procédé peut s'appliquer à l'analyse du chromate de plomb (jaune de chrome) qui, dans le commerce, est fréquemment falsifié par du sulfate de plomb ou par d'autres matières.

On pèse 1^{gr} du chromate de plomb à essayer, on le broie dans un mortier avec un excès de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque (4^{er} environ), et on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Le tout étant introduit dans un flacon, on agite pour favoriser la réaction. Il faut s'assurer que le sel de fer est en excès, en déposant une goutte du liquide sur du papier imprégné de ferricyanure de potassium : il doit se produire une tache bleue s'il y a assez de sel ferreux. On étend la liqueur de beaucoup d'eau et l'on dose avec le caméléon l'excès de protoxyde de fer. Il est facile de calculer le titre du chromate : 4 équivalent de chromate de plomb pur porte 3 équivalents de fer du minimum au maximum.

§ 3. **Autres procédés.** — L'analyse des chromates peut se faire aussi par la méthode de M. Streng. Nous avons déjà exposé cette méthode (page 477). Elle est fondée sur la propriété que possède l'acide chromique des chromates et des bichromates de transformer le chlorure stanneux en chlorure stannique, en présence de l'acide chlorhydrique.

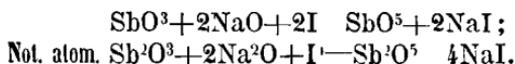
Enfin, le procédé de M. Zulkowski consiste à doser dans la liqueur même (sans distillation) l'iode mis en liberté par l'acide chromique. Si, par exemple, on veut analyser le chromate de plomb, on introduit ce composé, broyé avec de l'eau, dans un flacon à l'émeri ; on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium ; puis, après avoir assujéti le bouchon, on chauffe doucement au bain-marie jusqu'à ce que le chromate de plomb soit remplacé par un dépôt blanc de chlorure de plomb. Lorsque la liqueur est refroidie, on y ajoute de l'empois d'amidon et on y fait couler peu à peu, au moyen d'une burette graduée, la liqueur normale d'hypo-

sulfite de soude jusqu'à décoloration complète. Du volume dépensé, on déduit facilement le titre du chromate.

CHAPITRE XXI

DOSAGE DE L'ANTIMOINE

§ 1. **Procédé de M. Mohr, modifié par M. Frésenius.** — L'oxyde d'antimoine en solution alcaline se transforme en acide antimonique, sous l'influence de l'iode, comme l'indiquent les équations suivantes :



M. F. Mohr a fondé sur cette réaction un procédé de dosage des sels d'antimoine. La transformation de l'oxyde d'antimoine en acide antimonique ne s'effectue pas toujours d'une manière régulière et l'on n'arrive à des résultats convenables que dans des conditions particulières qu'il est important de connaître. La quantité d'oxyde transformée est variable suivant la proportion d'alcali, qui se trouve dans la dissolution ; elle est plus grande, quand il y a beaucoup de carbonate alcalin que s'il y en a peu, et elle n'est constante que pour un certain excès.

La meilleure marche à suivre dans cette analyse est celle qui a été indiquée par M. Frésenius. Si c'est de l'émétique, qu'on veut doser, on en prend une quantité représentant à peu près 0^{gr},10 d'oxyde d'antimoine, qu'on dissout dans 40^{cc} d'eau distillée, on y verse un peu de colle d'amidon et 20^{cc} d'une dissolution de bicarbonate de soude saturée à froid, qui n'y forme pas de précipité. On fait tomber goutte à goutte dans ce mélange, en agitant continuellement, de la liqueur normale décime d'iode, jusqu'à ce qu'on obtienne la couleur bleue (1). Celle-

1 La solution à analyser se trouble au contact de la liqueur d'iode par suite de la précipitation de l'acide antimonique.

ci disparaît au bout d'un quart d'heure environ, mais il n'y a pas à s'en préoccuper ; on s'arrête à ce premier point, et, du volume de solution titrée d'iode dépensé, il est facile de déduire la quantité d'oxyde SbO_3 , sachant que deux équivalents d'iode correspondent à un équivalent d'oxyde d'antimoine.

Si l'oxyde d'antimoine est libre, on le fait digérer avec de l'acide tartrique jusqu'à ce qu'il soit dissous, et on sature ensuite avec du carbonate de soude pour amener la liqueur à l'état de neutralité, avant d'ajouter les 20^{cc} de dissolution de bicarbonate de soude. On continue l'opération comme précédemment.

La plupart des sels d'antimoine peuvent être maintenus en dissolution à la faveur de l'acide tartrique ou du tartrate de soude. Mais certains composés d'antimoine, tels que le sulfure et l'acide antimonique, doivent être transformés en oxyde. Pour le sulfure, par exemple, on peut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, faire bouillir pour expulser l'acide sulfhydrique, puis ajouter un peu d'eau et du sel de Seignette, ou bien de l'acide tartrique, et neutraliser ensuite par le carbonate de soude. On additionne la liqueur de 20^{cc} de dissolution de bicarbonate de soude et l'on procède au dosage avec l'iode.

M. Mohr s'est servi primitivement dans ses expériences, de carbonate neutre de soude, qui présente l'inconvénient de s'unir à une notable proportion d'iode, proportion qui varie avec la quantité d'eau ; il est bien préférable d'employer le bicarbonate de soude, qui n'absorbe pas d'iode, et qui par suite, donne plus de régularité aux opérations.

§ 2. **Procédé de M. R. Schneider.** 1 — M. Schneider dose l'antimoine, en mesurant, à l'aide de l'iode, la quantité d'acide sulfhydrique, que dégage le sulfure d'antimoine. Voici succinctement, le mode opératoire employé dans cette méthode qui n'offre d'ailleurs aucun avantage réel sur la précédente : On précipite le métal d'une dissolution acide par l'acide sulfhydrique. Le précipité de sulfure d'antimoine est recueilli sur un filtre et lavé avec soin. On introduit le tout (filtre et

1) *Poggend. Ann.*, t. CX, p. 634.

précipité) dans un petit ballon, muni d'un tube recourbé, qu'on fait plonger dans un récipient contenant de l'ammoniaque. On verse dans le ballon de l'acide chlorhydrique étendu, et on fait bouillir : l'acide sulfhydrique, provenant de la décomposition du sulfure d'antimoine, vient se dissoudre dans l'ammoniaque. Lorsque tout le sulfure est entré en dissolution, on étend la liqueur ammoniacale du récipient avec de l'eau bouillie, de façon à en faire 4 litre ; on prend une partie aliquote de cette liqueur, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'elle rougisse à peine le tournesol ; puis, après avoir versé un peu d'empois d'amidon, on procède au dosage, au moyen de la liqueur normale décime d'iode. Le volume dépensé pour arriver au bleu fait connaître la quantité d'acide sulfhydrique dégagée, et, par conséquent, celle de l'antimoine. Six atomes d'iode correspondent à une molécule de sulfure d'antimoine (Sb-S^3) ; autrement dit, trois équivalents d'iode ($=381$) correspondent à un équivalent ($=122$) d'antimoine. — Au lieu de recevoir l'acide sulfhydrique dans de l'ammoniaque, on pourrait le recueillir, comme l'indique M. Mohr, dans un volume connu de solution titrée d'arsénite de soude en excès, et mesurer l'arsénite restant, à l'aide de la liqueur normale d'iode.

Quand on opère par le procédé de M. Schneider, il faut avoir soin d'ajouter de l'acide tartrique à la solution chlorhydrique de l'antimoine, avant de la précipiter par l'hydrogène sulfuré ; sans cette précaution, le précipité de sulfure contiendrait un peu de chlorure d'antimoine, et les résultats de l'analyse seraient erronés.

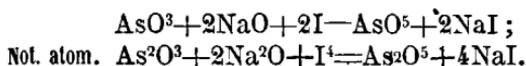
CHAPITRE XXII

DOSAGE DE L'ARSENIC

Le dosage de l'acide arsénieux s'effectue facilement à l'aide d'une dissolution titrée de chlore, ou d'un hypochlorite alcalin (voir *chlorométrie*). L'opération est analogue à celle de la chlorométrie, à cela près, que la solution chlorée devient la liqueur normale.

On peut aussi, comme l'a proposé M. Bussy, doser l'acide arsénieux et les arsénites par le permanganate de potasse. A cet effet, on dissout le composé dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et on verse ensuite la liqueur normale de permanganate de potasse, jusqu'à ce que la dissolution prenne une couleur rosée qui persiste malgré l'agitation. On préfère généralement doser l'acide arsénieux par la méthode suivante :

§ 1. **Procédé de M. Mohr.** — L'iode transforme instantanément, au sein d'une liqueur alcaline, l'acide arsénieux en acide arsénique (1) :



Cette réaction est analogue à celle que produit l'iode sur le protoxyde d'antimoine, et l'opération du dosage doit se pratiquer dans les mêmes conditions que pour ce dernier corps.

Si l'acide arsénieux est en dissolution alcaline, on en prend un volume déterminé renfermant à peu près 0^{gr},40 d'acide arsénieux, on neutralise exactement la solution avec de l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute un peu d'empois d'amidon et 20^{cc} d'une dissolution saturée à froid de bicarbonate de soude. On verse ensuite peu à peu la liqueur normale d'iode, jusqu'à ce que le mélange se colore en bleu : 2 équivalents d'iode correspondent à 4 équivalent d'acide arsénieux, ce qui permet de calculer facilement la quantité d'acide arsénieux contenue dans la dissolution soumise à l'analyse.

Si la solution d'acide arsénieux est acide, il faut avoir soin de la neutraliser par du carbonate de soude, avant d'y ajouter les 20^{cc} de dissolution de bicarbonate de soude.

Si enfin, l'acide arsénieux n'est pas dissous, on le fait bouillir avec du bicarbonate de soude et on continue comme précédemment.

Dans les analyses, l'arsenic est ordinairement précipité à l'état de sulfure. Pour le doser volumétriquement, il faut alors le transformer en acide arsénieux. On y arrive de la manière suivante : Le sulfure étant recueilli sur un filtre,

(1) La réaction est incomplète dans une liqueur acide.

on le dissout sur le filtre même dans de l'ammoniaque étendue et chaude, et l'on fait bouillir cette dissolution avec du sous-azotate de bismuth humide et récemment précipité. On filtre; la liqueur contient l'arsenic à l'état d'acide arsénieux, on l'amène à la neutralité, on ajoute 20^{cc} de solution de bicarbonate de soude, et l'on titre au bleu avec la liqueur normale d'iode.

Les résultats sont très-exacts, quand on opère dans ces conditions. Il est bien entendu que la liqueur ne doit contenir aucune autre substance sur laquelle l'iode puisse réagir (sulfités, hyposulfités), ou qui soit capable de décomposer l'iodure de potassium et de mettre de l'iode en liberté.

§ 2. **Méthode générale de dosage de l'arsenic de MM. Millot et Maquenne** (1). — La matière arsenicale est attaquée par l'acide azotique; la solution filtrée est évaporée à sec pour chasser l'excédant d'acide; le résidu est repris par l'eau additionnée d'acide sulfurique, et cette dissolution est introduite dans un appareil de Marsh.

On reçoit les gaz dégagés dans de l'acide nitrique fumant qui les oxyde. La réaction est généralement terminée au bout de deux heures; il faut néanmoins s'en assurer. A cet effet, on remplace le tube abducteur de l'appareil par un tube effilé, on allume le gaz et on écrase la flamme avec une soucoupe de porcelaine, sur laquelle elle ne doit pas laisser de taches miroitantes.

L'acide azotique tient alors en dissolution la totalité de l'arsenic, et peut-être un peu d'antimoine (si la substance en renfermait). On évapore à siccité, et on reprend par l'eau qui ne dissout que l'acide arsénique, l'oxyde d'antimoine étant devenu insoluble.

L'acide arsénique est ensuite dosé volumétriquement, comme l'acide phosphorique, à l'aide d'une liqueur d'urane.

Pour opérer ce dosage, il faut préparer les dissolutions suivantes :

1^o *Solution d'acétate de soude.*

Acétate de soude cristallisé.....	100gr
Acide acétique ordinaire.....	50gr
Eau, q. s. pour faire le volume total de 1 litre ;	

1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 4^e série, t. XXIX^e, février 1879.

2° Liqueur d'urane.

Azotate d'urane.....	20 ^{gr}
Ammoniaque liquide.....	q. s.
Acide acetique.....	q. s.
Eau distillee, q. s. p. obtenir 1 litre de liqueur.	

On fait cette préparation comme il est dit page 94 ;

3° Solution du ferrocyanure de potassium.

On peut se servir de celle qui est formulée à la page 93 ;

4° Solution titrée d'acide arsénique.

Acide arsenieux pur.....	5 ^{gr}
Acide azotique pur.....	q. s.
Eau distillee, q. s. pour faire 1 litre de solution.	

On dissout l'acide arsénieux dans l'acide azotique bouillant, on évapore à sec, et on reprend par une quantité d'eau suffisante pour faire le volume de 4 litre. Cette dissolution contient pour 40^{cc}, 0^{sr},0381 d'acide arsénique.

Pratique du dosage. — On introduit 40^{cc} de la solution normale d'acide arsénique dans une capsule de porcelaine, on étend d'eau de manière à faire le volume de 400^{cc} environ, et on ajoute 40^{cc} de la solution d'acétate de soude. On porte à l'ébullition, puis on fait couler, peu à peu, la liqueur d'urane, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, déposée sur une goutte de ferrocyanure, produise une coloration rouge-brun (Voir dosage de l'acide phosphorique, page 93). Quand on est arrivé à ce point, on lit sur la burette le volume de liqueur d'urane qu'il a fallu employer, on en retranche 0^{cc},5 de correction, et en divisant 0^{sr},0581 par le nombre ainsi obtenu, on a le titre de la liqueur pour 4 centimètre cube.

Pour des solutions faites dans les proportions indiquées ci-dessus, on trouve que 4^{cc} de liqueur d'urane équivaut à 0^{sr},005 environ d'acide arsénique.

On répète la même opération sur la solution arsenicale obtenue au moyen de l'appareil de Marsh, comme il est dit plus haut, et le nombre de centimètres cubes de liqueur d'urane qu'il faut employer, permet de calculer la quantité d'acide arsénique fournie par la substance.

D'après les auteurs, cette méthode serait très-exacte et absolument générale : ils l'ont appliquée avantageusement à l'analyse des eaux minérales et de plusieurs minerais arsenicaux.

CHAPITRE XXIII

DOSAGE DU CUIVRE

On connaît plusieurs méthodes volumétriques de dosage du cuivre ; mais celle qui a été donnée par Pelouze mérite la préférence en raison de son exactitude et de la rapidité de son exécution. Elle permet de déterminer facilement la proportion de cuivre que renferment les minerais, les alliages et les sels de ce métal.

§ 1. **Procédé de Pelouze.** — Il repose 1° sur la propriété, que possèdent les sels de cuivre, de donner avec l'ammoniaque une couleur bleue intense ; 2° sur la décoloration de cette liqueur par un sulfure alcalin, versé en quantité suffisante pour précipiter tout le cuivre qu'elle tient en dissolution.

La présence du plomb, de l'étain, du zinc, du cadmium, du fer, de l'antimoine, du bismuth et de l'arsenic dans la dissolution, ne nuisent en rien à la précision du procédé ; car, avant d'agir sur tous ces métaux, les sulfures solubles précipitent d'abord le cuivre de sa dissolution ammoniacale, et la quantité de sulfure alcalin employée est proportionnelle à la quantité de cuivre. Par conséquent, si l'on se sert d'une liqueur titrée de sulfure de sodium pour opérer la précipitation totale du cuivre, et partant pour obtenir la décoloration, le volume de cette liqueur titrée qu'il aura fallu dépenser, fera connaître la proportion de cuivre que renfermait la dissolution.

Il y a certains cas cependant, où ce mode de dosage ne peut pas être appliqué, c'est lorsque la dissolution contient l'un des métaux suivants : argent, mercure, cobalt et nickel. Pour l'argent, on pourrait au préalable l'éliminer en le précipitant par l'acide chlorhydrique.

Voyons maintenant de quelle façon on doit opérer. La liqueur normale se prépare en dissolvant dans 1 litre d'eau distillée environ 140^{gr} de sulfure de sodium cristallisé :

Sulfure de sodium environ. 140^{gr}

Eau distillée, q. s. pour 1 litre de liqueur.

On laisse déposer et on décante. Pour fixer le titre de cette liqueur, on place 1^{gr} de cuivre pur dans un petit ballon, et on y verse 6 à 8^{cc} d'acide azotique pur. Quand la dissolution du métal est effectuée, on ajoute 40 à 50^{cc} d'ammoniaque concentrée, puis l'on fait bouillir : un pareil mélange entre en ébullition à 50° environ. Alors, au moyen d'une burette, on y fait couler goutte à goutte la liqueur de sulfure de sodium, jusqu'à ce que la couleur bleue se soit beaucoup affaiblie. Quand on en est là, on enlève le ballon du feu, et, à l'aide d'une pissette remplie d'ammoniaque, on lave les bords du ballon. On chauffe de nouveau, puis l'on continue de verser la liqueur de sulfure de sodium, jusqu'à ce que la solution cesse d'être colorée, ce qu'on peut reconnaître plus facilement en enlevant le ballon du feu de temps en temps pour laisser déposer le précipité qui se rassemble rapidement, et en lavant chaque fois les bords du ballon avec environ 10^{cc} d'ammoniaque (1). La décoloration complète étant obtenue, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés : il faut que ce nombre soit à peu près de 30 ou 32. La liqueur titrée peut être conservée pour des opérations ultérieures ; car elle s'altère très-lentement, si on a la précaution de la tenir bien bouchée ; néanmoins il faudra en vérifier le titre chaque fois qu'on voudra faire un essai.

Entrons dans quelques explications sur le mode d'opérer que nous venons d'exposer d'après les indications de Pelouze. Ce chimiste a fait observer qu'on ne devait pas effectuer la précipitation à froid, parce que le sulfure de cuivre hydraté, qui se forme dans ce cas, se dépose avec beaucoup de lenteur ; en outre, il se sulfatise facilement, et enfin, un dernier inconvénient que présenterait cette façon de procéder, c'est

1) On peut aussi s'assurer que la précipitation du cuivre est complète, et qu'il y a un léger excès de sulfure alcalin dans la liqueur, par l'un des moyens indiqués au dosage du zinc chap. XVIII, § 2, page 175).

que le sulfure de cuivre ainsi formé entraînerait dans sa précipitation une petite quantité des autres métaux que peut contenir la solution.

En opérant à chaud, au contraire, on évite toutes ces causes d'erreur. Le cuivre se dépose alors à l'état d'oxysulfure $\text{CuO}, 5\text{CuS}$; toutefois il ne faut pas que la température du mélange s'élève à plus de 75 à 80° ; autrement, cet oxysulfure se combinerait avec une nouvelle quantité de cuivre. Il est facile d'ailleurs de s'opposer à la formation de ce nouveau composé, sans avoir recours à l'emploi d'un thermomètre qui compliquerait l'opération. Il suffit pour cela, d'entretenir la solution toujours fortement ammoniacale. En effet, l'ammoniaque en passant à l'état gazeux absorbe une quantité de chaleur assez considérable pour empêcher une élévation de température trop rapide : ce ne serait que par une ébullition longtemps prolongée, et sans addition d'une nouvelle quantité d'ammoniaque, qu'on pourrait atteindre et dépasser 80° . Il sera donc toujours facile, avec un peu d'attention, de se maintenir dans les conditions prescrites pour que l'expérience soit précise.

Appliquons cette méthode au dosage du cuivre contenu dans un sel de cuivre, un alliage ou un minéral.

Si c'est un sel de cuivre qu'on veut analyser, on en prend 4^{sr} ; on le dissout dans l'eau s'il est soluble; s'il est insoluble, on le traite par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique (6 à 8^{cc}), on ajoute à la dissolution 45 à 50^{cc} d'ammoniaque, et l'on répète l'opération que nous venons de décrire. Une simple proportion donnera la quantité de cuivre que renferme le sel analysé.

Si, par exemple, il faut 30^{cc} de liqueur de sulfure de sodium pour précipiter 4^{sr} de cuivre, et si dans l'essai du sel, on trouve qu'il faut employer seulement $7^{\text{cc}}, 2$ de liqueur titrée, nous aurons la proportion :

$$\frac{30}{4} = \frac{7,2}{x}, \text{ d'où } x = \frac{7,2}{30} = 0^{\text{sr}}, 24 \text{ (1).}$$

(1) On pourrait étendre la liqueur de sulfure de sodium d'une quantité d'eau suffisante pour que chaque centimètre cube de cette liqueur correspondît exactement à $0^{\text{sr}}, 01$ de cuivre; on aurait alors immédiatement sans calcul la quantité de cuivre contenue dans la substance soumise à l'analyse.

1^{er} du sel contient donc 0^{sr},24 de cuivre, et en supposant que ce soit du sulfate de cuivre qu'on ait essayé, on trouvera la richesse centésimale de ce sel en posant :

$$\begin{array}{l} \text{Eq}^t \text{ du cuivre} = 31,70 \\ \text{Eq}^t \text{ du sulf. de cuivre} = 424,7 \end{array} = \frac{0,24}{x}, \text{ d'où } x = \frac{424,7 \times 0,24}{31,70} = 0^{\text{sr}},9441.$$

1^{er} contenant 0^{sr},9441 de sulfate de cuivre pur, 100^{sr} contiennent 94^{sr},41.

Lorsque le sel de cuivre à analyser renferme du fer au minimum, comme on l'observe souvent dans le sulfate de cuivre du commerce, on doit avoir soin de peroxyder le fer avec l'acide azotique. Si l'on négligeait cette précaution, il arriverait que le protoxyde de fer, précipité par l'ammoniaque, enlèverait de l'oxygène au bioxyde de cuivre, et le résultat de l'analyse serait inexact, parce que le cuivre se précipiterait à l'état de protosulfure Cu^sS.

Quand on veut analyser un alliage ou un minerai de cuivre, le dosage au moyen de la liqueur titrée s'exécute comme précédemment ; mais la préparation de la solution demande certaines précautions que nous allons faire connaître.

On pèse 1^{er} de l'alliage ou du minerai (si c'est un minerai, on le réduit en poudre fine), et on le dissout à chaud dans un excès d'acide azotique, ou mieux d'eau régale. Lorsque l'attaque est complète, et qu'on a chassé une grande partie de l'excès d'acide par la chaleur, on laisse refroidir la liqueur et on y ajoute un excès considérable d'ammoniaque. Les matières insolubles et celles que l'ammoniaque a précipitées (silice, alumine, oxyde de plomb, oxyde d'antimoine, oxyde de fer, etc.), restent en suspension dans la liqueur. En général, il est inutile de les séparer par la filtration ; car elles n'agissent sur le sulfure de sodium que lorsque tout le cuivre a été précipité. Cependant si la proportion de fer était considérable, ce qui est le cas le plus rare, on filtrerait la liqueur ammoniacale, en ayant la précaution de laver soigneusement le résidu avec de l'ammoniaque et de concentrer les liqueurs avant de les soumettre à l'essai. On opérerait ensuite le dosage avec la liqueur titrée de sulfure de sodium.

Lorsqu'on analyse un alliage qui renferme de l'étain,

l'acide stannique, résultant de l'action de l'acide azotique, reste en suspension dans le liquide et ne se dépose qu'avec beaucoup de lenteur; sa présence pourrait, par conséquent, empêcher de distinguer nettement le point de décoloration de la liqueur : on y ajoute alors une petite quantité d'une solution d'azotate de plomb, qui favorise la précipitation de l'acide stannique.

Dans cet essai, on peut doser approximativement le zinc, s'il y en a dans l'alliage ou dans le minerai qu'on analyse. En effet, lorsque la liqueur est décolorée et que, par conséquent, tout le cuivre qu'elle contenait a été précipité, si l'on continue de verser du sulfure de sodium, on voit se produire un précipité blanc de sulfure de zinc, et la quantité de liqueur normale de sulfure, qu'il faut dépenser pour précipiter tout le zinc, est proportionnelle à la quantité de ce métal existant dans la solution. Mais on ne peut avoir ainsi qu'un résultat approximatif, parce qu'il est bien difficile de saisir la limite de la précipitation du zinc. Si l'on veut appliquer ce procédé à l'analyse d'un minerai de ce métal, il faut opérer suivant les indications fournies au chapitre XVIII, *dosage du zinc*, page 471.

§ 2. **Procédé de M. Terreil.** — 1^o Les sels de bioxyde de cuivre en dissolution ammoniacale sont réduits par l'acide sulfureux; 2^o les sels de protoxyde de cuivre sont transformés en sels de bioxyde par le permanganate de potasse. C'est sur ces faits que M. Terreil a basé un procédé très-simple de dosage du cuivre.

On pèse 1^{er} du composé cuivrique à essayer, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute à la liqueur un grand excès d'ammoniaque. Le sel de cuivre reste en dissolution, tandis que le fer, le plomb, etc. (si le composé contenait ces métaux), sont précipités. On filtre, on additionne de sulfite de soude, et on fait bouillir. La dissolution, d'abord d'un beau bleu, devient verte, puis jaune, et enfin elle se décolore entièrement. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique et on chauffe de nouveau pour chasser l'excès d'acide sulfureux. Après refroidissement, on verse peu à peu la liqueur normale de permanganate de potasse, préalablement titrée en la faisant agir sur 1^{er} de cuivre pur transformé en sel de

protoxyde. Quand on a obtenu la couleur rouge pâle indiquant la fin de l'oxydation du sel de cuivre, on n'a plus qu'à lire le volume de liqueur de caméléon employé; un simple calcul de proportion, analogue à celui qu'on effectue dans le dosage du fer (méthode de M. Margueritte), fait connaître la quantité de cuivre qui se trouvait dans le composé analysé (sel de cuivre ou minéral).

Les autres procédés de dosage volumétrique du cuivre sont nombreux; mais aucun ne l'emporte, pour la commodité et l'exactitude, sur celui de Pelouze, qui satisfait à toutes les exigences des essais industriels. Dans les analyses scientifiques, il vaut toujours mieux doser le cuivre par la méthode des pesées.

CHAPITRE XXIV

PLOMB ET BISMUTH

DOSAGE DU PLOMB

§ 4. **Procédé de M. Hempel.** — Ce procédé est basé sur l'insolubilité de l'oxalate de plomb et sur l'action oxydante que le permanganate de potasse exerce sur l'acide oxalique. Il est d'une exécution facile et d'une exactitude suffisante pour les usages techniques; mais il faut remarquer qu'il suppose que la dissolution ne contient pas d'oxydes autres que l'oxyde de plomb, précipitables par l'acide oxalique.

On pèse 1^{gr} du sel ou du minéral à analyser; si c'est un sel soluble, on le dissout dans l'eau distillée; si c'est un minéral, on l'amène à l'état d'azotate et on étend la dissolution, de manière à avoir un volume de 200^{cc} environ. A l'aide d'une burette graduée, on fait couler dans cette liqueur une solution titrée d'acide oxalique (solution normale avec : $C^2O^3, 3HO$ 63^{gr}, eau 1000^{cc}), jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble sensible; il faut que l'acide oxalique soit en excès. Après avoir noté la quantité de solution normale d'acide oxalique employée, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et on neutralise exactement avec une

solution de carbonate de soude pur, en versant celle-ci goutte à goutte. Cela fait, on étend la solution d'assez d'eau distillée pour qu'elle occupe le volume de 300^{cc}, et on laisse déposer pendant une heure. Au bout de ce temps, le précipité s'étant rassemblé et la liqueur étant parfaitement claire, on en prend, au moyen d'une pipette, un volume de 100^{cc} qu'on introduit dans une capsule de porcelaine, on additionne d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique et on dose l'excès d'acide oxalique, au moyen du permanganate de potasse (voir à la page 150). En triplant le résultat obtenu, puisqu'on n'a opéré que sur le 1/3 de la liqueur, on a l'excès d'acide oxalique employé pour la précipitation. La différence entre le poids d'acide oxalique versé d'abord et cet excès fait connaître le poids de l'acide qui a servi à former de l'oxalate de plomb et, par suite, la quantité de plomb que contenait la dissolution analysée (1).

Exemple. — Admettons que le titre de la liqueur de caméléon soit le suivant : 32^{cc},5 = 10^{cc} de solution normale d'acide oxalique. Si l'on a dû ajouter aux 100^{cc} du liquide décanté 3^{cc},8 de liqueur de caméléon pour obtenir la teinte rosée persistante, il aurait fallu pour la totalité de la liqueur $3 \times 3^{\text{cc}},8 = 11^{\text{cc}},4$; ce volume correspond à

$$\frac{10 \times 11,4}{32,5} = 3^{\text{cc}},51$$

de solution normale d'acide oxalique. Supposons maintenant que pour opérer la précipitation du plomb on ait versé 7^{cc},6. Il est clair que la quantité, qui s'est combinée avec le plomb est égale à $7,6 - 3,51 = 4^{\text{cc}},09$. Or, chaque centimètre cube de solution normale d'acide oxalique (= 0^{gr},063 C²O³,3HO) correspond à 0^{gr},103 de plomb ; la quantité de ce métal, que renfermait la dissolution, est donc égale à $4,09 \times 0^{\text{gr}},103 = 0^{\text{gr}},42$.

Le minerai ou le sel essayé a une richesse de 42 %.

(1) Nous donnons ce procédé tel qu'il est exposé dans le *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, page 267, à cela près que nous faisons neutraliser l'acide oxalique en excès avec du carbonate de soude, et non avec de l'ammoniaque, parce qu'il faut éviter, dans la liqueur, la présence des sels ammoniacaux (voir Fresenius, *Traité d'analyse quantitative*).

On exécute souvent ce dosage d'une manière différente : au lieu de mesurer l'excès d'acide oxalique ajouté, on dose l'acide oxalique de l'oxalate de plomb. Pour cela, on recueille le précipité, et après l'avoir soigneusement lavé, on le dissout dans un peu d'acide azotique. La solution étant additionnée d'acide sulfurique, on fait réagir la liqueur de caméléon. Le précipité blanc de sulfate de plomb ne gêne en rien l'opération. — Il vaut mieux éviter l'emploi de l'acide azotique en versant l'acide sulfurique sur l'oxalate de plomb.

M. Mohr opère la précipitation du plomb dans la solution bouillante (l'oxalate de plomb devient alors plus dense et se dépose plus rapidement) ; de plus, il ne neutralise pas l'acide oxalique ajouté en excès, et enfin, il traite directement le précipité par l'acide sulfurique, sans le dissoudre préalablement dans l'acide azotique.

L'oxalate de plomb étant légèrement soluble, la méthode de M. Hempel n'est pas d'une précision très-rigoureuse. Malgré ce défaut, elle est plus fréquemment usitée que la suivante, qui a été donnée par M. Schwarz.

§ 2. **Procédé de M. Schwarz.** — Le plomb est d'abord précipité sous forme de chromate de plomb, qui est bien plus insoluble que l'oxalate. On traite ensuite le précipité bien lavé par un volume connu et en excès d'un sel de protoxyde de fer, en présence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, puis enfin on dose par le permanganate de potasse le protoxyde de fer restant. Du poids du sel de fer peroxydé, on déduit le poids du plomb. — L'inconvénient de ce mode d'analyse, c'est que la décomposition du chromate de plomb par le sel de protoxyde de fer est très lente : il faut l'activer par la chaleur. D'après M. Mohr (*Traité d'analyse à l'aide de liqueurs titrées*, page 207), l'oxydation n'est jamais complète ; car le sel de plomb insoluble (sulfate ou chlorure) qui se forme, est toujours coloré en jaune. Cette appréciation toutefois est en désaccord avec le résultat d'une expérience citée par le même auteur (page 244 de son traité). Ayant opéré sur 4^{gr} de chromate de plomb pur, il trouva 1^{gr},037 : cet exemple montre, au contraire, que l'oxydation est complète. Pour ma part, j'ai fait plusieurs essais qui ont été assez satisfaisants, et j'ai toujours obtenu du sulfate ou du chlorure de plomb blancs.

DOSAGE DU BISMUTH

Le chromate de bismuth est tout à fait insoluble dans l'eau, même en présence d'un peu d'acide chromique libre; il est à peu près insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide azotique étendu, dans la potasse et dans l'ammoniaque; on peut le chauffer à 100° et même à 112°, sans qu'il subisse d'altération. Ces propriétés sont utilisées dans l'analyse en poids pour la séparation et le dosage du bismuth. — Pearson a proposé de doser le bismuth volumétriquement, au moyen d'une solution titrée de bichromate de potasse. Mais il vaut mieux faire cette analyse, comme l'indique M. Mohr : précipiter le bismuth à l'état de chromate et doser celui-ci par le procédé de Schwarz (voir page 197). Voici la manière d'opérer :

Il faut chauffer la combinaison bismuthique avec de l'acide azotique étendu. Après dissolution complète, on neutralise l'acide libre avec de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité permanent, que l'on redissout ensuite avec quelques gouttes d'acide azotique. On verse dans cette liqueur une solution de bichromate de potasse, et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition. Le précipité formé doit être dense et présenter dans toute sa masse une teinte jaune vif semblable à celle du chromate de plomb; s'il est plus pâle et floconneux, cela indique qu'il n'y a pas assez de chromate de potasse; on en verse de nouveau et l'on fait bouillir quelques instants. On s'assure qu'il n'y a plus de bismuth en dissolution, en prenant un essai du liquide éclairci et y versant de l'ammoniaque ou du chromate de potasse : il ne doit plus se former de précipité. Lorsqu'on en est là, et qu'il y a un léger excès de chromate de potasse dans la liqueur (on doit toujours éviter d'en mettre une trop grande quantité), on recueille le précipité sur un filtre, où on le lave avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide passe incolore. Le chromate de bismuth est alors placé dans une capsule de porcelaine avec un poids connu de sulfate double de fer et d'ammoniaque (1);

(1) On s'assure qu'il y a un excès de sulfate double de fer et d'ammoniaque en portant une goutte de la liqueur sur une goutte de prussiate rouge de potasse : il doit se produire un précipité bleu.

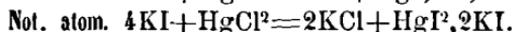
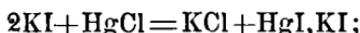
on ajoute de l'acide sulfurique, puis l'on chauffe doucement.

Le précipité se dissout en communiquant à la liqueur une couleur verte, on étend d'eau, et l'on dose l'excès de protoxyde de fer, au moyen du permanganate de potasse. — Le chromate de bismuth ayant pour composition $\text{BiO}_3, 2\text{CrO}_3 = 332^{\text{sr}}, 48$, renferme 208^{sr} de bismuth. Comme les 2 équivalents d'acide chromique qu'il contient peuvent peroxyder 6 équivalents de protoxyde de fer, on voit que 6 équivalents de fer = 168^{sr} correspondent à 1 équivalent = 208^{sr} de bismuth. Ces données permettent de calculer le résultat du dosage.

CHAPITRE XXV

DOSAGE DU MERCURE

§ 1. **Procédé de M. Personne.** — Le mode de dosage volumétrique du mercure proposé, en 1863, par M. Personne, repose sur la réaction exprimée par les équations ci-après :



Si l'on verse peu à peu, dans une solution froide et étendue d'iode de potassium, une solution de bichlorure de mercure, il se forme du chlorure de potassium et une combinaison soluble d'iode de potassium et de biiodure de mercure HgI, KI , en notation atomique $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ (sel double de Polydore Boullay), dont la dissolution aqueuse est incolore. Mais, lorsque la moitié de l'iode de potassium a été détruite par le bichlorure de mercure, la plus petite quantité de ce composé produit un *léger précipité rouge persistant*.

On a donc là un moyen de déterminer la quantité de bichlorure de mercure, que renferme une solution de ce sel, en la faisant agir sur une liqueur titrée d'iode de potassium.

On voit que l'application de cette méthode exige que le composé mercuriel à analyser soit transformé en bichlorure; or, cela peut toujours se faire, en soumettant le sel de mer-

cure à l'action du chlore en présence de la potasse ou de la soude.

On prépare les deux liqueurs normales suivantes :

1^o Liqueur normale titrante d'iodure de potassium.

Iodure de potassium pur 2/10 d'équiv^t. . . 33^{gr},20
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de solution.

10^{cc} de cette liqueur correspondent à 0^{gr},10 de mercure métallique.

2^o Liqueur normale étalon de bichlorure de mercure.

Bichlorure de mercure pur 1/10 d'équiv^t. . . 13^{gr},55
Sel marin. 30 (1)
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur.

10^{cc} de cette solution contiennent 0^{gr},10 de mercure métallique. Les deux liqueurs normales étant faites dans le rapport de 2 équivalents d'iodure de potassium à 1 équivalent de bichlorure de mercure, doivent se décomposer à volume égal pour donner naissance à de l'iodomercurate de potassium, d'après les équations ci-dessus.

La liqueur normale étalon de bichlorure sert à contrôler la pureté de la solution iodurée. Pour cela faire, on prend 10^{cc} de liqueur normale d'iodure, qu'on introduit dans une capsule de porcelaine ou dans un vase à saturation placé sur une feuille de papier blanc, puis on y fait tomber, goutte à goutte, et en agitant sans cesse, la liqueur mercurielle contenue dans une burette divisée en 1/10 de c.c. L'opération est terminée, lorsqu'une goutte de la dissolution mercurielle produit un *précipité rouge sensible et persistant*. On lit alors sur la burette le nombre de divisions que l'on a employées : ce nombre doit être exactement de 100 divisions = 10^{cc}, si l'iodure de potassium est pur.

Si l'on n'a pas à sa disposition d'iodure de potassium absolument pur, qu'il n'est pas toujours facile de se procurer, on peut se servir de l'iodure du commerce. La petite quantité de carbonate alcalin qu'il renferme n'apporte aucun

1) On ajoute le sel marin pour faciliter la dissolution du sel mercurique.

obstacle au résultat ; seulement il faut faire la solution de cet iodure de manière qu'elle ait le titre convenable. Un premier essai fera connaître la valeur de l'iodure, ce qui permettra de calculer la quantité de ce sel qui devra être employée : il faut habituellement de 34 à 35^{gr} d'iodure sec du commerce ; on aura soin d'ailleurs de vérifier par un second essai l'exactitude du titre de la liqueur ainsi préparée.

Voici comment on procède à l'analyse d'un sel mercuriel :

On transforme d'abord le composé en bichlorure neutre. S'il s'agit, par exemple, du cinabre (HgS), on en prend un poids déterminé, 1 gramme, qu'on réduit en poudre fine ; on met cette poudre dans un morceau de papier plié en forme de cartouche que l'on introduit dans un matras d'essayer ; on verse dans le matras 20^{cc} de solution de soude caustique (lessive des savonniers), dans laquelle on délaie la cartouche et son contenu par une vive agitation, puis on fait arriver dans la liqueur un courant de chlore qu'il est inutile de laver. L'action du chlore est favorisée par une légère élévation de température. Mais l'application de la chaleur doit être bien ménagée au début ; on élève graduellement la température jusqu'à l'ébullition du liquide, quand toute la matière a disparu. Si l'on chauffait trop fortement en commençant, une partie du cinabre refuserait de se dissoudre ; il est donc important de régler le feu de manière à éviter cet inconvénient. Lorsque la dissolution est complète et que la liqueur est saturée de chlore, on entretient l'ébullition pour chasser l'excès de gaz. On n'a pas à craindre de perdre du mercure en prolongeant longtemps l'ébullition ; car, en dissolution avec des chlorures alcalins, le sel mercurique est parfaitement fixe (il n'en est pas ainsi lorsque le chlorure mercurique est seul : dans ce cas, une certaine quantité se volatilise). Le chlore en excès étant expulsé, on laisse refroidir la liqueur, on la verse dans une éprouvette graduée, et on complète le volume de 100^{cc} avec l'eau provenant du lavage du matras et du tube abducteur.

On remplit avec cette liqueur, une burette graduée en 1/10 de c. c. D'autre part, on met 10^{cc} de liqueur normale d'iodure dans le vase à saturation, et on y fait tomber goutte à goutte la solution mercurielle, jusqu'à ce qu'on ob-

tienne un précipité rouge sensible et persistant. Supposons qu'on dépense ainsi $41^{\text{cc}},8 = 418$ divisions de la solution mercurielle : il est évident que dans ce volume, il y a $0^{\text{gr}},40$ de mercure. Par conséquent, dans les $400^{\text{cc}} = 4000$ divisions de solution mercurielle, il y a

$$\frac{4000}{418} \times 0^{\text{gr}},40 = 0^{\text{gr}},8475.$$

de mercure. Le cinabre essayé renferme donc $84,75\%$ de mercure : un cinabre pur en contiendrait $86,20\%$.

En représentant par n le nombre de centimètres cubes de solution mercurielle dépensés pour obtenir la réaction finale, et en admettant qu'on opère sur 4 gramme de composé mercuriel, le poids x de mercure, qu'il contient pour 100^{gr} , est fourni par la formule :

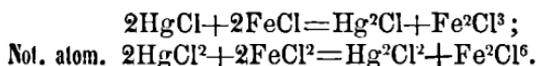
$$x = \frac{4000}{n}.$$

Tous les composés mercuriels à très-peu près : oxydes, sulfates, azotates, etc..., sels à acides organiques, etc..., peuvent être dosés par cette méthode. Mais les iodures de mercure ne peuvent être transformés directement en chlorures par le moyen ci-dessus exposé. Il se forme, dans ce cas, une liqueur jaune acide, de laquelle le chlore est impuissant à éliminer l'iode, et les solutions qu'on obtient attaquent la liqueur normale d'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté. Voici comment on tourne la difficulté : on fait dissoudre à chaud, dans un petit matras, 4^{gr} de l'iodure de mercure à analyser avec de l'hyposulfite de soude. La dissolution étant opérée, on verse dans la liqueur chaude un peu de sulphydrate d'ammoniaque, qui précipite le mercure à l'état de sulfure. On laisse déposer, et on lave le précipité à plusieurs reprises par décantation ; les eaux de lavage sont passées à travers un filtre pour recueillir le peu de sulfure qui pourrait être entraîné. Lorsque le lavage est terminé, on introduit le filtre et son contenu dans le matras, on verse sur le tout 20^{cc} de solution de soude caustique, et l'on continue l'opération comme pour le cinabre.

Dans l'opération du dosage, il est très-important, comme

le fait rémarquer M. Personne, de verser la solution mercurique dans l'iodure alcalin. Si l'on faisait l'inverse, les résultats obtenus seraient inexacts, parce que le biiodure, qui se forme, se redissout d'autant plus difficilement dans l'iodure de potassium, que le temps employé à la saturation a été plus long (1). Il en résulte que les quantités de liqueur ajoutées varient à chaque opération, et partant, le titre obtenu est lui-même différent. Il est à peine besoin d'ajouter que la solution mercurielle ne doit pas contenir d'autres métaux qui altéreraient ou précipiteraient l'iodure de potassium.

§ 2. Procédé de M. Hempel, modifié par M. Mohr. — Dans la méthode de Hempel, il faut d'abord amener la combinaison mercurielle, à l'état de protochlorure de mercure. Si l'on a affaire à un sel de protoxyde de mercure, on le précipite par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure de sodium; si le sel de mercure est au maximum, on le réduit au moyen d'un sel ferreux :



Cette transformation s'effectue dans des conditions que nous donnons plus bas. Le protochlorure de mercure est ensuite traité par une quantité connue d'iode en solution dans l'iodure de potassium. Il se forme du biiodure de mercure qui se dissout, et l'excès d'iode ajouté est mesuré avec l'hyposulfite de soude. On en déduit la proportion qui s'est combinée au mercure, et, par suite, la quantité de mercure.

M. Mohr a modifié avantageusement ce procédé. Il agit sur une combinaison mercurique, qu'il réduit par le sel double de fer (sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque), et il mesure, au moyen du caméléon, l'excès de protoxyde de fer ajouté.

On ne doit jamais opérer sur une solution mercurielle

(1) Dans ce cas, l'iodure mercurique ne trouvant pas, au moment de sa formation, une quantité suffisante d'iodure alcalin pour le dissoudre, acquiert rapidement assez de cohésion pour exiger une proportion d'iodure de potassium supérieure à celle qui satisfait à la réaction exprimée par l'équation : $2\text{Kl} + \text{HgCl} = \text{KCl} + \text{HgI.Kl}$.

renfermant de l'acide azotique ; si donc, on avait de l'azotate mercurique à analyser, il faudrait le changer en bichlorure en évaporant sa dissolution avec de l'acide chlorhydrique. En général on transforme les composés en bichlorure. Les sels mercurieux peuvent être amenés à cet état par évaporation à siccité avec un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique. On peut encore effectuer la perchloruration des combinaisons mercurielles en suivant la marche indiquée page 201.

La solution mercurique étant obtenue, on l'introduit dans un flacon à l'émeri, on y ajoute un excès de sel double de fer (1), puis une solution de soude caustique, jusqu'à réaction alcaline. On agite ; le mélange devient noir par suite de la précipitation de l'oxyde ferroso-ferrique et du protoxyde de mercure, qui se sont formés. La réduction terminée, on verse de l'acide chlorhydrique, qui dissout l'oxyde salin de fer et fait apparaître peu à peu la couleur blanche du protochlorure de mercure. Comme le protoxyde de fer, dans un milieu alcalin, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, il faut avoir soin de remplir à peu près entièrement le flacon, où l'on opère la réduction.

On verse le liquide dans une éprouvette graduée et l'on fait le volume de 300^{cc}. On filtre, on prend 400^{cc} de la liqueur filtrée, puis l'on dose le protoxyde de fer avec une liqueur titrée de permanganate de potasse. En triplant le résultat obtenu, on peut calculer le poids de sel double qui a été porté au maximum et, par suite, le poids du mercure contenu dans le composé mercuriel : 496^{gr} de sel double correspondent à 100^{gr} de mercure ou à 435^{gr},50 de bichlorure.

(1) On s'assure qu'il y a un excès de protoxyde de fer, au moyen du ferricyanure de potassium, lorsque la réaction est terminée, et que l'on a repris le mélange par l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE XXVI

ARGENT ET OR

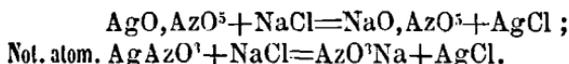
DOSAGE DE L'ARGENT

§ 1. **Procédé de Gay-Lussac.** — En 1828, Gay-Lussac proposa un mode de dosage de l'argent par les liqueurs titrées, destiné à remplacer la méthode de coupellation, dont on se servait autrefois pour exécuter les essais des monnaies d'argent. Le procédé de Gay-Lussac, qui a été généralement adopté, est fondé sur l'insolubilité absolue du chlorure d'argent et sur la solubilité du chlorure de cuivre.

Si l'on verse une dissolution de chlorure de sodium dans une dissolution d'azotate d'argent et d'azotate de cuivre, il se forme un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent. Comme ce précipité se rassemble facilement et rapidement par l'agitation, dans une liqueur acidifiée par l'acide azotique, le liquide, au sein duquel il se forme, devient presque transparent ; de sorte qu'il est facile de reconnaître, par l'addition d'une nouvelle quantité de chlorure de sodium, s'il y a encore de l'argent en dissolution, et l'on peut saisir le moment précis où ce métal est entièrement précipité.

Gay-Lussac a constaté que 1 milligramme d'argent dissous dans 100^{sr} de liquide peut être apprécié par ce moyen ; si la liqueur était parfaitement limpide, on distinguerait même 1/4 de milligramme.

On a les équations :



Pour précipiter un équivalent = 108^{sr} d'argent pur, il faut 1 équivalent = 58^{sr},5 de chlorure de sodium ; par conséquent, pour précipiter 1^{sr} d'argent, il faudra $\frac{58,5}{108} = 0,5417$ de chlorure de sodium.

L'application du procédé de Gay-Lussac nécessite l'emploi de 3 liqueurs titrées :

1° *Liqueur normale*. — Cette solution doit contenir une quantité de sel marin telle que 100^{cc} précipitent exactement 1^{gr} d'argent pur ; on la prépare avec :

Chlorure de sodium pur. 5^{gr},417
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur à 15°

On vérifie le titre de cette liqueur en opérant comme nous le verrons plus loin.

2° *Liqueur décime salée*. — Cette liqueur, comme l'indique son nom (*décime*), renferme, sous le même volume, 40 fois moins de chlorure de sodium que la liqueur normale. On prend :

Chlorure de sodium pur. 0^{gr},5117
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur à 15°

Ou bien :

Liqueur normale 100^{cc}
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur à 15°

Il est évident que 1 centimètre cube de cette solution contient la quantité de chlorure de sodium nécessaire pour précipiter exactement 1 milligramme d'argent. Nous nous rendrons compte, dans un instant, de l'utilité de cette liqueur.

3° *Liqueur décime d'argent*. — Dans un essai d'argent, il peut arriver qu'on verse un excès de liqueur salée ; alors, pour déterminer cet excès, on a recours à l'emploi d'une 3^e liqueur qu'on appelle *liqueur décime d'argent* parce qu'elle correspond à la *liqueur décime salée*. En effet, on la prépare en dissolvant 1^{gr} d'argent pur dans 8 à 10^{cc} d'acide azotique pur, et en étendant la solution d'eau distillée de manière qu'elle occupe le volume de 1 litre à 15°

Argent pur. 1^{gr}
Acide azotique pur 8 à 10^{cc}
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur à 15°

Chaque centimètre cube de cette liqueur précipite exactement 1^{cc} de la liqueur décime salée, de sorte que le liquide, séparé du précipité par filtration, ne renferme plus que de l'azotate de soude résultant de cette double décomposition.

ESSAI DES ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ARGENT. — Il est nécessaire d'opérer sur une quantité d'alliage telle, qu'elle renferme à peu près 1^{gr} d'argent, correspondant à 100^{cc} de liqueur normale. Si l'on ne possède aucune donnée sur la richesse en argent fin de la matière à analyser ; si c'est un lingot, par exemple, dont on ignore le titre approximatif, on est obligé de procéder au préalable à un essai par coupellation, ou avec la liqueur salée normale, afin d'avoir, d'une façon approchée, la teneur en argent de ce lingot.

Mais si ce sont des monnaies d'argent qu'il s'agit de titrer, on connaît d'une manière suffisamment exacte la composition de ces alliages. Ils sont (pour les pièces de 5 fr.) à 900/1000 avec une tolérance de 2/1000 au-dessus ou au-dessous de ce titre légal ; autrement dit, leur titre peut varier entre les limites de 898/1000 et 902/1000 (1). Considérons le cas d'une pièce de 5 fr., et admettons pour un instant que son titre soit seulement de 897/1000. Dans cette hypothèse, il faudra prendre, pour faire l'essai, un poids de cet alliage tel, qu'il représente 1^{gr} d'argent. Pour cela, on posera la proportion suivante :

$$\frac{897}{1000} = \frac{4}{x}, \text{ d'où } x = \frac{4000}{897} = 4^{\text{gr}}, 445.$$

On pèse donc 4^{gr}, 445 de l'alliage monétaire, on le met dans un flacon à l'émeri de 1/4 de litre environ, on ajoute 8 à 10^{cc} d'acide azotique pur, et on chauffe au bain-marie pour effectuer la dissolution. Lorsque l'alliage a disparu, on chasse les vapeurs rutilantes en insufflant de l'air dans le flacon au moyen d'un soufflet dont la buse porte un tube de verre recourbé. L'atmosphère intérieure du flacon étant devenue incolore, on introduit dans la solution 100^{cc} de liqueur normale de chlorure de sodium, à l'aide d'une pipette jaugée de cette capacité. On bouche le flacon et on le

(1) Depuis 1864, le titre des pièces d'argent de 2 fr., de 1 fr., de 50 centimes et de 20 centimes a été abaissé à 835/1000 avec une tolérance de 3/1000 en plus ou en moins. Quant aux alliages d'argent usités en orfèvrerie, il y en a à deux titres : à 950/1000 et à 800/1000, avec une tolérance de 5/1000 en plus ou en moins pour chacun d'eux.

secoue très-vivement pendant 2 ou 3 minutes ; le précipité se rassemble rapidement et la liqueur s'éclaircit.

Si la pièce de monnaie contient plus de 897/1000 d'argent, la liqueur doit encore tenir de l'argent en dissolution ; il faut s'en assurer. On prend une petite pipette sur laquelle sont marqués deux traits indiquant 1 et 2^o ; on y introduit 1^{cc} de liqueur décime (correspondant à 1 millig. d'argent) qu'on fait couler dans la solution. S'il se produit un nuage blanc, c'est qu'il y a encore de l'argent, on agite pour éclaircir, on ajoute ensuite un nouveau centimètre cube de liqueur décime, et l'on continue ainsi en agitant après chaque affusion, jusqu'à ce que l'addition d'un nouveau centimètre cube ne fasse plus apparaître le moindre trouble.

Supposons que ce soit le 4^e centimètre cube qui ne produise plus de précipité. Il est clair que ce 4^e c. c. ne devra pas être compté. Le 3^e cent. cube a déterminé la formation d'un nuage ; mais devra-t-il être compté en entier ? a-t-il servi, ou totalement ou partiellement à former du chlorure d'argent ? Cette question ne saurait être résolue. Aussi, est-il d'usage d'admettre que la moitié seulement du 3^e cent. cube a été utilisée à la formation du chlorure d'argent. En agissant ainsi, l'erreur commise ne peut pas dépasser 1/2 millième, puisque 1^{cc} de liqueur décime de sel marin correspond à 1 milligramme d'argent.

Ainsi, dans l'exemple que nous avons choisi, il y a eu 2^{cc},5 de liqueur décime salée employés utilement, ce qui représente 0^{sr},0025 d'argent. L'hypothèse qui nous a servi de point de départ n'était donc pas exacte, puisque dans 1^{sr},415 d'alliage, il y a en réalité 1^{sr},0025 d'argent et non 1^{sr} seulement, comme nous l'avions supposé. Nous aurons le titre de cet alliage par la proportion suivante :

$$\frac{1,415}{1,0025} = \frac{1000}{x}, \text{ d'où } x=899.$$

La pièce de monnaie est donc au titre de 899/1000.

Supposons maintenant que le premier cent. cube de liqueur décime salée ne produise aucun précipité dans la solution de l'alliage (déjà traitée par 100^{cc} de liqueur normale) : c'est qu'alors le litre est exactement 897/1000, ou inférieur. Voici,

dans ce cas, comment on opère pour évaluer le titre précis. On commence par neutraliser ce centimètre cube de liqueur décime salée par 4^{cc} de liqueur décime d'argent; car nous savons que ces solutions se décomposent exactement volume à volume. On agite pour éclaircir, et on a ainsi ramené la liqueur à l'état où elle se trouvait après son mélange avec les 100^{cc} de liqueur normale. On y verse successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qu'il en faut pour arriver à n'avoir plus de nuage. Si l'on dépense ainsi 5^{cc}, le dernier cent. cube n'ayant pas servi à former un précipité, on ne le compte pas, et l'on prend la moitié du 4^{cc}, ce qui donne 0^{gr},0035 d'argent qu'il faut retrancher de 4^{gr}. La quantité d'argent contenue dans 4^{gr},415 d'alliage est donc égale à 4^{gr} — 0^{gr},0035 = 0^{gr},9965, et le titre de cet alliage est donné par :

$$\frac{4,415}{0,9965} = \frac{1000}{x}, \text{ d'où } x = \frac{996,5}{4,415} = 893.$$

Le titre de la pièce de monnaie n'est donc que de 893/1000. Une pièce de 5 fr., qui aurait ce titre, serait évidemment hors des limites légales.

On opère souvent d'une façon un peu différente. Comme la liqueur s'éclaircit mal en présence d'un excès de chlorure alcalin, on verse de suite 10^{cc} de liqueur décime d'argent, et on ajoute la liqueur décime salée, par centimètre cube, jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de nuage.

Nous avons admis, dans ces expériences, que la liqueur normale salée contenait exactement 0^{gr},5417 de chlorure de sodium pur par 100^{cc} et que, par conséquent, ce volume correspondait à 4^{gr} d'argent. Mais il est difficile d'avoir du chlorure de sodium chimiquement pur; il est donc nécessaire, avant de procéder à un essai, de vérifier le titre de la liqueur normale. On y parvient en dissolvant dans l'acide azotique, 4^{gr} d'argent pur, c'est-à-dire au titre de 1000/1000, qu'on précipite par 100^{cc} de liqueur normale de chlorure de sodium, et, au moyen des liqueurs décimes de sel marin et d'argent, comme si l'on faisait une analyse, on détermine le titre exact de la liqueur normale. Supposons qu'on ait ajouté 5^{cc} utiles de liqueur décime salée. On en conclura que la

liqueur normale est trop faible de 5 millièmes. Dans le cas, au contraire, où il faudra ajouter, par exemple, 2^{ce} utiles de liqueur décime d'argent pour achever de décomposer entièrement les 100^{cc} de liqueur normale salée, c'est que cette dernière est trop forte de 2 millièmes, puisqu'elle peut précipiter 1^{sr} + 0^{gr},002 d'argent. On pourra, dans le premier cas, trouver par le calcul la quantité de sel marin, qu'il faudra ajouter à la liqueur normale pour qu'elle ait le titre voulu. Dans le deuxième cas, on calculera également la quantité d'eau, dont on devra étendre la liqueur, pour la faire descendre au titre convenable. Cela fait, on procédera à une seconde et même à une troisième vérification, si cela est nécessaire. On pourrait cependant faire usage d'une liqueur ayant un titre un peu supérieur ou un peu inférieur au titre habituel. Ainsi, en se servant d'une liqueur normale s'écartant du titre dans les limites que nous avons considérées plus haut, il faudrait, dans le premier cas, élever de 5 millièmes les résultats obtenus, et dans le deuxième cas, on devrait les diminuer de 2 millièmes.

Une autre précaution à prendre dans ces essais, qui exigent une grande précision, c'est de tenir compte des variations de température, qui déterminent une augmentation ou une diminution de volume de la liqueur normale. Gay-Lussac a dressé, dans ce but, une table des corrections à effectuer, suivant les températures auxquelles on opère. Cependant beaucoup d'essayeurs préfèrent examiner l'état de la liqueur normale avant de faire un essai.

Les pipettes, dont on fait usage à l'hôtel des Monnaies, à Paris, sont jaugées d'une façon spéciale. La pipette de 100^{cc} est graduée de manière que le liquide qu'elle laisse écouler de plein jet représente exactement 100^{cc}. La portion de liquide, qui est retenue par capillarité à l'extrémité effilée de la pipette, ainsi que celle qui mouille la paroi du verre, ne sont pas comprises dans le jaugeage. On peut ainsi mesurer plusieurs fois de suite 100^{cc} de liqueur sans qu'il soit nécessaire de laver et de sécher la pipette après chaque opération. — La petite pipette est également jaugée dans les mêmes conditions.

Dans certaines circonstances, très-rares d'ailleurs, le procédé de Gay-Lussac, tel que nous venons de le décrire, ne

conduit pas à des résultats rigoureusement exacts. Il en est ainsi lorsque l'alliage contient du soufre, de l'étain ou du mercure.

Le sulfure d'argent étant très-difficilement attaqué par l'acide azotique, il en résulte qu'on obtient, pour le titre de l'alliage, un nombre trop faible. On peut remédier à cet inconvénient en ajoutant davantage d'acide azotique qui dissout le sulfure d'argent (lorsque le sulfure d'argent n'est pas dissous, on l'aperçoit dans la liqueur sous forme d'une poudre d'un brun grisâtre difficile à rassembler). Il vaut encore mieux ajouter, dans ce cas, à la dissolution d'alliage quelques centim. cubes d'acide sulfurique concentré, et faire bouillir pendant un quart d'heure environ. Le sulfate d'argent se dissout alors, et l'on peut faire l'essai comme à l'ordinaire.

Il arrive quelquefois qu'on a affaire à des matières d'argent contenant de l'or et de l'étain. Alors, sous l'action de l'acide azotique, il se produit du pourpre de Cassius, précipité de couleur foncée, ne se rassemblant pas par l'agitation et dont la présence gêne l'essai ; on peut s'en débarrasser par la filtration. Mais on préfère avoir recours à la modification apportée par M. Levot au procédé de Gay-Lussac, et qui consiste à faire bouillir l'alliage avec de l'acide sulfurique concentré, au lieu de le traiter par l'acide azotique. On laisse refroidir la solution et on fait l'essai au moyen des liqueurs titrées.

Lorsque les alliages ou les lingots d'argent renferment du mercure, le procédé de Gay-Lussac doit être également modifié ; car ce métal se précipite à l'état de chlorure en même temps que le chlorure d'argent ; on a donc un titre trop élevé. Il sera facile d'ailleurs de reconnaître la présence du mercure. En effet, ce corps empêche toujours les liqueurs de s'éclaircir et, en outre, il s'oppose à la coloration du chlorure d'argent sous l'influence de la lumière. M. Levot a proposé, dans ce cas, d'opérer de la manière suivante : on fait dissoudre la prise d'essai dans l'acide azotique, on ajoute 25^{cc} d'ammoniaque caustique, puis 400^{cc} de liqueur normale salée, et enfin, on sursature l'ammoniaque par 20^{cc} d'acide acétique ; l'opération est ensuite terminée comme d'habitude.

Gay-Lussac, qui a constaté l'exactitude des résultats obtenus par cette méthode, l'a simplifiée en employant l'acétate

d'ammoniaque tout formé, en quantité suffisante pour saturer tout l'acide libre ou combiné. Il a démontré, de plus, qu'on pouvait remplacer l'acétate d'ammoniaque par l'acétate de soude, et il a posé comme condition essentielle de réussite, de ne pas laisser d'acide minéral libre dans la dissolution d'argent. Il faut donc ajouter suffisamment d'acétate d'ammoniaque ou d'acétate de soude pour saturer complètement cet acide.

D'après M. Debray, s'il y a dans l'alliage une proportion notable de mercure, les résultats ne sont pas exacts, malgré l'addition d'un acétate alcalin ; il faut volatiliser le mercure, en maintenant pendant un quart d'heure l'essai dans un petit creuset chauffé dans un moufle à gaz.

§ 2. Procédé de M. Pisani.— Si, dans une dissolution neutre et très-étendue d'azotate d'argent, on verse peu à peu une solution d'iodure d'amidon, la coloration bleue disparaît par l'agitation, et elle ne se maintient que lorsque tout l'azotate d'argent est transformé en iodure et en hypoiodite d'argent. La quantité d'iodure d'amidon est proportionnelle à la quantité d'argent. Il sera donc possible de doser ce métal en employant, pour la précipitation, une solution d'iodure d'amidon, dont on aura déterminé le titre avec un poids connu d'argent pur. La méthode est simple et exacte, mais elle est d'un usage fort restreint ; car il n'y a pas que l'azotate d'argent qui décompose l'iodure d'amidon ; plusieurs autres substances décolorent également la liqueur bleue : tels sont les sels de mercure au minimum et au maximum, les sels de protoxyde de fer et de manganèse, les sels de protoxyde d'étain, les sels de protoxyde d'antimoine, le chlorure d'or, l'acide arsénieux et les arsénites, etc. Aucun de ces corps ne devra donc se trouver dans la dissolution à analyser.

On peut préparer l'iodure d'amidon soluble en prenant :

Amidon nitrique (1).....	9
Eau.....	2
Iode.....	1

(1) L'amidon nitrique s'obtient en mélangeant à froid 1000 p. d'amidon et 300 p. d'eau aiguisée avec 2 p. d'acide nitrique ; on laisse sécher à l'air.

L'amidon étant humecté avec l'eau, on y ajoute l'iode par petites portions en broyant le mélange dans un mortier de porcelaine. Le tout est introduit dans un ballon qu'on tient plongé dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que le produit soit devenu complètement soluble dans l'eau ; il faut environ 1 heure à 1 heure et demie. Si l'on remplace l'amidon nitrique par de l'amidon ordinaire, la transformation est plus longue à effectuer.

M. Petit a donné un moyen qui permet d'obtenir plus sûrement et plus rapidement de l'iodure d'amidon soluble. On pèse :

Iode.....	12gr
Amidon ordinaire.....	100gr
Ether.....	q. s.

On dissout l'iode dans une quantité suffisante d'éther, on verse la solution sur l'amidon et on triture ce mélange jusqu'à ce que l'éther se soit complètement évaporé. La poudre est ensuite placée dans une capsule de porcelaine, et on la chauffe au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Ce temps est suffisant pour chasser l'iode en excès, et pour rendre le produit soluble. D'après M. Petit, l'iodure d'amidon ainsi préparé contient régulièrement 4 % d'iode.

Pour titrer l'iodure d'amidon, on fait une solution neutre d'azotate d'argent fondu (1gr,574) contenant 1gr d'argent pur par litre. On prend 10^{cc} de cette liqueur, on y ajoute un peu de carbonate de chaux pur obtenu par précipitation (1), et l'on verse peu à peu, au moyen d'une burette, la solution d'iodure d'amidon, en agitant continuellement. La couleur bleue disparaît d'abord rapidement, et le mélange devient jaunâtre à cause de l'iodure d'argent formé. On s'arrête aussitôt qu'on observe une coloration d'un vert-bleuâtre, ce qui indique un léger excès d'iodure d'amidon. On lit sur la burette le volume employé, qui correspond à 0gr,010 d'argent. La liqueur doit être telle, que 50 à 60^{cc} soient nécessaires pour obtenir la réaction finale. Si elle était trop concentrée, on l'étendrait d'eau de manière à lui donner ce titre.

Lorsqu'on veut, avec cette liqueur, analyser une dissolution

(1) Cette addition a pour but de neutraliser les acides libres, et de permettre ainsi de saisir plus facilement le changement de couleur.

d'argent, il faut autant que possible opérer sur une quantité ne renfermant pas plus de 0^{gr},010 à 0^{gr},015 du métal. Si, par exemple, on veut essayer un alliage d'argent et de cuivre, on en pèse 0^{gr},25, qu'on dissout dans l'acide azotique et on étend d'eau distillée de manière à avoir en tout 100^{cc}, afin d'atténuer la coloration que le cuivre communique à la solution. On prend ensuite 5^{cc} de cette solution, et, après avoir ajouté du carbonate de chaux en excès, on y fait couler la liqueur d'iode d'amidon jusqu'à coloration finale.

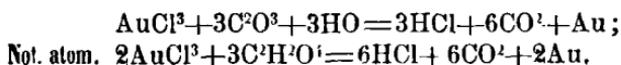
On peut encore opérer de la manière suivante : déterminer approximativement la proportion d'argent dans 2^{cc} de la dissolution, en prendre ensuite 50 ou 100^{cc} dans lesquels on précipite la plus grande partie de l'argent (99 p. 100) avec une solution titrée d'iodure de potassium, et enfin dans le liquide, sans filtrer, doser le reste de l'argent avec l'iodure d'amidon. — Lorsque la dissolution d'argent contient du plomb, on sépare ce dernier en le précipitant par l'acide sulfurique. La solution filtrée est saturée par du carbonate de chaux ; on filtre une seconde fois ; on ajoute un peu de carbonate de chaux, et on dose l'argent avec la liqueur titrée d'iodure d'amidon.

La méthode de M. Pisani convient très-bien pour le dosage de très-faibles quantités d'argent ; mais elle n'est ni plus commode, ni plus précise que celle de Gay-Lussac, laquelle offre le grand avantage d'être d'une application plus générale.

— L'argent peut encore être dosé au moyen du chlorure de sodium en présence du phosphate de soude ou du chromate de potasse. Ce procédé est l'inverse du dosage du chlore (voir page 24).

DOSAGE DE L'OR

Procédé de M. Hempel. — L'acide oxalique en réagissant à chaud sur le perchlorure d'or, met en liberté le métal, et passe à l'état d'acide carbonique :



L'or est précipité avec beaucoup de lenteur, mais d'une manière complète. — M. Hempel a mis à profit l'action réductrice de l'acide oxalique sur les dissolutions d'or, pour doser volumétriquement ce métal. Mais son procédé n'est pas d'une grande utilité, puisque dans la réaction sur laquelle il repose, on obtient précisément l'or à l'état de pureté, ce qui permet de le peser directement. Quoi qu'il en soit, voici comment se pratique ce dosage volumétrique :

On dissout l'or ou l'alliage dans l'eau régale et on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. L'argent se sépare à l'état de chlorure. Le cuivre se dissout, comme l'or, mais il ne gêne pas l'analyse. On introduit la dissolution aurique dans un flacon bouché à l'émeri, portant un trait limitant le volume de 300^{cc}, et l'on y verse un léger excès d'acide oxalique normal. Il sera toujours facile de calculer la quantité que l'on devra employer, en considérant la prise d'essai de l'alliage ou du métal à analyser comme de l'or pur. On abandonne le mélange dans un endroit chaud (25 à 30°) pendant 24 heures ; l'or se dépose en petites lamelles et la liqueur se décolore quand elle ne contient pas d'autre métal. La décomposition étant complète, on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite et l'on prend avec une pipette 400^{cc} du liquide où l'on dose l'acide oxalique au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse. La différence entre le volume d'acide oxalique versé primitivement et celui qui reste fait connaître la quantité qui a été décomposée et, par suite, la proportion correspondante d'or.

QUATRIÈME PARTIE

Gaz

CHAPITRE XXVII

MESURE DU VOLUME DES GAZ

§ 1. **Corrections à effectuer pour ramener les gaz aux conditions normales.** — Quand on veut mesurer le volume d'un gaz, qu'on le recueille sur l'eau ou sur le mercure, il est indispensable, pour avoir un résultat exact, de tenir compte des circonstances qui modifient le volume de ce gaz : sa température, la pression qu'il supporte et son état hygrométrique, telles sont les causes qui font varier son volume, et qu'il ne faut jamais perdre de vue dans une évaluation de ce genre. Pour rendre comparables entre elles les mesures relatives à ces trois influences, on est convenu de les ramener aux conditions suivantes, qu'on désigne sous le nom de *conditions normales* :

Pour la température..... 0°
Pour la pression..... 0^m,760
Pour l'état hygrométrique, 0°, c'est-à-dire l'état de siccité absolue du gaz.

En ramenant d'ailleurs le volume du gaz observé à ces trois conditions, on a l'avantage de pouvoir en calculer le poids; car ce n'est guère que pour ces conditions normales, que les densités des gaz sont données. Voyons comment on établit les corrections relatives à la température, à la pression et à l'état hygrométrique.

§ 2. **Température.** — *Tous les gaz à l'état sec, quelle que soit leur densité, se dilatent de la même quantité à 0° pour chaque élévation de température de 1 degré, la pression restant la même.* Cette loi, qui a été établie par Gay-Lussac, n'est pas rigou-

reusement vraie, comme l'ont montré MM. Régnault, Magnus, Pouillet (4). Mais, dans ses applications à la chimie, il n'y a pas d'inconvénient à la considérer comme exacte.

La quantité, dont l'unité de volume des gaz à 0° augmente pour chaque degré du thermomètre centigrade, constitue le coefficient de dilatation des gaz; cette fraction de volume est égale à $\frac{1}{273}$, ou, en fraction décimale, à 0,00367. Dans les calculs, on a l'habitude de représenter cette quantité par α .

Par conséquent, si à 0° le volume d'un gaz est de 1^{cc}, à 1° il sera de 1^{cc} + 0,00367 ou tout simplement 1 + α , à 10° il sera 1 + 10 α et à t° , 1 + at .

En représentant par V le volume d'un gaz à 0°, à t° il devient V + V αt ; car l'augmentation de volume correspondante à 1° et à une unité de volume étant α (= 0,00367), l'augmentation qui correspond à t° est t fois α ou at pour une seule unité, et il est V fois at ou V αt pour V unités de volume.

Le volume du gaz qui était V à 0° est donc V + V αt à t° ; en appelant V' ce nouveau volume, on a :

$$V' = V + V\alpha t.$$

Si nous mettons V en facteur commun dans le second membre, nous aurons :

$$V' = V (1 + \alpha t).$$

Connaissant le volume d'un gaz à 0°, cette formule permet donc de calculer son volume V' à t° , et réciproquement, si l'on connaît le volume V' de ce gaz à t° , on pourra en déduire le volume V à 0°. En effet, de l'égalité précédente, on tire :

$$V = \frac{V'}{1 + \alpha t}. \quad [1]$$

On voit que pour effectuer la correction relative à la température, il suffit de diviser simplement par 1 + αt le volume observé à la température t° .

(1) Ce nombre n'est pas rigoureusement le même pour tous les gaz, et pour le même gaz il varie un peu quand on fait varier la pression initiale. Mais les différences sont si faibles qu'on peut les négliger dans l'application.

§ 3. **Pression. — Loi de Mariotte.** — *Toutes choses égales d'ailleurs, les volumes qu'occupe successivement une même masse de gaz sont en raison inverse des pressions qu'elle supporte.* Ainsi peut s'énoncer cette loi célèbre, dont l'exactitude pourtant ne se vérifie pas dans toutes les circonstances, mais qui suffit aux besoins de la chimie.

D'après cette loi, si un gaz est soumis à une pression double de celle qu'il supportait d'abord, son volume se trouve réduit à la moitié du volume primitif. Ainsi en représentant par V le volume primitif et par V' le nouveau volume, par H la pression initiale et par H' la seconde pression, on a la relation :

$$\frac{V}{V'} = \frac{H'}{H}$$

Mais nous savons que les volumes sont en raison inverse des densités. De là on tire cette conséquence de la loi de Mariotte que, *toutes choses égales d'ailleurs, la densité d'un gaz est proportionnelle à la pression qu'il supporte.*

La densité se définit le rapport du poids d'un corps à son volume. Si P est le poids, V le volume et D la densité, on a :

$$D = \frac{P}{V}$$

Appelons D' la densité du gaz sous le nouveau volume V' , le poids du gaz sera toujours le même, puisque la masse ne change pas ; on aura la nouvelle relation :

$$D' = \frac{P}{V'}$$

Remplaçons dans cette deuxième équation P par sa valeur tirée de la première, nous aurons :

$$D' = \frac{VD}{V'}$$

Divisant les deux membres par D , il vient :

$$\frac{D'}{D} = \frac{V}{V'}$$

Or, nous savons que :

$$\frac{V}{V'} = \frac{H'}{H}$$

Donc :

$$\frac{D}{D'} = \frac{H}{H'}$$

C'est-à-dire que les densités sont en raison directe des pressions.

La Loi de Mariotte et le principe relatif aux densités, qui en découle, sont d'un usage fréquent en chimie. On peut avec ces données résoudre plusieurs problèmes qui correspondent à l'une des formules ci-dessus établies.

Si, par exemple, on veut connaître le volume V à la pression normale d'un gaz contenu dans une éprouvette plongeant dans une cuve à mercure, on enfonce ou on soulève l'éprouvette, jusqu'à ce que le niveau du mercure soit le même au-dedans et au dehors. La pression qu'exerce le gaz de l'éprouvette fait alors équilibre à la pression atmosphérique, et sa mesure est donnée par la hauteur H du baromètre au moment de l'expérience. Si l'on représente par V' le volume occupé par le gaz sous la pression actuelle H , et par V le volume inconnu qu'occuperait ce gaz sous la pression normale $0^m,760$, on aura la proportion :

$$\frac{V}{V'} = \frac{H}{0,760}$$

$$\text{D'où l'on tire : } V = \frac{V' \times H}{0,760}$$

Mais il peut arriver que la disposition de la cuve ne permette pas d'établir l'égalité des niveaux du mercure à l'intérieur et à l'extérieur de la cloche. Dans ce cas, celle-ci étant placée verticalement, on prend avec soin la hauteur h de la colonne de mercure qui se trouve soulevée dans le tube au-dessus du mercure de la cuvette. La pression exercée par le gaz n'est plus égale alors à la pression H qu'indique le baromètre au moment de l'observation, mais elle est égale à $H - h$. Elle a bien en effet pour mesure cette quantité ; car la colonne de mercure h ajoutée à la tension du gaz font équilibre à la pression atmosphérique. En pareille circonstance, la correction relative à la pression est exprimée par :

$$V = \frac{V'(H-h)}{0,760}$$

Si l'on opère sur l'eau, et qu'on ne puisse pas non plus établir le même niveau à l'intérieur et à l'extérieur du tube mesureur, on prend la hauteur h' de la colonne d'eau soulevée, et on la transforme en une hauteur correspondante de mercure, ce qu'on obtient facilement par la relation :

$$\begin{aligned} \text{Hauteur du mercure } h &= \frac{1}{13,6} \text{ Densité de l'eau.} \\ \text{Hauteur de l'eau } h' &= 13,6 \text{ Densité du mercure.} \end{aligned}$$

Car les pressions sont en raison inverse des densités ;

$$\text{d'où } h = \frac{h'}{13,6}$$

Enfin, on peut effectuer simultanément les deux corrections relatives, l'une à la température, l'autre à la pression. Il suffit de réunir en une seule les deux formules établies précédemment :

$$\text{Nous avons d'une part : } V = \frac{V'}{1+at},$$

$$\text{et d'autre part : } V = \frac{V'(H-h)}{0,760}$$

$$\text{En les réunissant on a : } V = \frac{V'(H-h)}{0,760} \times \left(\frac{1}{1+at} \right),$$

$$\text{Ou bien : } V = \frac{V'(H-h)}{0,760(1+at)}. [2]$$

§ 4. Etat hygrométrique. — On démontre en physique que la force élastique de la vapeur, qui sature un espace plein de gaz, est la même que dans le vide. Il en résulte que, dans la mesure du volume d'un gaz qui n'a pas été desséché, il faut absolument tenir compte de la tension de la vapeur d'eau qu'il renferme ; car la tension de cette vapeur s'ajoute à la tension du gaz pour faire équilibre à la pression atmosphérique H , ou à $(H-h)$, si l'on n'a pas ramené le mercure au même niveau dans le tube et dans la cuvette. De sorte qu'en considérant ce dernier cas, la pression exercée par le gaz ne sera plus $H-h$, mais bien $H-h-f$, f représentant la tension

maximum de la vapeur d'eau pour la température observée *t*.

On a recours au moyen suivant pour évaluer la part de pression qui revient à la force élastique de la vapeur d'eau : comme on ne connaît pas l'état hygrométrique du gaz à mesurer, et que d'ailleurs il serait très-difficile de s'en rendre un compte exact, on fait passer dans le gaz quelques gouttes d'eau, qui déterminent bientôt la saturation, c'est-à-dire que la vapeur d'eau acquiert son maximum de tension pour la température à laquelle on fait l'expérience. *f* représente ainsi la force élastique de la vapeur d'eau à cette température : on la trouve exprimée en millimètres de mercure sur la table suivante qu'on doit à Régnault.

TABLE DES TENSIONS MAXIMA DE LA VAPEUR D'EAU

Pour les températures comprises entre 0° et 40° (par demi-degrés), d'après RÉGNAULT.

Température en degrés centigrades.	Force élastique en millimètres de mercure	Température en degrés centigrades.	Force élastique en millimètres de mercure.	Température en degrés centigrades.	Force élastique en millimètres de mercure.
	mm		mm		mm
0°, »	4,60	13°, 5	11,53	27°, »	26,50
0°, 50	4,77	14°, »	11,91	27°, 5	27,29
1°, »	4,94	14°, 5	12,30	28°, »	28,10
1°, 5	5,12	15°, »	12,70	28°, 5	28,93
2°, »	5,30	15°, 5	13,11	29°, »	29,78
2°, 5	5,49	16°, »	13,63	29°, 5	30,65
3°, »	5,69	16°, 5	13,97	30°, »	31,55
3°, 5	5,89	17°, »	14,42	30°, 5	32,46
4°, »	6,10	17°, 5	14,88	31°, »	33,40
4°, 5	6,31	18°, »	15,36	31°, 5	34,37
5°, »	6,53	18°, 5	15,84	32°, »	35,36
5°, 5	6,76	19°, »	16,34	32°, 5	36,37
6°, »	7,00	19°, 5	16,86	33°, »	37,41
6°, 5	7,24	20°, »	17,39	33°, 5	38,47
7°, »	7,49	20°, 5	17,93	34°, »	39,56
7°, 5	7,75	21°, »	18,49	34°, 5	40,68
8°, »	8,02	21°, 5	19,07	35°, »	41,83
8°, 5	8,29	22°, »	19,66	35°, 5	43,01
9°, »	8,57	22°, 5	20,26	36°, »	44,20
9°, 5	8,86	23°, »	20,89	36°, 5	45,41
10°, »	9,16	23°, 5	21,53	37°, »	46,69
10°, 5	9,47	24°, »	22,18	37°, 5	48,00
11°, »	9,79	24°, 5	22,86	38°, »	49,30
11°, 5	10,12	25°, »	23,55	38°, 5	50,67
12°, »	10,46	25°, 5	24,26	39°, »	52,04
12°, 5	10,80	26°, »	24,99	39°, 5	53,47
13°, 0	11,06	26°, 5	25,74	40°, »	54,90

§ 5. **Formule générale de correction.** — En réunissant ensemble les trois corrections, on a la formule générale :

$$V = V' \times \frac{H - h - f}{0,760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

Ou bien, ce qui est la même chose :

$$V = V' \frac{H - h - f}{0,760(1 + \alpha t)} \quad [3]$$

dans laquelle V représente le volume cherché du gaz aux conditions normales, c'est-à-dire 0° pour la température, $0^m,760$ pour la pression et 0° pour l'état hygrométrique ; V' est le volume qu'on mesure pendant l'expérience, H la hauteur du baromètre, h la hauteur de la colonne de mercure soulevée dans l'éprouvette mesureuse si l'on n'a pas pu égaliser les niveaux à l'intérieur et à l'extérieur du tube), f la tension maximum de la vapeur d'eau en millimètres de mercure et pour la température t du gaz, t cette température, et α le coefficient de dilatation des gaz = $0,00367$.

N. B. — Les hauteurs H du baromètre et h de la colonne de mercure pour la température t de l'observation doivent être corrigées et ramenées à la température de 0° , comme toutes les observations barométriques. Pour remplir cette condition, il suffit de diviser les nombres obtenus par le binôme de dilatation du mercure $1 + Kt$, dans lequel t représente la température et K le coefficient de dilatation du mercure déterminé par Régnault et égal à $0,0001803$ pour les températures comprises entre 0° et 50° .

CHAPITRE XXVIII

AIR ATMOSPHÉRIQUE. — MATÉRIAUX GAZEUX DISSOUS DANS L'EAU

ANALYSE DE L'AIR.

Il existe plusieurs procédés applicables à l'analyse d'un mélange gazeux tel que l'air atmosphérique. On peut les ramener tous à deux méthodes principales :

1° La méthode qui consiste à séparer l'oxygène, en introduisant dans un volume déterminé d'air atmosphérique, des absorbants tels que les métaux, l'hydrogène, le phosphore, une dissolution d'acide pyrogallique et de potasse, etc..., et à mesurer le volume du résidu gazeux; celui-ci est l'azote et la portion de gaz disparu est l'oxygène;

2° La méthode dans laquelle on fixe l'oxygène sur un métal tel que le cuivre qui est très-avide de ce gaz; l'augmentation de poids du métal donne la proportion d'oxygène, et la quantité d'azote est évaluée par une mesure de volume ou par une pesée.

Suivant les circonstances, l'analyse de l'air se fait en poids ou en volumes. Dans certains cas on combine ces deux modes, comme dans le procédé de M. Boussingault (dosage de l'acide carbonique dans l'air), qui permet d'arriver à une grande précision, en opérant sur une masse gazeuse considérable, laquelle est déterminée en volume, tandis qu'on dose par la pesée, au moyen d'un réactif absorbant, l'acide carbonique existant en petite quantité dans le volume total du mélange gazeux.

§ 1. Dosage de l'oxygène et de l'azote. — 1° *Par le phosphore à froid.* — Parmi les substances pouvant absorber l'oxygène, le phosphore est une de celles qui conviennent le mieux pour l'analyse de l'air.

On commence par mesurer un certain volume d'air dans un tube gradué, sur l'eau ou sur le mercure. [Il vaut mieux opérer sur le mercure; en mesurant sur l'eau il est presque impossible d'avoir une détermination exacte.] Après avoir introduit un volume quelconque d'air dans le tube gradué, dont les parois doivent être légèrement humides, on tient celui-ci verticalement au moyen d'une pince (1), et on l'enfonce ou on le soulève dans la cuve à mercure, jusqu'à ce que le niveau du métal soit le même à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Le gaz se trouve alors à la pression atmosphérique, et on lit les degrés en plaçant l'œil sur le même plan que la surface du mercure. Si la cuve à mercure n'était pas

(1) On se sert d'une pince pour éviter d'échauffer le gaz par le contact de la main.

assez profonde pour enfoncer le tube de manière à égaliser les niveaux, on mesurerait la hauteur de la colonne soulevée dans le tube, et on en tiendrait compte dans la correction relative à la pression, en retranchant la hauteur de cette colonne du chiffre qui représente la hauteur barométrique (voir mesure du volume des gaz; correction relative à la pression). Le volume du gaz étant exactement mesuré et ramené aux conditions normales, on introduit dans le tube un long bâton de phosphore, ou bien un petit bâton de ce métalloïde attaché à un fil de platine, et qu'on engage dans l'espace occupé par le gaz. L'oxygène se combine peu à peu avec le phosphore et donne de l'acide phosphoreux qui se dissout dans l'eau. A la température ordinaire, l'absorption demande généralement 8 heures, quelquefois même 12 à 15; mais si la température s'élève à 25°, elle peut être effectuée dans l'espace d'une heure et même moins. On s'assure du reste que l'opération est terminée en mettant l'appareil dans l'obscurité : on ne doit plus observer de lueurs phosphorescentes dans le tube. On peut encore juger que l'absorption est complète, en mesurant le résidu gazeux à plusieurs intervalles de temps; si le volume ne change plus, on est sûr d'être arrivé au terme de l'opération. On enlève alors le bâton de phosphore et on mesure le gaz, qui reste dans le tube, en prenant toutes les précautions déjà indiquées. [Si l'on opère sur l'eau, après que l'absorption est terminée, on met le pouce sur le tube, et on agite fortement pour absorber la vapeur de phosphore.] La diminution de volume donne la quantité d'oxygène, et le volume restant est l'azote.

Si le mélange gazeux était beaucoup plus riche en oxygène, et partant, plus pauvre en azote que l'air atmosphérique, le phosphore n'absorberait pas complètement l'oxygène. On sait en effet, que l'oxygène pur n'agit pas sur le phosphore à froid, et à la pression ordinaire. Pour que la combinaison ait lieu, il faut que l'oxygène soit raréfié par la présence d'un gaz inerte, ou par une diminution de pression.

2° *Par le phosphore à chaud.* — Ce procédé est beaucoup plus rapide que le précédent. On mesure d'abord un certain volume d'air dans un tube gradué, et on le fait passer dans

une cloche courbe remplie d'eau (*fig. 13*). Cette cloche porte à la partie supérieure un petit renflement dans lequel on introduit au moyen d'une pince recourbée, ou à l'aide d'un fil de fer, un petit fragment de phosphore; puis on chauffe la partie renflée du tube, avec une lampe à alcool, d'abord avec précaution pour évaporer l'eau qui mouille le phos-



Fig. 13.

phore, et ensuite vivement, de manière à enflammer le phosphore. [Il est absolument nécessaire que celui-ci s'allume; sans cela, il pourrait se former un mélange explosif de vapeur de

phosphore et d'oxygène.] On voit alors une flamme verte, sous forme d'une auréole, parcourir toute la partie du tube occupée par le gaz et descendre vers l'eau, où elle s'éteint. L'expérience est terminée; on laisse refroidir la cloche; après quoi, on fait passer le résidu gazeux dans le tube gradué, et on mesure le volume de l'azote restant. En retranchant celui-ci du volume primitif on a la proportion d'oxygène contenue dans l'air. Il va sans dire qu'il faut ramener les observations aux conditions normales, comme on doit toujours le faire dans la mesure du volume des gaz.

L'analyse de l'air par le phosphore n'est pas d'une grande exactitude, mais elle est d'une exécution très-facile, et elle fournit des résultats suffisamment approchés, quand il s'agit de connaître rapidement la composition de l'air d'une localité, ou bien encore, quand on veut apprécier la nature de l'air que renferme une eau potable.

3° *Par l'acide pyrogallique et la potasse.* — Liebig a proposé, il y a environ 30 ans, d'analyser l'air au moyen de l'acide pyrogallique et de la potasse (1). L'opération s'exé-

(1) Cette méthode repose sur une observation faite antérieurement par M. Chevreul, à savoir que l'acide pyrogallique en dissolution alcaline a un pouvoir absorbant considérable pour l'oxygène.

cute sur le mercure. On fait passer un certain volume d'air, environ 20^{cc} dans un tube gradué; on le mesure exactement, et, à l'aide d'une pipette recourbée, on y introduit à peu près 1/2 c. c. d'une dissolution de potasse caustique (préparée avec KO,HO 1 p. HO 2 p.). On agite vivement le tube de haut en bas, en ayant soin de maintenir toujours l'ouverture sous le mercure, puis on détermine le volume de l'air qui se trouve alors dépouillé de son acide carbonique (1). Au moyen d'une petite pipette semblable à la première, on fait arriver dans le tube 1/4 de c. c. d'une solution faite avec acide pyrogallique 1 p. eau 5 p. On agite de nouveau pendant quelques instants, comme pour l'acide carbonique: l'oxygène est bientôt absorbé, et la liqueur alcaline se colore en brun. Le volume du résidu d'azote indique, par différence avec le volume primitif, la proportion d'oxygène contenue dans l'air analysé.

Ce procédé n'est pas d'une exactitude aussi rigoureuse qu'on l'avait cru d'abord; car on a reconnu tout dernièrement que l'acide pyrogallique pouvait dégager un peu d'oxyde de carbone dans cette circonstance. Cela a lieu surtout avec un mélange gazeux très-riche en oxygène; mais pour l'analyse de l'air atmosphérique, le dégagement d'oxyde de carbone est si faible, qu'on peut parfaitement négliger cette quantité et considérer le résultat comme très-approximatif.

Une autre cause d'erreur, très-légère également, vient de ce que le liquide adhérant aux parois du tube, la lecture du volume n'est pas absolument exacte. On peut éviter cet inconvénient en faisant usage, comme absorbant, d'après le conseil de M. Bunsen, d'une boule de papier mâché, imbibée d'une solution de pyrogallate de potasse, qu'on introduit dans le mélange gazeux, au moyen d'un fil de platine.

Dans les expériences de ce genre, quand il est nécessaire

(1) On ne pourra doser l'acide carbonique avec une certaine exactitude, que si ce gaz se trouve en quantité notable dans l'air (quelques centièmes). Dans ce cas, il faudra dessécher l'air au préalable, en y introduisant une boule de chlorure de calcium fixée au bout d'un fil de platine. On comprend la nécessité de cette précaution, sachant que la solution concentrée de potasse absorbe l'humidité. La lecture du volume gazeux donnerait, dès lors, un chiffre trop élevé pour l'acide carbonique.

d'avoir une très-grande précision, on se sert d'un appareil particulier, la pipette à gaz de M. Doyère, qui permet d'agiter les gaz en présence des réactifs et de les transvaser sans perte ; on peut alors les mesurer hors de tout contact avec les réactifs, ce qui a l'avantage de conserver au ménisque du mercure toute sa netteté.

4° *Par l'hydrogène (combustion eudiométrique)*. — On détermine exactement la proportion d'oxygène que contient l'air atmosphérique en le faisant détoner avec un excès d'hydrogène, dans un eudiomètre à mercure. Sous l'influence de l'étincelle électrique, tout l'oxygène se change en eau qui se condense en rosée dont le volume est négligeable, et il reste un mélange formé d'azote et de l'excès d'hydrogène employé.

Cette combustion donne lieu à une diminution de volume, à une *contraction* ou *absorption*, dont le $\frac{1}{3}$ représente précisément le volume de l'oxygène contenu dans le mélange gazeux, puisque l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

Pour faire l'analyse de l'air par ce procédé, on en mesure un certain volume dans un eudiomètre gradué, et l'on effectue les corrections relatives à la température, à la pression et à la force élastique de la vapeur d'eau. On introduit ensuite à peu près un égal volume d'hydrogène pur, et on prend le volume total du mélange gazeux. On fait passer une étincelle électrique à travers les gaz et, quand l'appareil s'est mis en équilibre de température avec l'air ambiant, on détermine la diminution de volume produite par la détonation. Le $\frac{1}{3}$ de cette absorption donne la quantité d'oxygène et les $\frac{2}{3}$ l'hydrogène. Si par exemple, on a introduit 400 volumes d'air et 400 volumes d'hydrogène ; après l'étincelle, on trouvera que 63 volumes du mélange ont disparu pour former de l'eau : on en conclura que 400 volumes de l'air analysé contiennent le $\frac{1}{3}$ de $63 = 21$ volumes d'oxygène. Les 437 volumes de gaz, qui restent, sont donc formés de 58 volumes d'hydrogène et de 79 volumes d'azote. En effet, si l'on introduit un excès d'oxygène, 400 volumes, par exemple, et qu'on fasse détoner le mélange, la diminution de volume sera de 87, et le résidu sera de 450 volumes. Tout l'hydrogène aura disparu, et, si l'on absorbe l'oxygène avec un bâton de phosphore, il restera 79 volumes

d'azote. Nous négligeons ici la vapeur d'eau et l'acide carbonique, dont les proportions dans l'air sont très-faibles.

A défaut d'un eudiomètre gradué, on mesure les gaz dans un tube gradué, et on les fait passer ensuite dans un eudiomètre ordinaire. Parmi ces appareils employés dans les laboratoires, l'un des plus simples et des plus usités est l'eudiomètre à mercure AB (*fig. 14*). C'est un tube de verre très-épais, terminé à la partie supérieure par une monture en fer solidement mastiquée dans l'épaisseur de la paroi et venant saillir légèrement dans l'intérieur du tube. Sur le

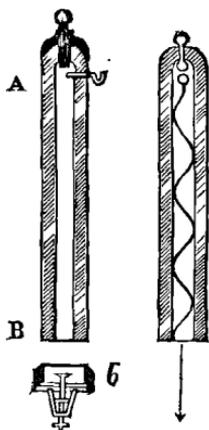


Fig. 14. Fig. 15.

côté, et non loin de la monture, se trouve une petite tige de fer qui traverse également la paroi du tube dans l'épaisseur de laquelle elle est fortement scellée. La partie, qui pénètre dans l'intérieur du tube, arrive à une petite distance de la monture, et l'autre extrémité est recourbée en crochet à l'extérieur. L'ouverture de l'instrument peut être fermée par un bouchon à soupape *b*. La disposition de cette fermeture a pour but d'empêcher la sortie du gaz pendant la combustion.

Voici comment on opère avec cet appareil : on commence par le remplir de mercure, en évitant avec soin que des bulles d'air ne restent adhérentes aux parois. D'autre part, on mesure dans un tube gradué, et avec les précautions déjà indiquées, le mélange gazeux qu'on veut faire détoner, puis on retourne ce tube sous l'eudiomètre pour y faire passer le gaz ; on ferme avec le bouchon à soupape, on suspend au crochet une chaîne métallique qui doit arriver sur le mercure de la cuve, et on fait passer une étincelle électrique en approchant du bouton de la monture le plateau d'un électrophore chargé ou une bouteille de Leyde. L'étincelle s'élanche de la monture à la petite tige et traverse ainsi le mélange gazeux dont elle détermine la combustion. Pendant la détonation, il y a dilatation brusque, la force élastique du mélange gazeux augmente : la soupape

du bouchon, se trouvant ainsi pressée, s'oppose à la sortie du gaz. Mais le refroidissement a lieu rapidement; la pression diminuant, la soupape se soulève, et le mercure monte dans l'appareil. On transvase le gaz dans le tube gradué, puis on mesure le nouveau volume obtenu : en le retranchant du volume primitif on a la contraction, dont le $\frac{1}{3}$ représente l'oxygène du volume d'air soumis à l'analyse. Si l'acide carbonique était en quantité notable dans l'air à analyser, on pourrait en déterminer le volume, en introduisant dans le mélange gazeux une balle de potasse fixée au bout d'un fil de platine. La diminution de volume, après absorption, indiquerait la proportion d'acide carbonique.

La figure 45 représente une autre disposition de l'eudiomètre à mercure. L'électricité est conduite par un fil de fer ou de cuivre mobile, contourné en spirale et terminé supérieurement par une boule. Le mélange gazeux étant introduit dans le tube, on y fait monter le fil métallique, jusqu'à ce que la boule se trouve à quelques millimètres du bouton de la monture. L'autre extrémité du fil communique avec le sol par le mercure de la cuve.

On emploie quelquefois d'autres eudiomètres, notamment celui de Mitscherlich, qui est gradué et qui peut servir sur l'eau et sur le mercure, et l'eudiomètre à eau de Volta. Ce dernier est un instrument classique qui, bien qu'insuffisant aujourd'hui pour des déterminations précises, mérite d'être mentionné comme monument historique, car il a servi à Gay-Lussac et à Humboldt à fixer la composition de l'air.

Tous les procédés volumétriques ci-dessus, quand ils sont appliqués avec soin et habileté, démontrent que l'air atmosphérique, non vicié, est composé d'un peu moins de 21 volumes d'oxygène et d'un peu plus de 79 volumes d'azote. MM. Dumas et Boussingault ont contrôlé ces résultats en dosant directement par la balance l'oxygène et l'azote de l'air.

Il résulte d'un grand nombre d'expériences, exécutées par différentes méthodes, que l'air atmosphérique est moyennement composé de

$$\begin{array}{r} 20,93 \text{ volumes d'oxygène.} \\ 79,07 \text{ volumes d'azote.} \\ \hline 100,00 \end{array}$$

et en poids, de	23,43	d'oxygène.
	-76,87	d'azote.
	400,00	

Les instruments, propres aux mesures des gaz et aux opérations eudiométriques par combustion ou par absorption, ont reçu dans ces dernières années d'importantes modifications. Le meilleur de ces appareils ainsi perfectionnés est l'eudiomètre de Régnault, qui permet d'exécuter rapidement et avec une grande exactitude l'analyse des mélanges gazeux; on en trouvera la description dans le cours élémentaire de chimie de ce savant. Citons encore l'eudiomètre de M. Doyère, et enfin, l'eudiomètre gradué de M. Bunsen. Ce dernier, quoique moins précis que les précédents, offre l'avantage d'être d'une grande simplicité; il sert à la fois aux combustions, à la mesure des gaz et à l'absorption par les réactifs.

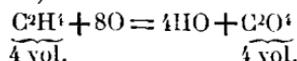
La méthode eudiométrique, aidée de l'emploi des absorbants, permet de faire rapidement l'analyse élémentaire d'une foule de composés gazeux du carbone, et de déterminer avec beaucoup de précision, la proportion en volume des gaz contenus dans un mélange (1). En ce qui concerne ces opé-

(1) Supposons qu'il s'agisse d'analyser un mélange gazeux composé d'hydrogène, de gaz des marais et d'azote.



On introduit un volume du mélange dans l'eudiomètre à mercure, avec le double d'oxygène, et on excite l'étincelle électrique. L'hydrogène libre et celui de l'hydrocarbure se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau qui se condense en rosée; le carbone se combine également avec l'oxygène et se change en acide carbonique.

Après l'explosion le mélange gazeux est donc composé d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote. — On fait passer ce résidu dans un tube gradué, on le mesure, puis on y introduit une solution de potasse caustique qui absorbe l'acide carbonique. La diminution de volume fait connaître le volume de l'acide carbonique, qui est précisément égal au volume du gaz des marais. En effet, on a :



On fait passer dans le tube un peu d'acide pyrogallique, et on agite. L'oxygène est absorbé et on a pour résidu l'azote qu'on mesure.

Pour l'hydrogène, il est représenté par l'excès du volume primitif du mélange sur la somme des volumes du gaz des marais et de l'azote.

rations, le cadre de cet ouvrage ne comprend que l'analyse de l'air. Cependant nous croyons bon d'indiquer sommairement les précautions que réclament les analyses eudiométriques.

L'oxygène et l'hydrogène, que l'on destine aux combustions, doivent être d'une pureté absolue, et les excès de chacun de ces gaz que l'on fait intervenir ne doivent pas être trop considérables, sans quoi la combustion serait incomplète; il peut même arriver que le mélange ne détone pas.

Quand on fait détoner un mélange riche en gaz combustibles et contenant de l'azote, la combustion est complète, en présence d'un excès d'oxygène; mais on a à redouter l'oxydation partielle de l'azote, sous l'influence de l'étincelle électrique; il peut se former de l'acide hypoazotique ou même de l'acide azotique. On s'en aperçoit à l'altération du mercure après la détonation. Il est évident que, dans ce cas, on aurait une évaluation fautive. On évite cette cause d'erreur en ajoutant de l'air au mélange détonant, dans une proportion telle que celui-ci ne contienne plus que $\frac{2}{5}$ environ de son volume de gaz combustibles. De cette façon, la température, qui se développe par la combustion, est suffisamment abaissée pour qu'il ne se produise pas d'acide nitrique.

Un mélange, qui renferme un gaz incombustible (de l'azote, par exemple,) en grand excès par rapport aux gaz combustibles, ne détone pas en présence de l'oxygène, sous l'influence de l'étincelle électrique, ou bien, s'il s'enflamme, la combustion est incomplète, ce qui n'est pas moins grave. En pareil cas, il faut rendre le mélange combustible en y ajoutant une certaine quantité de gaz tonnant, qu'on prépare au moyen du voltamètre de M. Bunsen. Le gaz tonnant ou gaz de la pile est un mélange d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions convenables pour brûler complètement, sans résidu, sous l'action de l'étincelle électrique. L'addition de gaz tonnant facilite la combustion des gaz combustibles qui se trouvent en faible proportion dans le mélange gazeux auquel on a ajouté une quantité connue d'oxygène. Par ce moyen, la combinaison a lieu aussi régulièrement que si le mélange eût été directement explosif en présence de l'oxygène, sous l'action de l'étincelle électrique, et l'analyse peut se faire aussi exactement.

Si l'on ne possède aucune donnée sur la nature du mélange explosif à analyser, on fait une expérience préliminaire pour déterminer approximativement sa composition; on l'amène ensuite aux conditions que nécessite une analyse eudiométrique, et l'on fait une nouvelle expérience qui, cette fois, donnera un résultat exact.

Pour certains gaz, comme l'éthylène, l'éthyle, etc..., dont les éléments sont très-condensés, il est indispensable de les étendre d'un certain volume d'air avant de les faire détoner. Sans cela, on s'exposerait à être blessé; car l'explosion est très-violente et elle peut déterminer la rupture de l'eudiomètre. — Dans les expériences eudiométriques, l'opérateur doit toujours être très-prudent.

§ 2. **Dosage de l'Acide carbonique.** — C'est à Thénard, qu'on doit les premières déterminations exactes de la quantité moyenne d'acide carbonique que renferme l'air atmosphérique. La méthode qu'il a employée consistait à faire le vide dans un ballon d'une grande capacité, et à y faire rentrer de l'air, dont il absorbait l'acide carbonique avec de l'eau de baryte, introduite préalablement dans l'appareil. Il faisait le vide de nouveau dans le ballon, le remplissait de nouvel air, dont l'acide carbonique était encore absorbé, et il répétait plusieurs fois cette opération de manière à expérimenter sur un volume d'air considérable. Le poids du carbonate de baryte ainsi formé lui donnait le poids de l'acide carbonique contenu dans le volume d'air soumis à l'expérience.

Brunner et M. Boussingault ont successivement modifié cette méthode. M. Boussingault, adoptant le principe de Brunner, se sert d'un aspirateur qui permet de faire passer un volume déterminé d'air à travers des tubes contenant des substances absorbantes.

L'aspirateur (*fig. 46*) est un vase V en tôle galvanisée ou en zinc, dont la forme est celle d'un cylindre terminé en haut et en bas par deux surfaces coniques, qui permettent l'écoulement complet de l'eau. Il repose sur trois pieds.

La tubulure centrale est traversée par un tube en laiton T, qui plonge dans l'intérieur, jusqu'à une petite distance du fond. A la partie supérieure, ce tube est recourbé à angle droit et son extrémité est mise en

communication, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec une série de tubes en U, *a, b, c, d, e, f*, également reliés entre eux par des tubes flexibles. La tubulure latérale est fermée hermétiquement par un bou-

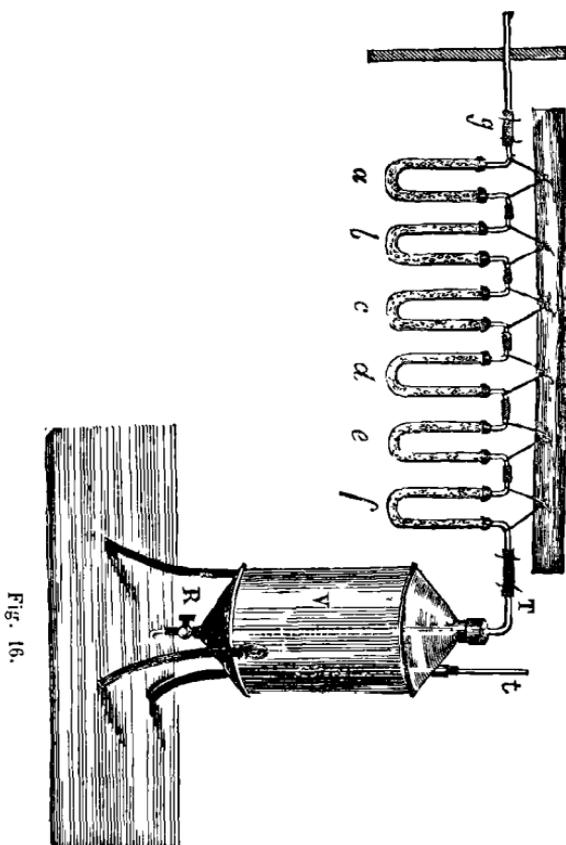


Fig. 16.

chon en caoutchouc, que traverse la tige d'un thermomètre *t*, dont le réservoir descend jusqu'au milieu de l'aspirateur.

Le tube d'écoulement, qui porte un robinet *R*, est recourbé vers le haut, afin d'empêcher l'introduction de l'air. Au tube recourbé d'équerre *g*, on adapte, au moyen d'un

caoutchouc, un long tube de verre, qui sort de la pièce où l'on fait l'expérience, et qui va puiser l'air que l'on veut examiner. *a*, *b*, *e* et *f* sont remplis de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, *c* et *d* contiennent également de la pierre ponce, mais qui est imprégnée d'une dissolution de potasse (1). Si l'on veut doser la vapeur d'eau, on pèse ensemble les tubes *a* et *b*, qui sont destinés à la retenir. Les tubes *c*, *d* et *e* sont également tarés ensemble; *c* et *d* absorbent l'acide carbonique et *e* arrête l'eau enlevée à la dissolution de potasse par le courant d'air sec. Le tube *f* n'a pas besoin d'être pesé; car il a uniquement pour but, de retenir la vapeur d'eau qui pourrait venir de l'aspirateur.

Les choses étant ainsi disposées, et l'aspirateur étant rempli d'eau, on ouvre le robinet R, de manière que l'eau s'écoule lentement.

Lorsque le vase V est vide, on note la hauteur barométrique et la température, puis on pèse ensemble le système des tubes *a* et *b* dont l'augmentation de poids fait connaître la vapeur d'eau. Les tubes *c*, *d*, *e* portés également ensemble sur la balance donnent un nouveau poids, dont l'excédant sur le poids primitif, est égal au poids de l'acide carbonique contenu dans le volume d'air qui a traversé l'appareil. Avant toutefois d'effectuer ces pesées, il est indispensable, sous peine d'erreurs graves, de bien dessécher l'air de la cage de la balance, et même d'y laisser pendant quelque temps les appareils en présence d'un vase contenant du chlorure de calcium.

Pour évaluer le volume d'air sur lequel on a opéré, il faut d'abord convertir en volume le poids d'acide carbonique trouvé, ce qui sera facile connaissant le poids du centimètre cube d'acide carbonique sec à 0° et à 0^m,760. On ajoutera le volume ainsi obtenu, au volume de l'air qui, dans l'aspirateur, a remplacé l'eau écoulée; mais pour avoir un volume comparable à celui de l'acide carbonique sec calculé

(1) M. Frésenius conseille de se servir de morceaux d'hydrate de chaux humide, comme l'a indiqué primitivement Brunner, parce que, d'après l'observation de M. Hlasiwetz, la lessive de potasse n'absorbe pas seulement l'acide carbonique, mais aussi de l'oxygène, ce que H. Rose avait déjà signalé.

à 0° et à 0^m,760, il faudra aussi ramener à ces conditions le volume d'air représenté par le volume de l'eau écoulée (1).

Si l'on désigne par V' le volume de l'eau écoulée de l'aspirateur, par *t* la température de l'air qui a remplacé cette eau, par H la hauteur barométrique, par *f* la tension de la vapeur d'eau à la température *t*, le volume cherché V sera :

$$V = \frac{V'(H-f)}{0,760(1+0,00367 \times t)}.$$

Au lieu de doser l'acide carbonique par pesées, on peut avoir recours au procédé volumétrique de M. Pettenkoffer. L'appareil est le même que celui de M. Boussingault; seulement, aux tubes contenant de l'acide sulfurique et de la ponce imbibée de potasse, on substitue des tubes à boules dans lesquels on a introduit de l'eau de chaux ou de l'eau de baryte, titrées avec une solution d'acide oxalique d'une force connue. Après le passage de l'air, on vide les tubes dans une éprouvette, on laisse déposer à l'abri du contact de l'air. On prend une partie aliquote du liquide clair, et on dose avec l'acide oxalique la quantité de baryte ou de chaux qui est encore en dissolution. On a ainsi la proportion de base précipitée par l'acide carbonique, et par suite, le poids de ce gaz que renferme le volume d'air sur lequel on a fait l'expérience.

Par ces procédés on a trouvé que, dans les circonstances normales, l'air atmosphérique contient une proportion d'acide carbonique, qui oscille entre 4 et 6 dix millièmes. Quant à la vapeur d'eau, il y en a dans l'air des quantités sans cesse variables et dans des limites étendues.

MATÉRIAUX GAZEUX DISSOUS DANS L'EAU

§ 1. Dosage de l'air dissous dans l'eau. — Une eau potable doit être bien aérée. Elle doit contenir, par litre, de 25 à

(1) L'aspirateur est généralement jaugé d'avance; dans tous les cas, on peut recueillir l'eau écoulée et la mesurer.

50^{cc} de gaz. Sur 100 parties, ce gaz se compose habituellement de 29,7 d'oxygène, 60,3 d'azote et 10 d'acide carbonique. Le rapport de l'oxygène à l'azote sur 100 parties est de 33 à 67. Il est quelquefois de 30 à 70. L'air dissous dans l'eau est donc plus riche en oxygène que l'air atmosphérique, ce qui s'explique par la différence des coefficients de solubilité dans l'eau de l'oxygène et de l'azote.

Pour doser les matériaux gazeux contenus dans une eau, on emploie généralement le moyen suivant : on prend un ballon de 2 ou 3 litres de capacité ; on le remplit jusqu'au bord de l'eau à examiner. On adapte hermétiquement au col du ballon un bouchon traversé par un tube propre à recueillir les gaz et plein d'eau lui-même. Le ballon étant placé sur un fourneau, on engage l'extrémité du tube sous une cloche graduée pleine de mercure et disposée sur une cuve à mercure. On chauffe l'eau graduellement jusqu'à l'ébullition : le fluide élastique se dégage et se rend sous la cloche ainsi qu'une certaine quantité d'eau. Lorsque le volume gazeux n'augmente plus, on éloigne la source de chaleur, et on se hâte d'enlever le tube abducteur pour éviter une absorption. La cloche étant refroidie, on mesure le volume du gaz dégagé, et l'on fait les corrections. On absorbe l'acide carbonique à l'aide d'une solution moyennement concentrée de potasse caustique, après quoi on fait la lecture. La diminution de volume fait connaître la proportion d'acide carbonique. On peut ensuite déterminer les quantités d'oxygène et d'azote par combustion eudiométrique, ou bien, plus simplement, au moyen de l'acide pyrogallique qui s'empare de l'oxygène. La mesure du résidu gazeux donne la quantité d'azote, et l'on a par différence le volume de l'oxygène.

Ce mode d'opérer, qui est suffisant lorsqu'il s'agit de connaître les rapports de l'azote et de l'oxygène, devient défectueux pour le dosage de l'acide carbonique. En effet, l'eau qui se condense dans la cloche, se trouvant en contact avec les gaz, redissout une partie de l'acide carbonique, et il en résulte une altération dans les résultats de l'analyse. Pour remédier à cet inconvénient, on a proposé d'introduire dans l'éprouvette un peu d'huile qui s'oppose à ce que le gaz se trouve en présence de l'eau condensée.

M. Péligot a modifié l'appareil en adaptant à la partie du

tube, qui s'engage sous l'éprouvette, un tube de caoutchouc, qu'on maintient à une hauteur convenable pour absorber l'eau condensée à la surface du mercure. En faisant bouillir l'eau, puis cessant de chauffer momentanément, il se produit un vide qui détermine la rentrée de l'eau condensée dans le ballon. L'absorption ayant eu lieu, on chauffe de nouveau pour dégager du gaz, puis on éloigne le feu pour amener une nouvelle absorption. On continue ainsi à faire succéder l'absorption à l'ébullition, jusqu'à ce que le volume du gaz reste stationnaire. Par ce moyen, on parvient à faire

passer tout le gaz dans la cloche qui ne contient à la fin qu'une très-petite quantité d'eau ; on peut d'ailleurs diminuer le pouvoir dissolvant de cette eau en y introduisant quelques fragments de sel marin fondu.

Le procédé ci-après permet de doser exactement les gaz dissous dans l'eau (1).

On choisit un ballon B (fig. 17) de capacité connue, et ayant autant que possible un col de petit calibre, on le remplit complètement de l'eau à analyser, puis on y adapte un tube de caoutchouc ayant une longueur d'environ 6 à 8 centimètres. On verse de l'eau distillée bouillie dans ce tube jusqu'aux bords, et on le serre en son milieu

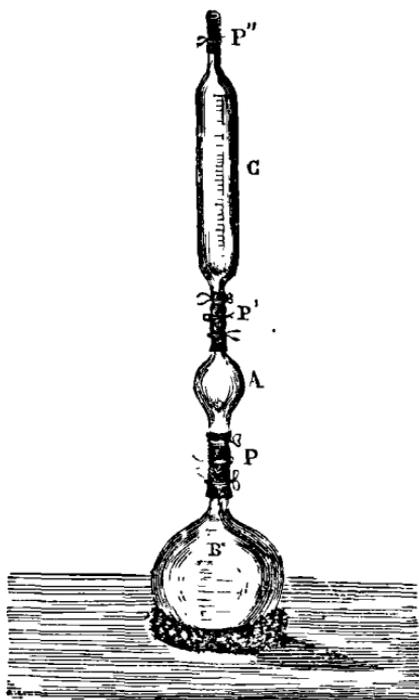


Fig. 17.

au moyen d'une pince à vis (2). (Ce système sert de robinet).

(1) Frésenius. *Traité d'analyse chimique*.

2 On peut remplacer les pincées à vis par des ligatures.

On prend un tube A portant un renflement dans lequel on introduit un peu d'eau. On le relie d'un côté avec le caoutchouc du ballon, et, de l'autre, on le met en communication, à l'aide d'un caoutchouc muni d'une pince à vis, avec un gros tube gradué C qui doit faire fonction d'éprouvette. Ce tube-éprouvette est terminé par une partie étroite à laquelle on fixe solidement un tube de caoutchouc portant également une pince à vis ; il doit avoir une capacité suffisante pour contenir au moins 4 fois $\frac{1}{2}$ le volume du gaz dissous dans l'eau, mesuré froid, et à la pression normale.

La pince P étant serrée, et les pinces P' et P" étant ouvertes, on incline l'appareil de manière à faire arriver un peu d'eau dans la boule A ; puis, au moyen d'une lampe à alcool, on fait bouillir l'eau de la boule. Lorsque tout l'air de l'appareil est chassé et remplacé par de la vapeur d'eau, on ferme le tube en caoutchouc de la partie supérieure en serrant la pince P". L'appareil étant refroidi, on desserre la pince P et on chauffe le ballon ; l'eau ne tarde pas à bouillir, et les gaz se répandent dans l'espace vide. Au bout d'une demi-heure, on chauffe plus fortement, afin qu'une ébullition plus tumultueuse fasse monter le liquide jusqu'au dessus de la pince P'. Alors on ferme celle-ci, on détache le tube gradué C du tube A, on le porte sur la cuve à mercure, on ouvre la pince P" et on mesure le volume du gaz, en tenant compte de la température, de la pression et de la tension de la vapeur d'eau. [Si l'on n'a pas à sa disposition de tube gradué semblable au tube C, on peut se servir d'un tube non divisé ; mais alors on fait passer le gaz dans une éprouvette graduée pour le mesurer, ou bien, connaissant le volume du tube employé, on amène l'égalité des niveaux du mercure dans ce tube et dans la cuvette, puis, serrant la pince P", on porte le tube au-dessus d'un vase gradué, et on laisse écouler le mercure. Le volume du métal retranché du volume intérieur du tube, donnera le volume du gaz (1).] On absorbe l'acide carbonique en agitant le mélange gazeux avec une solution de potasse, ou mieux, à l'aide d'une balle

(1) Il est évident que ce dernier moyen ne devra être employé que si l'on veut connaître seulement le volume total des matériaux gazeux contenus dans l'eau.

de potasse. [En général, quand on veut avoir une analyse très-exacte, il est préférable d'absorber l'acide carbonique au moyen d'une balle de potasse caustique (1), qu'on fixe à l'extrémité d'un fil de platine et qu'on introduit dans la cloche au milieu du fluide aériforme. Pour rendre plus rapide l'absorption de l'acide carbonique, il est bon d'humecter légèrement la balle, et si le mélange gazeux contient une forte proportion d'acide carbonique, il faut retirer cette balle au bout d'un certain temps de contact, la laver à l'eau distillée, l'introduire de nouveau dans la cloche et l'y laisser, jusqu'à ce que le gaz ne diminue plus de volume.] Après avoir absorbé l'acide carbonique, on mesure le gaz restant, puis on introduit une solution de potasse et de l'acide pyrogallique pour s'emparer de l'oxygène, ou bien on fait détoner le mélange dans l'eudiomètre. On obtient l'azote pour résidu et le volume de l'oxygène est donné par différence.

§ 2. Dosage de l'oxygène dissous, par les liqueurs titrées.

— **Procédé de M. Gérardin.** — Des gaz que les eaux douces tiennent en dissolution, l'oxygène est celui qui a le plus d'influence sur la salubrité de ces eaux. Celles qui sont dépourvues d'oxygène dissous, provenant de l'air atmosphérique, sont tout à fait impropres à l'alimentation et aux usages économiques. Le fait de l'absence de l'oxygène ou de la diminution de sa quantité habituelle est presque toujours lié à l'abondance et à la décomposition des matières organiques.

On conçoit donc l'utilité, dans l'analyse des eaux potables, du dosage de l'oxygène en dissolution, puisque ce gaz est l'un des principes qui assurent à ces eaux leur bonne qualité au point vue des usages domestiques.

On arrive facilement à cette détermination, au moyen de *Phydrosulfite de soude* découvert par M. Schützenberger. L'hydrosulfite de soude est un sel qui s'oxyde avec une grande facilité : il décolore instantanément une solution

(1) On obtient ce réactif en coulant la potasse fondue dans un moule à balle et y introduisant un fil de platine, pendant que la masse est encore fluide. Lorsqu'on fait usage de ces balles absorbantes, il faut avoir soin que l'extrémité libre du fil de platine reste plongée dans le mercure. Si elle pénètre dans l'atmosphère, un peu d'air s'introduirait dans la cloche, et l'analyse serait inexacte.

de carmin d'indigo ainsi qu'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre. MM. Schützenberger et Ch. Rissler ont mis à profit ces propriétés pour établir un procédé de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau et dans le sang.

M. Gérardin a également basé, sur l'emploi de l'hydrosulfite de soude, un mode de dosage de l'oxygène dissous. Cette méthode pratique et rapide repose sur les réactions suivantes (1) :

« Une solution de bisulfite de soude se transforme, au contact du zinc, en *hydrosulfite de soude*, composé extrêmement avide d'oxygène ;

« Une *solution ammoniacale de sulfate de cuivre* est décolorée par l'hydrosulfite de soude, tandis que le bisulfite ne la décolore pas.

« Une solution aqueuse de *bleu d'aniline Coupiér* est complètement décolorée par l'hydrosulfite, mais elle résiste à l'action du bisulfite.

« Le matériel nécessaire pour effectuer des dosages d'oxygène dissous comprend :

« 1° Une dissolution saturée de bisulfite de soude ;

« 2° Une solution aqueuse titrée contenant par litre 4^{gr},46 de sulfate cuivre pur, dissous dans un excès d'ammoniaque ;

« 3° Une dissolution de bleu Coupiér au 250° ;

« 4° Quelques matras ou flacons jaugeant exactement le litre ;

« 5° Plusieurs flacons de 60 grammes, à large ouverture, contenant des lames ou rognures de zinc et obturés à l'aide d'un bouchon en caoutchouc percé d'un trou qu'on clôt avec un tube de verre plein ;

« 6° Une pipette de 50^{cc} de capacité divisés en dixièmes de centimètre cube ;

« 7° Une pipette jaugée de 5^{cc} ;

« 8° Une éprouvette graduée de 20^{cc} ;

« 9° Un vase à précipités, de 200 grammes ;

« 10° Quelques agitateurs en verre.

(1 Nous empruntons cet article à l'excellent livre de MM. Chevallier et Baudrimont (*Dictionnaire des altérations et falsifications, etc...*, dernière édition page 335, où le procédé de l'auteur est exposé textuellement).

« Voici maintenant la marche de l'opération : une demi-
« heure avant d'expérimenter, on verse dans un ou plusieurs
« des flacons de 60 grammes renfermant du zinc, 2 ou 3^{cc} de
« solution de bisulfite de soude ; on les remplit d'eau ordi-
« naire, on ferme avec le bouchon de caoutchouc ; l'excès
« du liquide sort par l'ouverture centrale, qu'on obture
« ensuite en y introduisant le tube de verre plein. Les fla-
« cons ne contiennent plus d'air, et, sous l'influence du zinc,
« le bisulfite se transforme plus ou moins complètement en
« hydrosulfite.

« Dès qu'on est arrivé sur le lieu d'exploration, on rem-
« plit un des bocal avec l'eau à analyser, en ayant soin
« d'affleurer le trait de jauge indiquant le volume du litre.
« Il faut éviter toute agitation de l'eau qui pourrait changer
« son titre en oxygène. Si elle était colorée, on la décolore-
« rait avec quelques gouttes de solution de bisulfite de
« soude. On place dans le bocal un agitateur en verre et on
« y verse environ 1^{cc} de solution de bleu Coupier. Il faut
« alors passer à la détermination du titre de l'hydrosulfite
« et ensuite de celui de l'eau.

« Dans la petite éprouvette graduée, on mesure exacte-
« ment 5^{cc} de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal.
« On verse ensuite dans le vase à précipités le contenu d'un
« flacon d'hydrosulfite, et on remplit de ce liquide, par aspi-
« ration, la pipette graduée jusqu'au niveau de 50^{cc}. On laisse
« alors tomber goutte à goutte l'hydrosulfite dans la solution
« de sulfate de cuivre jusqu'à disparition de la couleur bleue.
« On note le nombre de divisions employé. On porte de
« suite la pipette au-dessus du bocal contenant l'eau colorée
« en bleu, et on laisse couler de nouveau l'hydrosulfite en
« mélangeant très-doucement avec l'agitateur pour ne pas
« aérer l'eau ; dès que la décoloration de la teinte bleue est
« obtenue, on s'arrête et on note de nouveau le nombre de
« divisions d'hydrosulfite employé.

« Si la manipulation est bien faite, c'est-à-dire si on n'a
« pas ajouté un excès d'hydrosulfite, le sulfate de cuivre
« ammoniacal et l'eau essayée reprennent rapidement à l'air
« leur teinte primitive.

« Reste à faire le calcul qui est des plus simples ;

« 5^{cc} de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal
 « correspondent à 1^{cc} d'oxygène.

« Si on a employé, par exemple, 5^{cc},9 d'hydrosulfite pour
 « décolorer les 5^{cc} de solution cuivreuse, on en déduit que
 « ces 5^{cc},9 correspondent à 1^{cc} d'oxygène.

« Si le bocal de 1 litre d'eau colorée en bleu a exigé
 « 49^{cc},4 d'hydrosulfite, on pose la proportion suivante :

$$\frac{5^{\text{cc}},9}{1} = \frac{49^{\text{cc}},4}{x}, \text{ d'où } x = \frac{49^{\text{cc}},4}{5^{\text{cc}},9} = 8^{\text{cc}},3$$

« Le litre d'eau renfermait donc 8^{cc},3 d'oxygène en disso-
 « lution. Une bonne eau doit titrer au moins 8 à 10^{cc}
 « d'oxygène par litre. »

§ 3. Dosage de l'acide carbonique par les liqueurs titrées. —

M. Mohr a donné une méthode volumétrique qui permet de doser avec précision l'acide carbonique contenu dans une eau, à l'aide d'une solution ammoniacale de chlorure de baryum ou de chlorure de calcium. On peut déterminer par ce moyen, non-seulement la quantité totale d'acide carbonique, mais encore les proportions d'acide libre et d'acide combiné.

Ce mode d'analyse comprend plusieurs opérations :

1^o Précipiter l'acide carbonique sous forme de carbonate de chaux ou de carbonate de baryte.

2^o Dissoudre le carbonate recueilli, dans un volume connu d'acide azotique titré.

3^o Doser avec une solution alcaline titrée la quantité d'acide azotique resté libre dans la dissolution ; on en déduit la quantité de carbonate et, par suite, celle d'acide carbonique.

4^o Evaporer un certain volume de l'eau à analyser, jusqu'à siccité, et voir combien il faut employer d'acide azotique titré pour neutraliser le résidu. De la quantité de liqueur acide dépensée, on conclut la proportion d'acide carbonique combiné.

Nous allons d'ailleurs entrer dans les détails pratiques de ces opérations.

On commence par préparer les liqueurs titrées.

1° Liqueur normale alcaline.

Soude caustique (NaO,HO) 1 Eq^t. 40gr (1)
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur.

Pour titrer la liqueur d'acide azotique, on se sert de cette solution alcaline.

On met dans une capsule de porcelaine blanche 5^{cc} d'acide azotique pur, qu'on additionne de quelques gouttes de teinture de tournesol, et, avec une burette graduée, on verse la solution normale alcaline, jusqu'à ce que la teinture de tournesol soit ramenée au bleu ou plutôt au violet foncé. On lit le nombre de centimètres cubes employés, et, avec cette donnée, il est facile de calculer la quantité d'eau qui doit être ajoutée à l'acide pour que les deux liqueurs se neutralisent volume à volume. Si, par exemple, on a versé 42^{cc},8 de liqueur alcaline, il faudra diluer les 5^{cc} d'acide azotique de façon à les porter au même volume (42^{cc},8), et pour faire un litre de liqueur, on aura la quantité d'acide nitrique qu'il faut employer par la proportion suivante :

$$\frac{42,8}{5} = \frac{1000}{x} \text{ d'où } x = 116\text{cc},8.$$

2° Liqueur normale acide.

Acide azotique. 116cc,8
Eau distillée, q. s. pour un litre de liqueur.

1 litre de cette liqueur contient évidemment 1 eq^t = 54^{gr} d'acide azotique, supposé anhydre, et cette liqueur neutralise exactement son propre volume de liqueur normale alcaline. Mais si la soude caustique, qu'on a employée, n'était pas absolument pure, il s'ensuivrait que la liqueur nitrique, dont le titre a été fixé avec la liqueur alcaline, n'aurait pas elle-même la force convenable ; il faut donc la vérifier par un essai direct. A cet effet, on prend un certain poids, 2^{gr} par exemple, de carbonate de baryte artificiel et chimique-

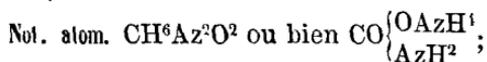
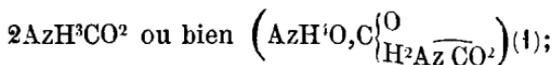
(1) La soude caustique étant rarement pure, on fera la solution de telle sorte qu'elle sature un égal volume de liqueur oxalique normale. — L'essai au moyen du carbonate de baryte, décrit plus loin, viendra du reste contrôler sa force chimique.

ment pur, on les place dans un petit ballon, on verse dessus un volume déterminé de liqueur acide en excès, puis on chauffe légèrement. Lorsque l'effervescence a cessé et qu'on a chassé tout l'acide carbonique par l'agitation, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et on verse, avec une burette, la liqueur normale alcaline, jusqu'à saturation de l'excès d'acide azotique. La différence entre la quantité de liqueur alcaline employée et le volume de liqueur acide versé sur le carbonate représente la quantité de cette dernière liqueur, qui a servi à décomposer le carbonate de baryte. Admettons qu'on ait traité les 2^s de BaO,CO² par 30^{cc} de liqueur acide et qu'on ait ajouté ensuite 9^{cc},7 de liqueur alcaline. La différence 30 — 9,7 = 20^{cc},3 sera la quantité de liqueur acide employée à neutraliser le carbonate, et cette liqueur aura bien le titre voulu. On a, en effet :

1 Eq^l de BaO,CO²..... 98,5 2^{gr} BaO,CO²
 Liq^r acide contenant : 1 Eq^l de AzO⁵ (=54)... $\frac{1000^{\text{cc}}}{20^{\text{cc}},5}$ liq^r acide

1^{cc} de liqueur acide, contenant 54 milligrammes d'acide azotique (AzO⁵), sera l'équivalent de 22 milligrammes d'acide carbonique ; donc 1^{cc} de cette liqueur expulsera 22 milligrammes d'acide carbonique de tout carbonate neutre.

Pratique du dosage. — Les liqueurs normales étant préparées, voici comment on opère pour doser l'acide carbonique contenu dans une eau : on introduit 1 litre de cette eau dans un ballon et on y verse une solution ammoniacale de chlorure de baryum ou de chlorure de calcium bien limpide. Si l'eau ne renferme que de l'acide carbonique libre, on ne voit pas se former de précipité tout d'abord, parce qu'il se fait du *carbamate d'ammoniaque*.



mais s'il y a aussi des carbonates, le mélange se trouble immédiatement, par suite de la précipitation d'une quantité équivalente de carbonate de baryte ou de chaux. Comme

1, Ce sel a été considéré comme du carbonate anhydre d'ammonium.

la transformation du carbonate d'ammoniaque en carbonate d'ammoniaque, sous l'influence de l'eau, n'a lieu que très-lentement à froid, surtout en présence de l'ammoniaque libre, il faut soumettre le contenu du ballon à l'action de la chaleur, pour hâter la précipitation de tout l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte ou de chaux. Quelques auteurs recommandent de porter le liquide à l'ébullition; mais M. Frésenius dit qu'il faut bien se garder de le faire bouillir, parce que, dans ce cas, il se volatilise du carbonate d'ammoniaque provenant de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur les carbonates alcalino-terreux. Il conseille de placer le ballon dans un vase rempli d'eau que l'on porte à l'ébullition. Le contenu du ballon atteint alors la température de 98°, et la précipitation est complète au bout d'une heure et demie à deux heures. Si l'on chauffe moins fort, il faut attendre plus longtemps. On filtre pour recueillir le précipité qu'on lave à l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage cesse d'avoir une réaction alcaline. Quand on en est à ce point, on introduit le filtre avec son contenu dans une capsule de porcelaine blanche, qu'on maintient au bain-marie bouillant pendant quelque temps, afin de chasser les dernières portions d'ammoniaque que le précipité peut retenir, malgré des lavages faits avec soin. On ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, puis de la liqueur nitrique en excès, dont on note le volume. On continue de chauffer en agitant pour favoriser la dissolution et l'expulsion complète de l'acide carbonique. Il est important qu'il ne reste pas traces de ce dernier dans la liqueur; car sa présence gênerait pour arriver ensuite exactement au point de saturation. On enlève alors la capsule du feu et, au moyen d'une burette graduée, on y fait tomber avec précaution la quantité de liqueur normale alcaline strictement nécessaire pour faire tourner le liquide au violet foncé. La différence, qui existe entre les volumes successivement versés de liqueur acide et de liqueur alcaline, donne la quantité d'acide azotique qui a servi à neutraliser le carbonate de baryte. En multipliant par 0^m,022 le nombre de centimètres cubes dépensés, on a le poids de l'acide carbonique contenu dans l'eau, tant à l'état libre qu'à l'état de combinaison.

Exemple. — Une eau de puits fraîche (1 litre), traitée à

chaud par une solution ammoniacale de chlorure de baryum, a fourni un précipité qui a exigé 16^{cc} de liqueur acide. — Cette eau contient, par litre, une quantité totale d'acide carbonique (tant libre que combiné), qui est égale à $16 \times 0^{\text{sr}},022 = 0^{\text{sr}},325$.

Pour déterminer la proportion d'acide libre, on évapore à siccité un litre de la même eau, et l'on opère sur le résidu comme sur le précipité obtenu par la solution ammoniacale de chlorure de baryum, c'est-à-dire qu'on le traite par un volume connu de liqueur azotique, dont on neutralise ensuite l'excès avec la liqueur normale alcaline. On connaît ainsi la quantité de liqueur acide employée à saturer le résidu. Supposons qu'il ait fallu 3^{cc},8. Comme les bases sont à l'état de bicarbonates dans l'eau, il faut doubler ce volume, afin qu'il représente exactement l'acide carbonique combiné : on a 7^{cc},6. Or, nous avons trouvé dans l'expérience précédente, un volume de liqueur acide = 16^{cc}.

Nous poserons donc :

Liqueur acide pour la quantité totale d'acide carbonique.	16 ^{cc}
Liq ^r acide pour la quantité d'acide carbonique combiné.	<u>7^{cc},6</u>
La différence sera le volume correspondant à la quantité d'acide carbonique libre.	8 ^{cc} ,4

Le poids de l'acide carbonique libre est égal à $8,4 \times 0^{\text{sr}},022 = 0^{\text{sr}},1848$.

Si l'on veut convertir ce poids en volume, rien ne sera plus facile.

A la température de 0°, et sous la pression de 0^m,760, un litre d'acide carbonique sec pèse 1^{gr},977. — Pour avoir le volume, aux conditions normales, de l'acide carbonique trouvé, on effectuera le calcul suivant :

$$\frac{1,977}{1000} = \frac{0,1848}{x}, \text{ d'où } x = 93^{\text{cc}},47.$$

L'eau analysée contient, par conséquent, 93^{cc},47 d'acide carbonique libre par litre.

§ 4. **Autres procédés.** — Le dosage de l'acide carbonique libre dans une eau peut encore s'effectuer de la manière suivante :

A un flacon, d'une capacité connue, et rempli de l'eau à

examiner, on adapte un tube à boules de Liebig, contenant une solution ammoniacale de chlorure de baryum; on met l'appareil en communication avec une pompe de Gay-Lussac et on fait le vide. L'acide carbonique dissous dans l'eau se dégage seul; car les bicarbonates ne perdent pas dans le vide la moitié de leur acide carbonique, comme cela arrive quand on fait bouillir l'eau qui les tient en dissolution. Le carbonate de baryte qui s'est formé dans le tube à boules est recueilli, desséché et calciné au rouge faible, puis pesé. Le poids obtenu multiplié par 0^{sr},223 fait connaître le poids de l'acide carbonique existant à l'état de liberté dans l'eau soumise à l'expérience. Au lieu de doser le carbonate de baryte par calcination et pesée, on peut le soumettre à l'action de la liqueur normale azotique et le doser volumétriquement.

Gauthier de Claubry a proposé de séparer l'acide carbonique libre des bicarbonates contenus dans les eaux, en y faisant passer un courant d'hydrogène longtemps prolongé. Ce chimiste a constaté que le gaz hydrogène élimine par entraînement tout l'acide carbonique libre dissous dans une eau quelconque, sans exercer la même action mécanique sur l'acide carbonique des bicarbonates alcalins ou terreux. En faisant passer le mélange gazeux à travers une solution de baryte (1), l'acide carbonique est retenu, et il est facile de le doser par pesée ou volumétriquement. S'il y a du bicarbonate de protoxyde de fer dans l'eau qu'on analyse, il faut arrêter l'opération aussitôt que l'hydrogène y détermine un léger louche.

Buignet a publié, il y a quelques années, un procédé qui repose sur l'emploi du vide barométrique, et qui permet de doser successivement l'acide carbonique libre et l'acide carbonique combiné. Ce moyen paraît devoir conduire à de très-bons résultats, mais il est d'une exécution très-délicate, et il nécessite un appareil assez compliqué, bien que le principe en soit fort simple. Cette opération faisant plutôt partie des manipulations de physique, nous renvoyons au précieux ouvrage de l'auteur, intitulé : *Manipulations de physique*.

(1) Gauthier de Claubry se servait d'un tube à potasse caustique taré, pour absorber l'acide carbonique, et le gaz était préalablement desséché en passant dans un tube à potasse sulfurique.

CINQUIÈME PARTIE

Matières organiques

CHAPITRE XXIX

DOSAGE DE L'AZOTE DES MATIÈRES ORGANIQUES.

L'appréciation de la valeur alimentaire des farines (1), l'examen des engrais (2), etc., l'analyse élémentaire de beaucoup de principes organiques, sont autant d'opérations qui exigent le dosage de l'azote contenu dans ces différentes substances. La manipulation qui fait l'objet de ce chapitre est donc très-importante pour le pharmacien-chimiste. Aussi entrerons-nous dans tous les développements qu'elle nécessite.

L'azote des substances organiques peut être dosé, soit à l'état de gaz, soit à l'état d'ammoniaque. La première méthode est plus générale, car elle est applicable à toutes les matières azotées, tandis que la seconde ne peut pas être employée, lorsque l'azote se trouve dans la substance sous forme d'acide azotique ou de composé nitreux. A l'exception de ces cas, on a généralement recouru à cette dernière méthode, qui est de beaucoup la plus commode et la plus expéditive.

(1) Dans l'analyse des farines, le dosage de l'azote n'a pas toujours, à lui seul, une bien grande valeur ; car il peut porter non-seulement sur le gluten du blé, mais encore sur la légumine des farines de légumineuses qu'on mélange fréquemment à la farine de froment. Il faut donc s'assurer de l'absence de la légumine, et le dosage de l'azote fournira alors de bonnes indications.

(2) Pour être convenablement fixé sur la valeur d'un engrais, il faut doser :

1° L'azote sous ses trois états (azote des combinaisons organiques, des azotates et des sels ammoniacaux) ;

2° L'acide phosphorique à l'état de phosphates assimilables ou non ;

3° La potasse et l'eau.

§ 1. Dosage de l'azote à l'état de gaz. — Méthode de M.umas. — Il y a deux manières de procéder; voici d'abord la plus simple et la plus usitée :

Lorsqu'une matière organique est brûlée par l'oxyde de cuivre, l'azote se dégage en entier avec la vapeur d'eau et l'acide carbonique. Les composés nitreux, qui se forment dans cette combustion, en passant sur du cuivre porté au rouge, sont décomposés en oxygène qui se fixe sur le métal et en azote qui passe outre, de sorte qu'on peut recueillir ce dernier gaz qui se trouve mélangé seulement d'acide carbonique et de vapeur d'eau. On absorbe l'acide carbonique au moyen d'une dissolution de potasse, et l'azote ainsi purifié peut être mesuré.

a. — On prend un tube à combustion, en verre peu fusible, de 0^m,80 à 0^m,90 de longueur et de 0^m,010 à 0^m,015 de diamètre; on ferme et on arrondit l'une des extrémités à la lampe, et on y introduit une colonne d'environ 0^m20 à 0^m25 de bicarbonate de soude (1), que l'on recouvre d'une couche de 5 à 6 centimètres de bioxyde de cuivre pur. On fait, dans un mortier, un mélange intime de la substance à analyser (0^{gr},50 à 1^{gr}) avec de l'oxyde de cuivre. Ce mélange doit être préparé avec le plus grand soin, et il faut rincer deux ou trois fois le mortier avec de l'oxyde de cuivre pour ne pas perdre la moindre parcelle de la substance; on introduit cette poudre dans le tube à combustion, où elle doit occuper un espace d'environ 20 centimètres. On ajoute une nouvelle colonne d'oxyde de cuivre de 8 à 10 centimètres, puis enfin, on remplit le tube jusqu'à 2 ou 3 centimètres de l'ouverture, avec de la planure de cuivre grillée et réduite par l'hydrogène. On bouche alors bien hermétiquement le tube avec un bouchon traversé par un tube de dégagement deux fois recourbé. Le tube à combustion étant ensuite entouré d'une feuille de clinquant, excepté la partie où se trouve le bicarbonate de soude, on le frappe légèrement à plat sur une table, on le place dans la grille à combustion, puis on fait

(1) L'acide carbonique qui provient de la calcination de la céruse du commerce, laisse ordinairement un résidu gazeux insoluble dans la potasse, il vaut donc mieux employer le bicarbonate de soude que la céruse, qu'on a proposé de lui substituer.

plonger le tube abducteur dans une cuve à mercure sur laquelle on placera plus tard une éprouvette graduée destinée à recueillir les gaz qui se dégageront pendant la combustion. (Voir fig. 18.)

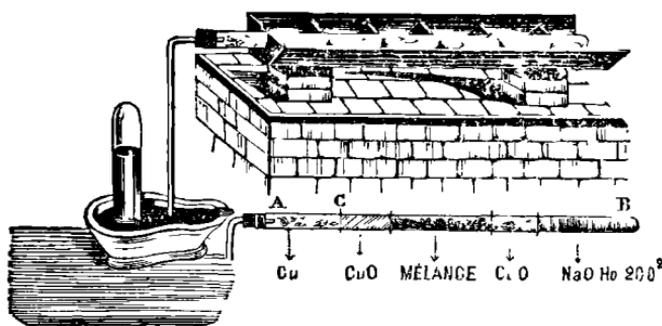


Fig. 18.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe la partie du tube où se trouve le bicarbonate de soude : ce sel se décompose en dégageant du gaz acide carbonique qui chasse l'air contenu dans l'appareil. Pour s'assurer qu'il ne reste plus d'air, on fait arriver quelques bulles de gaz dans une petite éprouvette remplie d'une solution de potasse caustique. Si l'expulsion de l'air est complète, et si le gaz qui se dégage est bien de l'acide carbonique pur, il doit être entièrement absorbé par la potasse.

Lorsqu'il en est ainsi, on cesse de chauffer le bicarbonate de soude et on met le tube de dégagement en communication avec une éprouvette graduée, contenant du mercure et une solution de potasse caustique (les $\frac{2}{3}$ de mercure et $\frac{1}{3}$ de solution de potasse caustique). On chauffe alors progressivement le tube à combustion, en commençant par la partie antérieure A. Il faut que le cuivre, qui occupe l'espace AC, soit porté au rouge avant d'aller plus loin. Cela étant, on continue à chauffer de proche en proche jusqu'à la matière organique. Par l'application de la chaleur, celle-ci se décompose : sous l'influence de l'oxyde de cuivre, le carbone qu'elle contient est converti en acide carbonique,

l'hydrogène en eau, et l'azote devenu libre se dégage en même temps. Il se forme aussi du bioxyde d'azote; mais celui-ci, rencontrant du cuivre incandescent, se décompose en oxygène qui se fixe sur le métal et en azote qui se rend, dans l'éprouvette en même temps que l'acide carbonique et la vapeur d'eau : cette dernière se condense, l'acide carbonique est absorbé par la potasse, et l'azote reste à l'état de gaz. On porte la matière jusqu'au rouge, de façon à la décomposer entièrement. Lorsque la combustion est achevée, on chauffe de nouveau le bicarbonate de soude : l'acide carbonique produit entraîne dans l'éprouvette le mélange gazeux dont le tube est rempli. Il est inutile de dire que cet acide carbonique est absorbé par la dissolution de potasse caustique. L'opération terminée, on agite l'éprouvette contenant l'azote sur le mercure, afin de faire absorber les dernières portions d'acide carbonique; puis on glisse une soucoupe sous l'éprouvette qu'on porte dans un vase plein d'eau pure : le mercure tombe au fond et la solution de potasse se répand dans l'eau; on fait alors passer le gaz dans un tube gradué, et, après avoir amené l'eau au même niveau à l'intérieur et à l'extérieur du tube, on fait la lecture du volume qu'occupe l'azote, puis on note la température du gaz (qui est celle de l'eau) et la pression barométrique au moment de l'observation.

Si l'on représente par p le poids de la matière soumise à l'analyse,

Par V le volume de l'azote mesuré en centimètres cubes et fractions de centimètres cubes,

Par t la température du gaz,

Par f la force électrique maximum de la vapeur d'eau à la température t ,

Par H la hauteur du baromètre au moment de la mesure,

Et par π le poids du centimètre cube d'azote sec à 0° et à 0^m,760 de pression (= 0^s,001236), on aura la quantité d'azote en poids P , contenue dans 100 parties en poids de matière analysée, au moyen de la formule :

$$P = \pi \frac{V(H-f)}{(1+0,00367 \times t)0,760} \times \frac{100}{p}$$

Quand on a mesuré le gaz, et avant d'effectuer les calculs, on doit s'assurer que l'azote obtenu est pur. Il suffit pour cela, d'introduire quelques bulles d'air dans l'éprouvette : s'il se forme des vapeurs rutilantes, c'est que tout le bioxyde d'azote n'a pas été décomposé pendant la combustion. Un autre moyen de constater la présence du bioxyde d'azote, et qui permet d'en évaluer approximativement la proportion, c'est d'agiter le gaz, après l'avoir mesuré, avec une solution de sulfate de protoxyde de fer : ce sel absorbe le bioxyde d'azote en prenant une couleur brune s'il y en a beaucoup, et seulement une couleur rose s'il y en a peu. Dans ce dernier cas, l'absorption sera faible et on pourra faire une correction en retranchant du volume primitivement mesuré la moitié de la contraction ; car le bioxyde d'azote contient la moitié de son propre volume d'azote. De cette façon, on pourra se dispenser de recommencer l'analyse, ce qui pourtant sera nécessaire, si la contraction est assez considérable. Quand on conduit la combustion avec soin, et qu'on ne précipite pas trop l'opération, on parvient presque toujours à éviter la présence du bioxyde d'azote dans l'éprouvette. Mais si le dégagement des gaz a lieu trop rapidement, il arrive que le bioxyde d'azote en passant sur le cuivre, n'est pas décomposé par ce métal, et il passe outre. Il est très-urgent aussi que le cuivre soit porté au rouge avant la combustion de la matière organique.

b. — Si l'on a une pompe à main à sa disposition, on peut modifier l'appareil précédent, comme l'indique la figure 49. On fait communiquer la pompe, d'un côté avec le tube à combustion et de l'autre avec un tube à gaz, recourbé, et dont l'extrémité inférieure également recourbée plonge dans une cuve à mercure ; la hauteur de ce tube doit dépasser 0^m,76. On donne quelques coups de piston pour faire le vide dans l'appareil ; alors le mercure monte dans le tube à une hauteur presque égale à la hauteur barométrique ; mais il ne peut atteindre la pompe, à cause de la longueur du tube. On chauffe le bicarbonate de soude, qui balaye l'air restant dans l'appareil, et lorsque le gaz commence à sortir, on fait de nouveau fonctionner la pompe, puis on chauffe encore le bicarbonate, et l'on continue ainsi en pompant et dégageant de l'acide carbonique alternativement, jusqu'à ce

que le gaz sortant du tube soit entièrement absorbable par une solution concentrée de potasse caustique. On procède alors à la combustion avec les mêmes soins que précédemment.

Quand on emploie un appareil ainsi disposé, on doit s'assurer que la pompe est en bon état, et qu'elle peut tenir le vide pendant toute la durée de l'expérience.

Pour plus de sûreté, il vaut mieux adapter au tube à combustion T, un tube à trois branches *atb* étranglé en *a*, et qu'on met en communication avec la pompe P, comme l'indique la figure. On fait fonctionner la pompe et on dégage de l'acide carbonique alternativement. Lorsque le gaz, qui

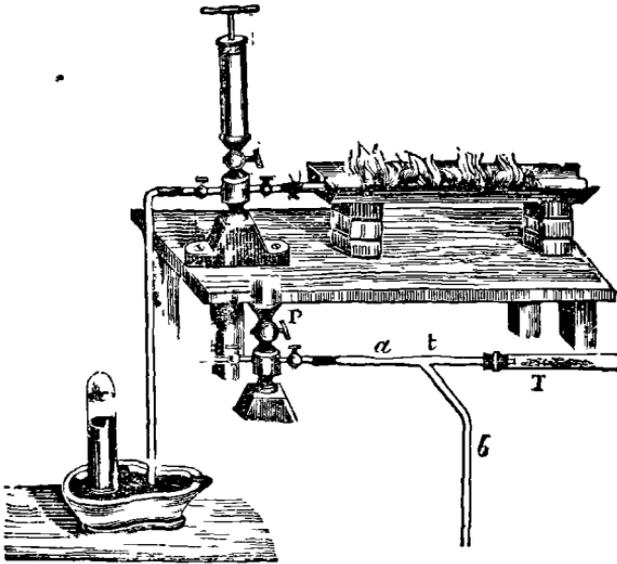


Fig. 13.

sort de l'appareil, est entièrement absorbé par une solution de potasse, on sépare la pompe, en dirigeant le dard du chalumeau sur la partie étranglée *a* du tube à trois branches, qu'on étire avec précaution. Cela fait, on engage l'extrémité libre de la branche *b* sous une éprouvette remplie de mercure et

d'une solution de potasse caustique, puis on commence la combustion, comme il a été dit plus haut.

Par l'un ou l'autre des procédés que nous venons d'exposer, on obtient la totalité de l'azote (celui des matières organiques, des azotates et des sels ammoniacaux).

§ 2. Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque. — Procédé de MM. Will et Warrentrapp, modifié par M. Péligot. — Le procédé de MM. Will et Warrentrapp consiste à chauffer au rouge la substance mélangée avec de la chaux sodée (1). Sous l'action de ce composé, la matière organique azotée subit une véritable combustion aux dépens de l'oxygène fourni par l'eau de l'hydrate de soude. Le carbone est transformé en acide carbonique qui se combine avec l'alcali; l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau s'unit à l'azote et produit de l'ammoniaque qui se dégage (2). On reçoit l'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique; la solution de chlorhydrate d'ammoniaque est évaporée après addition de bichlorure de platine en léger excès; on reprend la matière par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le chlorure de platine employé en excès, sans dissoudre le chlorure double. On dessèche le résidu à l'étuve et on le pèse. Le poids du chloroplatinate d'ammoniaque ($\text{PtCl}_2, \text{AzH}_3, \text{HCl}$; notation at. $2\text{AzH}'\text{Cl}, \text{PtCl}'$) sert à faire connaître le poids de l'ammoniaque et, par suite, celui de l'azote. On peut encore calciner le chloroplatinate, et le poids du platine obtenu permet de calculer le poids de l'azote.

M. Péligot a modifié très-avantageusement le procédé de MM. Will et Warrentrapp. Au lieu de recueillir l'ammonia-

(1) La chaux sodée se prépare en calcinant 2 parties de chaux éteinte avec une dissolution de 1 partie de soude caustique hydratée. On conserve le produit dans un flacon à large ouverture et bouché avec soin. Au moment de s'en servir, il faut toujours le calciner légèrement pour en chasser les traces d'ammoniaque qu'il peut avoir condensées. La chaux sodée a l'avantage de ne pas fondre dans les tubes et de ne pas les attaquer, ce qui aurait lieu avec de la soude caustique seule.

(2) Avec les corps riches en azote, comme l'acide urique par exemple, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du cyanate de potasse, mais en prolongeant l'action de la chaleur en présence de l'hydrate de potasse ou de soude, on en dégage tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

que dans l'acide chlorhydrique, on la reçoit dans une solution titrée d'acide sulfurique, et on la dose par la méthode des volumes, qui est toujours plus expéditive. Voici comment on conduit cette opération :

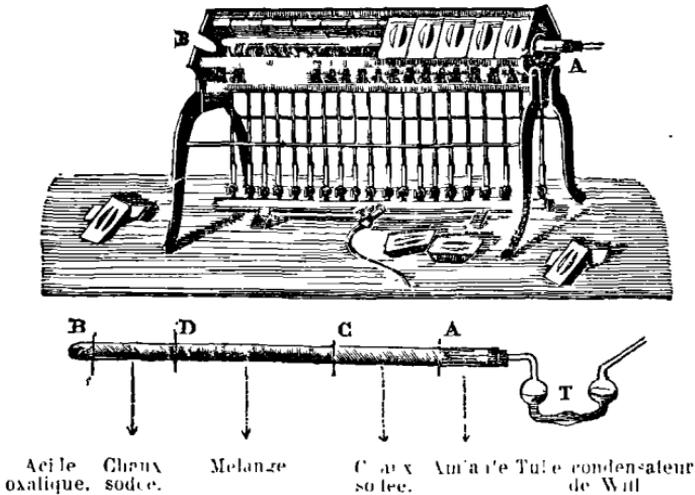


Fig. 20.

On choisit un tube de verre peu fusible AB, de 0^m,50 de longueur, et de 0,015 de diamètre intérieur (fig. 20) ; on le ferme à la lampe à l'une de ses extrémités, puis on y introduit 1 gramme d'acide oxalique environ, qu'on fait arriver au fond. (Nous verrons dans un instant l'utilité de cet acide). Par dessus, on met une colonne de 10 centimètres de chaux sodée, puis le mélange de la matière à analyser (de 0^{gr},20 à 1^{gr}, suivant sa richesse en azote) avec de la chaux sodée. Ce mélange doit être fait très-rapidement, afin d'éviter le dégagement de l'ammoniaque de la substance (si celle-ci renferme un sel ammoniacal) sous l'action de l'alcali fixe (1) ; il doit occuper dans le tube un espace tel qu'il arrive

1 Lorsque la matière à analyser contient un sel ammoniacal, il vaut beaucoup mieux faire le mélange dans le tube à combustion même, au moyen d'une tige de fer tournée en forme de tire-bouchon (à une spire), et terminée en pointe.

à peu près aux trois quarts de sa longueur. Le reste du tube est rempli avec de la chaux sodée jusqu'à 3 ou 4 centimètres de l'ouverture; ce vide est ensuite garni d'un tampon d'amiante pour empêcher la projection d'un peu d'alcali dans l'appareil qui fait suite au tube à combustion.

On ferme le tube avec un bon bouchon traversé en son milieu par la branche à angle droit d'un tube à boules T, d'une forme particulière (tube de Will), et qui contient la solution titrée d'acide sulfurique. [A défaut d'un tube semblable, on peut conduire l'ammoniaque simplement, au moyen d'un tube courbé à angle droit et légèrement effilé, dans une éprouvette contenant l'acide titré. Mais, dans ce cas, l'opération doit être menée de telle sorte que les gaz n'arrivent pas trop rapidement : un dégagement tumultueux aurait l'inconvénient de faire jaillir un peu de liquide hors de l'éprouvette.]

Après avoir entouré le tube à combustion d'une feuille de clinquant, excepté la partie où se trouve l'acide oxalique, on le frappe légèrement à plat sur une table, et on le couche dans la grille à analyses. On chauffe d'abord lentement et graduellement la partie antérieure du tube. Lorsque la chaux sodée contenue en AC est portée au rouge sombre, on applique la chaleur à l'endroit où se trouve le mélange, c'est-à-dire en CD, en allant toujours de la partie antérieure à la partie postérieure du tube. On décompose ainsi peu à peu la matière en portant successivement au rouge toute la portion du tube qui la renferme ainsi qu'une partie de la colonne de chaux so lée DB. La chaleur doit être réglée de manière à avoir un dégagement aussi régulier que possible. La rapidité dans cette opération est moins à redouter que la lenteur; s'il y avait, en effet, un moment d'interruption dans le dégagement des gaz, on s'exposerait à l'absorption du liquide dans l'intérieur du tube à analyse, tandis qu'avec une sortie même un peu précipitée des éléments gazeux de la combustion, on n'a pas à craindre de perdre de l'ammoniaque que l'acide sulfurique retient toujours d'une manière complète. Lorsqu'on fait l'analyse d'une substance très-riche en azote et peu carbonée, qui, par conséquent, ne peut fournir qu'une faible quantité de gaz non absorbables, il est bon de mêler à cette substance, 2 ou 3 décigrammes de sucre ou d'une ma-

tière non azotée, afin d'obtenir une proportion suffisante d'hydrogène ou d'hydrogène carboné, dont le dégagement s'oppose à l'absorption.

Quand la matière azotée est entièrement décomposée, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne se dégage plus rien ¹⁾, on chauffe le reste du tube. L'acide oxalique, par l'application de la chaleur, tend à se décomposer en $\text{CO} + \text{CO}_2$, mais l'oxyde de carbone en présence de l'hydrate de soude se change en acide carbonique qui est absorbé par l'alcali, et il se dégage de l'hydrogène fourni par l'eau de l'hydrate de soude; de sorte qu'en définitive le tube se trouve balayé par un courant d'hydrogène, qui entraîne les dernières portions d'ammoniaque dans la liqueur acide. L'emploi de l'acide oxalique présente un inconvénient, c'est qu'il dégage de l'eau, et il faut beaucoup de précautions pour éviter le foisonnement de la chaux et la rupture du verre. On remplace avantageusement l'acide oxalique par l'oxalate de chaux, comme l'a conseillé M. Bouis. On prépare ce sel en faisant bouillir de l'acide oxalique avec un lait de chaux en excès, on recueille le produit et on le sèche.

On peut aussi balayer le tube par un courant d'air, à l'aide d'un flacon aspirateur mis en communication avec l'appareil à boules.

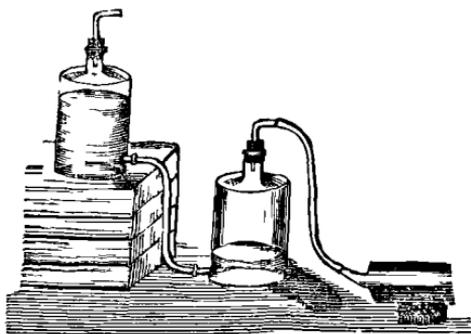


Fig. 21.

Pour chasser les gaz par un courant d'air, je me sers avec avantage de l'appareil ci-contre que la figure 21 suffit à faire comprendre. Dans ce cas, il faut employer un tube à combustion, dont l'extrémité fermée, au lieu d'être arrondie, est étirée

(1) La décomposition est complète lorsque le mélange, d'abord noir, est redevenu blanc. Mais la feuille de clinquant, qui entoure le tube, empêche d'observer ce phénomène.

en pointe très-forte et relevée sous un angle de 45 degrés. La combustion étant achevée, on engage dans le caoutchouc la pointe du tube, qu'on brise ensuite avec une pince, et le courant d'air s'établit aussitôt.

Lorsque le balayage est terminé, on enlève le tube à boules, on verse son contenu dans une capsule de porcelaine blanche; on lave le tube à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, en ayant soin de recueillir dans la capsule le produit de ces lavages, et on procède à la mesure de l'excès d'acide comme nous allons l'expliquer.

Disons d'abord comment on prépare la liqueur sulfurique titrée, telle que l'emploie M. Péligot :

On pèse : Acide sulfurique pur (SO_3, HO), 61gr,25

On y ajoute : Eau distillée, q. s. pour avoir 1 litre de solution.

Il faut avoir soin de ne mesurer le volume de ce mélange que lorsqu'il est descendu à la température ordinaire.

40^{cc} de cet acide étendu contiennent 0^{gr},6425 d'acide sulfurique monohydraté et ces 40^{cc} seraient, par conséquent, saturés par 0^{gr},2425 d'ammoniaque renfermant 0^{gr},475 d'azote.

On prend alors avec une pipette jaugée, 40^{cc} de cette liqueur acide, qu'on introduit dans le condensateur à boules, puis on lave la pipette avec de l'eau distillée qu'on ajoute dans le tube de Will; il faut que celui-ci contienne une quantité suffisante de liquide pour que les gaz qui doivent le traverser aient à vaincre une certaine pression.

D'autre part, on a fait d'avance une liqueur alcaline, en mettant une dissolution de sucre de canne en contact pendant quelques heures avec de la chaux éteinte, qui dissout beaucoup plus de chaux que l'eau pure. Le liquide filtré est une dissolution de saccharate de chaux, qu'on peut conserver en la maintenant à l'abri du contact de l'air.

On place dans une capsule, 40^{cc} de liqueur sulfurique, on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et, au moyen d'une burette graduée en 1/10 de cc., on y fait couler le saccharate de chaux, jusqu'à saturation. On note le volume employé (1).

(1) On étend d'eau le saccharate de chaux, de manière à employer environ 30 à 35^{cc} de cette dissolution pour saturer les 40^{cc} d'acide titré.

Maintenant, pour savoir la quantité d'ammoniaque produite par la décomposition d'une matière organique azotée, voici comment on opère : après avoir vidé, comme nous l'avons dit plus haut, le contenu du tube condensateur, dans une capsule de porcelaine, on ajoute au liquide quelques gouttes de tournesol, et l'on y verse avec une burette décimale la liqueur de saccharate de chaux, jusqu'à ce que le mélange vire au bleu. Il est évident que le volume employé doit être moindre que celui qui a été nécessaire pour saturer les 10^{cc} d'acide titré, puisqu'une portion de cet acide a été neutralisée par l'ammoniaque provenant de la combustion de la matière azotée. La différence, qui existe entre ces deux déterminations, fait connaître la quantité d'ammoniaque et, par suite, la proportion d'azote que contient la substance analysée.

Si, par exemple, 10^{cc} de liqueur sulfurique ont exigé 34^{cc},5 de dissolution de saccharate de chaux pour être neutralisés, et si cette même quantité de liqueur sulfurique ne demande plus après la combustion que 22^{cc},2 de saccharate de chaux, on en conclura que l'ammoniaque dégagée a neutralisé un volume de liqueur acide correspondant à 34^{cc},5 — 22^{cc},2 = 12^{cc},3 de saccharate de chaux. Or, 34^{cc},5 de saccharate de chaux représentent 0^{sr},175 d'azote (puisque 10^{cc} de liqueur sulfurique exigent pour être saturés 0^{sr},2125 d'ammoniaque AzH³ contenant 0,175 d'azote), 12^{cc},3 représentent donc :

$$\frac{12,3 \times 0,175}{34,5} = 0^{\text{sr}},0624 \text{ d'azote.}$$

La substance analysée contient 0^{sr},0624 d'azote, et si l'on a opéré sur 0^{sr},50, sa richesse en azote est égale à 12,48 0/0.

Si nous représentons par N le nombre de centimètres cubes de sucrate de chaux nécessaires pour saturer 10^{cc} de liqueur sulfurique titrée, par n le volume en centimètres cubes de sucrate de chaux, qu'on doit ajouter pour compléter la neutralisation de la liqueur sulfurique après l'opération, et par p le poids de la substance, le poids P de l'azote,

qu'elle renferme pour 100 parties en poids, sera donné par la formule suivante :

$$P = \frac{(N - n) 0,175}{N} \times \frac{100}{p}$$

Comme on n'est pas toujours sûr du degré de concentration de l'acide sulfurique qui a servi à préparer la liqueur titrée, il faut s'assurer au préalable de la véritable valeur de cet acide étendu, en en précipitant un volume connu à l'état de sulfate de baryte; c'est le meilleur moyen d'être fixé positivement sur sa teneur en acide SO^3 réel, et partant, sur la quantité correspondante d'ammoniaque et d'azote.

Connaissant ainsi la valeur réelle de l'acide sulfurique dont on dispose, on conçoit qu'on pourra employer, pour recevoir l'ammoniaque, telle quantité de cet acide qu'on voudra, et à tel degré de dilution qu'on désirera; il suffira d'en tenir compte dans les calculs. On devra, cependant, avoir soin qu'il y ait dans le volume mis en expérience (que ce soit 10^{cc} ou 50^{cc} ou 100^{cc}) une quantité de SO^3 suffisante et un peu au delà, pour absorber toute l'ammoniaque qui pourrait se dégager. Quand on fait un dosage d'azote, on connaît d'ailleurs à l'avance, le plus souvent, le poids maximum de ce gaz, que peut renfermer la matière à analyser. Il sera donc toujours facile de mettre dans l'appareil, qui doit condenser l'ammoniaque, une quantité convenable de liqueur acide.

Le saccharate de chaux peut être remplacé par une dissolution de potasse ou de soude. Quand on se sert de ces deux derniers produits, il est bon, pour simplifier les calculs, de faire les solutions (acide et alcaline), de telle sorte qu'elles se saturent à volume égal. Ainsi on préparera une liqueur sulfurique contenant, par litre, 1 équivalent d'acide sulfurique réel; on fera de même une solution de 1 équivalent de soude caustique dans 1 litre d'eau, et on s'assurera par l'expérience que les deux liqueurs se neutralisent exactement volume à volume.

Admettons que, 10^{cc} de liqueur sulfurique ainsi préparée, en sortant du condensateur après la combustion d'une matière azotée, n'exigent plus que 5^{cc} de liqueur alcaline pour

être saturés. Cela montre que 100 — 50, c'est-à-dire la moitié de l'acide a été neutralisée par l'ammoniaque provenant de la décomposition de la substance analysée. Mais les 10^{cc} de liqueur sulfurique seraient neutralisés par une quantité d'ammoniaque contenant 0^{sr},14 d'azote, on posera donc :

$$\frac{100}{50} = \frac{0,14}{x}, \text{ d'où } x = 0^{\text{sr}},07 \text{ d'azote.}$$

Et, si l'on a opéré sur 1 gramme de la substance, elle contient 7 % d'azote.

La quantité de matière sur laquelle on opère habituellement varie de 2 décigrammes à 1 gramme suivant sa richesse en azote.

Il ne faut pas oublier que le procédé, que nous venons de décrire, n'est pas applicable aux composés qui renferment tout ou partie de leur azote sous la forme d'acide azotique ou d'hypozotide ou d'un autre composé oxygéné de l'azote; car ces composés, chauffés en présence de la chaux sodée, ne laissent pas dégager la totalité de leur azote à l'état d'ammoniaque.

§ 3. Modifications apportées par M. Makris à la méthode précédente (1). — M. C. Makris reproche à la méthode de Will et Warrentrapp de donner des résultats trop faibles. Il cite les expériences de Strecker sur la guanidine, dans lesquelles ce chimiste obtenait par la méthode précitée, une proportion d'azote notablement plus petite que celle qu'il trouvait par la méthode de M. Dumas. Il rappelle que la même remarque fut faite ensuite par Ritthausen et Kreusler pour la leucine, et par d'autres chimistes encore (2). Cherchant

(1) *Annalen der Chemie*, 184, Band. (Analysé par M. Musculus dans la *Gazette médicale de Strasbourg*.) *Répertoire de Pharmacie*, tome V, nouvelle série n° 12, 1877.

(2) La méthode de M. Dumas fournit presque toujours un peu plus de gaz que n'en doit donner la substance soumise à l'analyse. Cet excès de gaz est tantôt du bioxyde d'azote, tantôt de l'hydrogène, quelquefois de l'azote provenant de l'air contenu ou rentré dans le tube, quand celui-ci n'a pas été exactement purgé d'air, ou quand le vide ne s'y conserve pas bien. (Pelouze et Fremy.)

quelles pouvaient être les causes d'erreur dans les analyses de Stecker, M. Makris a pensé qu'elles résidaient dans la dissociation et la combustion de l'ammoniaque, phénomènes qui ont lieu dans les conditions habituelles de l'opération.

« Priestley a déjà remarqué que l'ammoniaque se dissociait à une haute température. MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost ont confirmé le fait. M. Makris l'a vérifié également en se plaçant dans les conditions opératoires de la méthode de MM. Will et Warrentrapp, et il a trouvé qu'en faisant passer un courant de gaz ammoniac pur à travers un tube de 70 centimètres de long, rempli de chaux sodée et chauffé au rouge blanc, on recueillait un gaz renfermant jusqu'à 69,6 pour 100 d'hydrogène.

« M. Makris a pensé que l'on pourrait éviter ces deux causes d'erreur (dissociation et combustion de l'ammoniaque) en prenant pour principe :

« 1° De ne chauffer le tube à combustion que jusqu'au rouge sombre;

« 2° En diluant le gaz ammoniac qui se produit par d'autres gaz qui n'ont pas d'action sur lui;

« 3° En balayant finalement le tube à l'aide de ces mêmes gaz au lieu de prendre de l'air.

« L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

« On prend un tube à combustion de 60 centimètres de long, fermé par un bout; on y introduit d'abord 3 décigrammes de sucre pur, qu'on mêle par agitation avec environ vingt fois son poids de chaux sodée en poudre.

« Là-dessus on met une couche de chaux sodée en grains de 12 centimètres, puis de nouveau de la chaux sodée en poudre sur une longueur de 3 centimètres.

« Après cela on introduit la substance à analyser mêlée de sucre et de poudre de chaux sodée, et enfin le tube est rempli, comme à l'ordinaire, de chaux sodée granulée que l'on maintient en place par un bouchon d'amiante.

« Le tube, ainsi préparé, est mis en communication avec un tube de Will rempli d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique titré, si l'on opère d'après la méthode de M. Péligot.

« On chauffe d'abord toute la colonne antérieure de chaux sodée granulée jusqu'au rouge sombre, puis la couche de chaux sodée qui se trouve entre la substance et le mélange de sucre et de chaux, et enfin la substance, mais celle-ci avec précaution, de façon à ce que le dégagement de gaz soit lent et régulier.

« Quand le dégagement a cessé, on chauffe le sucre du fond pour balayer l'ammoniaque qui reste dans le tube.

« Trois décigrammes de sucre suffisent pour produire un courant régulier de gaz pendant 45 minutes, temps nécessaire pour enlever les dernières traces d'ammoniaque.

« Les corps analysés par M. Makris sont ceux qui ont présenté le plus d'écart dans les résultats obtenus par les deux méthodes Will et Warrentrapp ancienne et Dumas.

« Ce sont le carbonate et le chloro-platinaté de guanidine et la caséine.

« Voici les chiffres trouvés :

CARBONATE DE GUANIDINE				
Azote pour 100				
calculé	trouvé			moyenne
	I	II	III	
46,6	46,2	46,1	46,3	46,2
CHLOROPLATINATE DE GUANIDINE				
Azote pour 100				
calculé	trouvé		moyenne	
	I	II		
15,8	15,93	15,89		15,91
CASÉINE				
trouvé par la méthode de M. Dumas.	trouvé par la méthode Will et Warrentrapp modifiée.			
			I	II
15,5			15,4	15,6

« Ces chiffres, comme on le voit, sont très satisfaisants, et les chimistes pourront continuer en toute sécurité à se servir de la méthode de Will et Warrentrapp ainsi modifiée pour l'analyse de toutes les substances azotées, dans lesquelles l'azote ne se trouve pas à l'état d'acide azotique ou de composé nitreux. »

CHAPITRE XXX

SACCHARIMÉTRIE

Nous ne pouvons pas ici nous étendre longuement sur l'analyse industrielle des sucres et des matières sucrées. Nous nous bornerons à donner le dosage du glucose et le titrage d'un sucre commercial par la méthode volumétrique. Mais, dans les deux chapitres qui suivront celui-ci, nous consacrerons de plus amples développements aux opérations que le pharmacien est appelé à exécuter le plus fréquemment : la recherche et le dosage du sucre dans les urines.

Parmi les différents sucres qu'on rencontre dans la nature, les uns, comme le *glucose* et ses isomères (*lévulose*, *galactose*, etc.) jouissent de la propriété de réduire le tartrate de cuivre et de potasse, tandis que d'autres, le *mélitose*, le *mélezitose*, le *mycose* ou *tréhalose*, etc., qui ont pour chef de file le sucre de canne ou *saccharose*, n'ont aucune action sur le réactif cupropotassique. De là, cette distinction des sucres en *glucoses* ou *réducteurs* et en *saccharoses* ou sucres *non réducteurs*. Cependant le lactose ou sucre de lait, qui appartient au groupe des saccharoses, jouit du pouvoir réducteur, mais il faut 10 parties de ce sucre pour réduire le poids du réactif décomposé par 7 parties de glucose. D'un autre côté, l'*inosine* ou *inosite*, quoique faisant partie des glucoses, n'exerce aucune action sur le tartrate cupro-potassique. Quant aux sucres, dont la *mannite* est le principal représentant, leur action réductrice sur la liqueur cuivrique est nulle.

Le sucre de canne chauffé avec un acide minéral étendu se transforme en *sucre interverti* (mélange à poids égaux de glucose et de lévulose), et il possède alors la propriété de réduire la solution alcalino-cuivrique (1).

(1) La transformation est plus lente avec les acides végétaux. Cependant l'acide oxalique agit assez rapidement, mais l'acide acétique agit à peine ou n'agit pas du tout.

§ 1. **Dosage du glucose.** — L'oxyde de cuivre n'est soluble dans les alcalis, potasse et soude, qu'en présence d'un acide organique fixe comme l'acide tartrique ou l'acide citrique. Lorsqu'on chauffe une telle dissolution qui est d'un beau bleu avec un sucre réducteur, elle se trouble et devient verdâtre, puis, en continuant l'action de la chaleur, le précipité qui est en suspension dans la liqueur passe au jaune, et enfin au rouge vif : c'est du protoxyde de cuivre qui se dépose facilement.

Trommer a d'abord utilisé cette réaction pour déceler le glucose ; Barreswil l'appliqua plus tard à l'analyse des sucres.

On prépare la liqueur d'épreuve d'après la formule suivante :

Liqueur de Barreswil.

Crème de tartre pulvérisée	50gr
Carbonate de soude.	40gr
Sulfate de cuivre cristallisé et pulvérisé.	30gr
Potasse caustique.	40gr
Eau distillée, q. s. pour avoir 1 litre de liqueur.	

On dissout d'abord à chaud la crème de tartre et le carbonate de soude dans 350^{cc} d'eau distillée. Quand l'effervescence a cessé et que tout est dissous, on ajoute le sulfate de cuivre et l'on fait bouillir de nouveau ; on laisse refroidir le mélange ; on y verse la potasse dissoute dans 250^{cc} d'eau distillée ; on porte encore à l'ébullition, et enfin, après le refroidissement, on complète avec de l'eau distillée le volume de 1 litre. On obtient ainsi une liqueur transparente d'un bleu très-intense, qu'il faut avoir soin de conserver dans des flacons recouverts de papier noir et placés dans un endroit obscur ; car elle s'altère peu à peu sous l'influence de la lumière.

La liqueur saccharimétrique étant préparée, il faut maintenant en fixer le titre. Pour cela, on fait fondre 1^{gr} de sucre candi pur et sec dans 50^{cc} d'eau distillée à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. On chauffe sans faire bouillir (68° suffisent) pendant dix minutes environ ; cette opération a pour but de transformer

le saccharose en glucose et lévulose réducteurs. Il faut avoir soin de ne pas chauffer trop longtemps et surtout à l'ébullition : il arriverait, dans ce cas, que l'acide minéral transformerait le sucre en acides bruns, au moins partiellement, et alors il faudrait recommencer. Pour éviter cet inconvénient, on peut remplacer les acides chlorhydrique et sulfurique par l'acide oxalique, comme l'a proposé Brunner. Le saccharose étant interverti, on ajoute de l'eau distillée en quantité suffisante pour que la dissolution occupe le volume de 100^{cc} et on en remplit une burette graduée en 1/10 de c. c.

D'autre part, on prend avec une pipette 20^{cc} de liqueur de Barreswil, qu'on introduit dans un petit ballon (l'opération se fait très bien également dans une capsule de porcelaine), on y ajoute 10 ou 12^{cc} d'une solution concentrée de potasse caustique et un peu d'eau distillée, puis on porte le mélange à l'ébullition (1). Alors on verse, goutte à goutte, la dissolution de sucre contenue dans la burette ; la liqueur cupropotassique se trouble immédiatement par la formation d'un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui, par l'ébullition, devient rouge en se déshydratant et se dépose plus facilement au fond du ballon. On continue à verser peu à peu la dissolution de sucre, tant que la liqueur de Barreswil conserve une teinte bleue. Si c'est dans une capsule que l'on opère, pour peu qu'il reste encore du cuivre en dissolution, on observe, sur les bords de la capsule, une teinte bleuâtre que le fond blanc fait ressortir. Dans un ballon, il est plus difficile de se rendre compte du point où en est l'opération ; il faut, de temps en temps, enlever le ballon du feu. Laisser déposer le précipité et placer le ballon entre l'œil et la lumière pour observer le liquide. On cesse de verser la dissolution sucrée au moment où la liqueur de Barreswil paraît décolorée. Il faut une certaine habitude pour saisir exactement le terme de l'opération. Mais on y arrive aisément en faisant un essai à la touche : on dispose sur une soucoupe de porcelaine bien blanche quelques gouttes d'une solution de ferro-cyanure de potassium additionnée d'un

(1) Il faut éviter de chauffer les parois du ballon ou de la capsule, qui ne sont pas mouillées par le liquide ; on remplit ce but en faisant reposer le vase sur un disque métallique, percé d'un trou de grandeur convenable.

peu d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique (cet acide est ajouté dans le but de neutraliser l'alcali de la liqueur cupro-potassique), puis, à l'aide d'une baguette de verre, on prend de temps en temps une goutte de la liqueur cuivrique (ayant préalablement déposé), qu'on porte sur l'une des gouttes de la soucoupe ; il se produira une coloration brun-grenat de ferro-cyanure de cuivre, tant que la liqueur de Barreswil ne sera pas complètement décomposée. Au lieu de prendre une goutte avec l'agitateur qui peut emporter de l'oxyde de cuivre, si celui-ci n'est pas parfaitement déposé, il est préférable de filtrer quelques gouttes de la liqueur, qu'on laisse tomber sur le prussiate jaune de potasse. En prenant cette précaution, qui a bien son importance, on pourra saisir très-exactement la fin de l'opération. Quand le ferro-cyanure ne sera plus coloré par une goutte de la liqueur, on sera certain que la décomposition est complète (1).

On note le nombre de divisions de dissolution sucrée qu'il a fallu employer, on fait deux ou trois essais successifs et on prend la moyenne des nombres obtenus. On peut alors connaître la quantité de glucose nécessaire pour décomposer 20^{cc} de liqueur de Barreswil. En effet, les équivalents du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$ et du sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ étant 180 pour le premier et 171 pour le second, on aura la quantité de glucose contenue dans les 100^{cc} de dissolution sucrée par la proportion :

$$\frac{171}{180} = \frac{1}{x}, \text{ d'où } x = \frac{180}{171} = 1^{\text{sr}}, 052.$$

Si, maintenant, il a fallu dépenser 9^{cc},5 de la dissolution sucrée pour décomposer 20^{cc} de liqueur de Barreswil, la quantité de glucose qui correspond à ce volume (20^{cc}) de liqueur cuivrique est égale à

$$\frac{1,052 \times 9,5}{100} = 0^{\text{sr}}, 10.$$

1 L'opération une fois commencée doit être achevée le plus rapidement possible, car une partie de l'oxyde de cuivre pourrait se réoxyder, rentrer en dissolution et fausser les résultats.

Ainsi le titre de la liqueur de Barreswil se trouve établi comme il suit :

20^{cc} liqueur de Barreswil correspondent à 0^{gr},10 de glucose.

Partant de là, si l'on veut rechercher la proportion de glucose que renferme un sucre donné, on dissout 1^{gr} de celui-ci dans de l'eau distillée et on fait le volume de 100^{cc}. On place dans une capsule 20^{cc} de liqueur de Barreswil qu'on additionne de 10 à 12^{cc} de solution de potasse caustique et d'un peu d'eau distillée, on fait bouillir, et, dans le liquide bouillant, on verse peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, la dissolution sucrée, jusqu'à ce qu'on obtienne une décoloration complète. Supposons qu'on dépense ainsi 65^{cc} : il est clair que ce volume de dissolution sucrée renferme 0^{gr},10 de glucose, et les 100^{cc} = 1^{gr} de sucre contiennent :

$$\frac{0,10 \times 100}{65} = 0^{\text{gr}},1538.$$

Le sucre analysé renferme donc 15^{gr},38 %, de glucose.

§ 2. **Titrage d'un sucre commercial.** — On peut, à l'aide du procédé que nous venons d'exposer, faire l'analyse du sucre de canne mélangé ou non de glucose. Voici, dans ce cas, comment on opère :

On prend 1^{gr} du sucre à examiner, on le dissout dans 100^{cc} d'eau distillée, et on fait agir cette dissolution sur 20^{cc} du réactif cupro-potassique de Barreswil en prenant toutes les précautions que nous avons indiquées pour le titrage de cette liqueur. Cette première opération fait connaître la quantité de glucose contenue dans le sucre. On prend de nouveau 1^{gr} du sucre qu'on intervertit au moyen d'un acide, on fait comme précédemment le volume de 100^{cc} de dissolution, et on procède à l'essai avec la liqueur de Barreswil. On obtient, par cette seconde opération, un chiffre plus élevé que par la première, attendu que la nouvelle dissolution possède un pouvoir réducteur représenté par celui du glucose contenu dans le sucre, augmenté de celui qui est dû au sucre interverti formé par l'action de l'acide sur le

saccharose. Par conséquent, si du nombre obtenu par ce second dosage, on retranche celui qu'a fourni la première opération, on aura le poids du sucre réducteur produit par l'inversion.

Prenons un exemple, et admettons que la liqueur de Barreswil ait exactement le même titre que précédemment : 20^{cc} de cette liqueur correspondant à 0^{gr},10 de glucose.

Dans le premier essai, il a fallu 34^{cc},8 de dissolution sucrée (1^{er} de sucre dans 100^{cc} d'eau) pour réduire 20^{cc} du réactif de Barreswil. Cela indique que le sucre contient une quantité de glucose égale à

$$\frac{0,10 \times 100}{34,8} = 0^{\text{gr}},287.$$

Dans le deuxième essai (1^{er} de sucre dissous dans l'eau et chauffé avec un acide - volume de la dissolution = 100^{cc}), les 20^{cc} de liqueur de Barreswil ont exigé 9^{cc},8 de dissolution sucrée. On en conclut que la quantité totale de glucose (celle fournie par l'interversion du sucre et celle qui existait dans ce sucre avant l'action d'un acide), est égale à

$$\frac{0,10 \times 100}{9,8} = 1^{\text{gr}},020.$$

Il en résulte que le poids du gluco-lévulose (sucre interverti) produit par l'inversion du sucre cristallisable est égal à 1^{gr},020 — 0^{gr},287 = 0^{gr},733. Mais nous savons que 1^{gr},052 de sucre interverti correspondent à 1^{er} de sucre de canne ou saccharose, 0^{gr},733 correspondent donc à

$$\frac{0,733}{1,052} = 0^{\text{gr}},697 \text{ de saccharose.}$$

Par conséquent, le sucre analysé contient 69,70 % de saccharose et 28,70 % de glucose, ce qui fait en tout 98,40 % de sucre tant saccharose que glucose. Le reste 1,60 % représente l'eau et les substances étrangères, sels minéraux, etc.

La liqueur de Barreswil étant susceptible de s'altérer assez facilement, on a donné une foule de formules d'autres

liqueurs destinées à la remplacer. Il serait trop long et sans profit de les énumérer toutes. Nous nous contenterons de faire connaître celle de Fehling, qui est l'une des plus employées et des meilleures. Fehling a reconnu que 1 équivalent de glucose — 180, réduisait 10 équivalents de sulfate de cuivre = 1247,5, et se basant sur ce fait, il a composé une liqueur saccharimétrique contenant, par litre, 34^{gr},65 de sulfate de cuivre, quantité qui est exactement décomposée par 5 grammes de glucose; car on a :

$$\frac{1247,5}{180} = \frac{34,65}{5}$$

de sorte que 20^{cc} de cette liqueur sont réduits par 0^{gr},40 de glucose pur. On la prépare de la manière suivante :

Liquueur de Fehling.

Sulfate de cuivre cristallisé et pur	34 ^{gr} ,65
Tartrate de potasse et de soude (sel de Seignette)	173 ^{gr} ,00
Lessive de soude caustique (densité = 1,12)	500 ^{gr} ,00
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur.	

On dissout le sulfate de cuivre dans 200^{cc} d'eau distillée; d'autre part, on fait dissoudre le sel de Seignette dans la lessive de soude caustique, on mélange les deux solutions, puis on ajoute assez d'eau distillée pour faire le volume de 1 litre. Le liquide d'un beau bleu, qu'on obtient ainsi, se conserve longtemps sans s'altérer, si on a la précaution de le soustraire à l'action de la lumière et de le tenir au frais. En employant des produits parfaitement purs pour la préparation de cette liqueur, elle se trouvera titrée de telle sorte que chaque centimètre cube sera réduit par 5 milligrammes de glucose. Toutefois, avant de la faire servir à un essai, il sera indispensable de s'assurer de l'exactitude de son titre (4).

(1) M. Læwe a recommandé, comme étant d'une bonne conservation, une liqueur saccharimétrique, dans laquelle il remplace l'acide tartrique par la glycérine, qui a la propriété d'empêcher la précipitation du bioxyde

§ 3. **Autres applications de la méthode de Barreswill.** —

La méthode saccharimétrique de Barreswill s'applique, sans y rien changer, au dosage du sucre que renferment les fruits ou les autres parties des plantes. Elle sert souvent à évaluer la quantité de sucre contenue dans le moût de raisins, dans le jus de l'orange, de la figue, de la canne à sucre, des betteraves, enfin dans le vin, dans la bière, dans l'urine des diabétiques, etc. En général, on élimine, en les précipitant par le sous-acétate de plomb, les substances étrangères que renferment ces liquides et qui pourraient exercer une action réductrice sur la liqueur cupro-potassique. Nous indiquerons plus loin (dosage du sucre de diabète) les précautions qu'il faut prendre dans un pareil dosage. Pour les suc végétaux, fortement colorés, on peut les clarifier en les chauffant presque à l'ébullition (1) et y versant quelques gouttes de lait de chaux, qui déterminent ordinairement la formation d'un précipité composé d'albumine, de matière colorante et de sels calcaires. On ajoute ensuite du charbon animal et on filtre.

Lorsque le jus à analyser ne renferme que du saccharose, comme principe sucré, il faut intervertir celui-ci avant de le faire réagir sur la solution cuivrique. A cet effet, on chauffe le suc clarifié, comme il vient d'être dit, avec quelques gouttes d'acide sulfurique ou avec de l'acide oxalique (voir page 265). Si le suc contenait à la fois du glucose et du sucre cristallisable, on ferait deux essais successifs, le premier avec une partie de la liqueur sucrée telle qu'elle

de cuivre. On prépare cette liqueur en dissolvant 16 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dans 64 gr. d'eau, et l'on ajoute peu à peu 112 gr. de lessive de soude. Il se forme un précipité bleu d'hydrate de bioxyde de cuivre qu'on redissout en ajoutant 6 à 8 grammes de glycérine pure. On obtient ainsi une liqueur d'un bleu céleste, qui ne doit se troubler ni par l'ébullition, ni par l'addition des 2/3 de son volume d'eau.

M. Pasteur a indiqué la formule suivante :

On fait dissoudre séparément :

Soude caustique.....	130 gr.
Acide tartrique.....	105 gr.
Potasse caustique.....	80 gr.
Sulfate de cuivre.....	40 gr.

On mélange et on complète le volume de 1 litre.

(1) Si l'on faisait bouillir, le glucose serait décomposé en présence de la chaux.

est (après clarification), le second avec une autre partie du suc dont le saccharose aurait été interverti. Dans les calculs, on se rappellera que 100 parties de glucose correspondent à 95 parties de sucre de canne.

, Dans la recherche et le dosage du sucre, par la méthode de Barreswil, il est important de savoir qu'indépendamment des glucoses, il existe un assez grand nombre de corps capables de réduire le tartrate cupro-potassique; tels sont : les sulfites, hyposulfites, arsénites, etc.; l'aldéhyde, le chloral, le chloroforme, la salicine, l'acide urique, etc.

§ 4. **Procédé saccharimétrique de M. Perrot.** — M. Perrot a appliqué au dosage du sucre le procédé imaginé par Bui-gnet pour le dosage de l'acide cyanhydrique par les sels de cuivre (page 60). Voici la marche à suivre, indiquée par l'auteur.

On prépare la liqueur normale suivante :

Sulfate de cuivre pur..... 39gr,275
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur.

Chaque centimètre cube de cette solution contient 0^{gr},01 de cuivre.

D'autre part, on dissout 25 grammes de cyanure de potassium dans q. s. d'eau distillée pour donner 1000^{cc}. On introduit 10^{cc} de cette solution dans un ballon, on ajoute 20^{cc} d'ammoniaque, et on chauffe le tout à une température de 60 à 70°. A l'aide d'une burette divisée en 1/10 de cent. cubes, on verse, goutte à goutte, la solution cuivrique dans le ballon, jusqu'à coloration bleue persistante. On lit sur la burette le volume employé, ce qui fait connaître la quantité de cuivre qui a été nécessaire pour produire la réaction.

Si l'on veut essayer un sucre, on en prend un poids déterminé, on lui fait subir l'inversion en le chauffant à 70 ou 80° avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. On ajoute la solution ainsi obtenue à un excès de liqueur de Fehling; on fait la réduction au bain-marie. Le précipité d'oxydure de cuivre est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chaude. Il est ensuite dissous, sur le filtre même, dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, et auquel on ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse. La dissolution est étendue

d'eau pour en faire un volume de 100 ou 150^{cc} ; on l'introduit dans une burette décime, puis on la verse peu à peu dans 10^{cc} de cyanure de potassium mélangés avec 20^{cc} d'ammoniaque, comme ci-dessus ; on cesse de verser au moment où la coloration bleue persistante apparaît dans la liqueur. Le volume dépensé correspond à la quantité de cuivre employée dans la première opération. Il est facile, par conséquent, d'en déduire le poids du métal contenu dans le volume total de la solution provenant de l'oxydure de cuivre. On peut alors calculer la quantité de sucre qui existait dans la solution, sachant que 5^{gr},000 de sucre cristallisable, ou bien 5^{gr},263 de glucose équivalent à 9^{gr},298 de cuivre.

CHAPITRE XXXI

URINES DIABÉTIQUES

§ 1. **Caractères.** — Dans la maladie qu'on nomme *glycosurie* ou *diabète sucré*, *diabetes mellitus*, l'urine n'offre quelquefois rien de particulier, quant à l'aspect ; le plus généralement cependant, elle est d'un jaune paille-pâle, ce qui tient sans doute à ce que les malades atteints de cette affection, sont en même temps polyuriques. Quand l'urine contient une certaine quantité de sucre, elle laisse, en s'évaporant sur une étoffe de laine noire, une tache blanche, épaisse, sirupeuse, qui prend quelquefois un aspect farineux. Quelques gouttes d'urine diabétique, évaporées avec précaution sur une feuille de papier blanc non collé, laissent une tache analogue à celle qu'y produit un corps gras. Fraîchement émise, elle est neutre ou alcaline, mais elle devient promptement acide, à cause de la transformation de la glycose en acide lactique. Aussi est-il nécessaire, surtout en été, de ne pas différer l'essai d'une urine diabétique ; car, si la quantité de sucre était faible, on courrait le risque de ne rien trouver. Inutile de dire que l'urine des diabétiques a une saveur sucrée d'autant plus prononcée que la proportion

de sucre est plus considérable. La densité est généralement plus élevée que celle de l'urine normale, qui est de 1020; mais ce caractère est loin d'être constant : ainsi on a observé des urines d'une densité de 1037, qui ne contenaient pas de sucre, et par contre, on en a trouvé dans des urines d'une densité de 1006. L'urine des diabétiques peut s'élever à une densité de 1050 à 1070; une urine dont la densité dépasse 1025 peut être soupçonnée diabétique. Mais, en aucun cas, l'observation densimétrique ne peut dispenser de l'essai chimique ou de l'essai optique, si l'on veut être assuré de la présence du sucre dans l'urine.

§ 2. **Nature du sucre des urines diabétiques.** — Le sucre de diabète est identique au glucose, c'est-à-dire au sucre produit par l'action de l'acide sulfurique étendu d'eau ou de la diastase sur l'amidon. Sa composition chimique est donc représentée par $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$, not. atom. $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. Le miel contient une grande quantité de cette sorte de sucre; l'enduit blanchâtre qui recouvre les figues et les pruneaux est également de la même nature. Le glucose cristallise confusément en prenant un aspect granuleux que l'on a comparé à celui du chou-fleur. Quand il est pur, il est blanc, opaque et d'une saveur moins sucrée que celle du sucre de canne. Il se dissout dans 1 partie 1/3 d'eau froide, dans 9,7 parties d'alcool froid d'une densité de 0,88 et dans 0,73 parties de cet alcool bouillant; il est insoluble dans l'éther. Il fond entre 70° et 80° et, à 100°, il perd son eau de cristallisation. A 170°, il perd 2 éq. d'eau et se convertit en *glucosane* $C^{12}H^{10}O^{10}$. Au dessus de cette température, il se transforme en caramel, en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, etc. Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière. Les alcalis l'oxydent facilement; l'action, lente à froid, est instantanée à l'ébullition; il se forme de l'acide glucosique et de l'acide mélassique, qui colorent en brun la liqueur. Les sels de cuivre, de bismuth, de mercure, etc., sont réduits par le glucose, surtout en présence des alcalis. Le glucose fermente immédiatement quand on le met au contact de la levûre de bière; il y a production d'alcool et dégagement d'acide carbonique, et il se fait en même temps un peu de

glycérine et d'acide succinique. Il peut aussi éprouver les fermentations lactique, butyrique et visqueuse.

Chez les malades atteints de diabète, le sucre apparaît dans presque toutes les sécrétions (salive, sueur); l'urine peut en renfermer jusqu'à 420^{gr} par litre.

§ 3. Recherche du glucose dans l'urine. — On a proposé beaucoup de moyens pour constater la présence du sucre dans l'urine; nous allons énumérer les principaux :

a. *Par la densité.* — L'emploi de l'*uromètre* (densimètre donnant les densités de 1000 à 1050 à + 15°) est aujourd'hui à peu près complètement abandonné. M. Bouchardat, qui a préconisé ce mode de recherche du sucre, en avait même fait un *procédé dosimétrique d'une grande simplicité, mais dont l'exactitude laissait malheureusement beaucoup à désirer.* La connaissance de la densité d'une urine n'a qu'une valeur secondaire pour la recherche du sucre; elle ne peut en aucun cas dispenser d'avoir recours aux moyens d'investigation plus sûrs que la chimie et la physique mettent à notre disposition.

b. *Par les alcalis caustiques.* — Les alcalis caustiques, potasse et soude, chauffés avec du glucose, transforment ce sucre en acides glucosique et mélassique (acides bruns) qui brunissent d'autant plus la liqueur, que la quantité de glucose est plus considérable. Cette propriété a été appliquée avec un certain succès à la recherche du glucose dans une urine. La potasse et la soude ayant l'inconvénient de colorer certaines urines normales à l'ébullition, il est préférable d'employer la chaux, comme le conseille M. Bouchardat. A cet effet, on prend 4^{gr} de chaux vive qu'on éteint avec de l'eau, et qu'on fait bouillir dans un matras avec 50^{gr} d'urine. Si cette urine contient au moins 5^{gr} de glucose par litre, la couleur caramel se manifeste.

c. *Par la réduction de l'oxyde de bismuth à l'état métallique.* — Le glucose réduit très-prompement, à chaud, l'oxyde de bismuth en présence des alcalis. Voici comment il faut opérer :

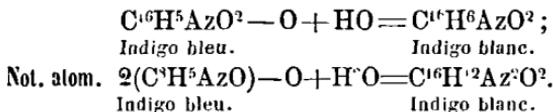
On met dans un tube à essai, une petite pincée, environ 0^{gr},10 de s. azotate de bismuth, 10^{cc} d'urine et 15 à 20 gouttes d'une solution concentrée de potasse ou de soude causti-

que; on agite pour mélanger le tout et on porte à l'ébullition. S'il y a du sucre dans l'urine, l'oxyde de bismuth précipité par l'alcali se réduira à l'état métallique sous forme d'une poudre noire. On n'observera aucune réduction en l'absence du sucre.

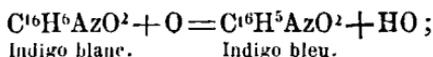
Lorsque l'urine est très-riche en sucre, la quantité de s. azotate de bismuth ajoutée étant insuffisante, l'alcali agit sur le sucre non détruit et le colore en jaune ou en brun plus ou moins foncé, de sorte qu'après le refroidissement du tube, le précipité noir quelquefois miroitant de bismuth métallique baigne dans un liquide jaunâtre ou brunâtre.

On peut remplacer l'alcali caustique par le carbonate de potasse ou de soude en solution concentrée; mais alors la réduction est beaucoup plus lente. Dans tous les cas, il faut s'assurer que l'alcali ou le carbonate alcalin ne contient pas de sulfure; on serait averti, d'ailleurs, de la présence de ce sel par la production immédiate et à froid d'un précipité noir de sulfure de bismuth. Quand on a affaire à une urine albumineuse, on doit d'abord séparer l'albumine avant de rechercher le sucre par ce procédé: les matières albuminoïdes contenant du soufre au nombre de leurs éléments, il arriverait que ce corps, entrant en dissolution à la faveur de l'alcali, donnerait un précipité noir de sulfure de bismuth, qui ferait conclure à la présence du glucose, lors même que l'urine n'en contiendrait pas.

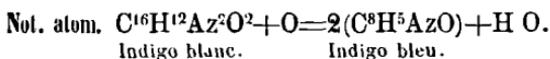
d. *Par le carmin d'indigo.* — Si l'on chauffe une dissolution de glucose ou une urine diabétique avec une solution de carmin d'indigo en présence du carbonate de soude, le mélange d'abord bleu vire peu à peu au vert, au rouge, puis enfin au jaune, et par le refroidissement au contact de l'air, le liquide reprend la couleur bleue. Le phénomène de décoloration est dû à l'oxydation du glucose aux dépens de l'oxygène de l'indigo bleu qui passe à l'état d'indigo blanc:



Mais cet indigo blanc absorbe de l'oxygène au contact de l'air et redevient indigo bleu.



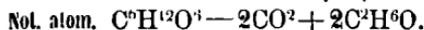
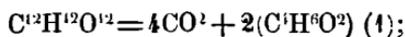
Indigo blanc. Indigo bleu.



Indigo blanc. Indigo bleu.

Dans cet essai il ne faut pas remplacer le carbonate alcalin par un alcali caustique qui seul décolorerait l'indigo.

e. *Par la fermentation.* — Sous l'influence des ferments, ou en présence des substances qui, par leur altération, peuvent en provoquer le développement (matières albuminoïdes et matières azotées animales), le glucose subit d'abord le phénomène de la fermentation alcoolique :



La présence d'une petite quantité d'acide dans la liqueur facilite cette fermentation. Dans certaines circonstances il se produit de l'acide lactique, et si l'action du ferment continue, il se forme de l'acide butyrique et de l'acide acétique. Dans l'urine diabétique chargée de sucre, la fermentation peut se déclarer par une simple élévation de température sous l'action des matières organiques que renferme ce liquide, notamment l'albumine. Toutefois, on facilite beaucoup le phénomène par l'addition d'un peu de levûre de bière. Il se développe bientôt une odeur manifeste de vin ou de bière, mais cette odeur est difficile à percevoir, lorsque la quantité de sucre contenue dans l'urine est très-faible. On peut, dans ce cas, recueillir le gaz acide carbonique dont il est facile de constater les propriétés. Ce procédé de recherche est peu pratique, et partant, peu usité.

f. *Par l'acide sulfurique.* — Runge a indiqué le moyen suivant : on évapore jusqu'à siccité, au bain-marie, un peu de l'urine à essayer, on arrose le résidu avec de l'acide sulfurique étendu de 5 à 6 fois son poids d'eau, et on chauffe doucement; le mélange ne tarde pas à noircir, lors même que l'urine ne contiendrait qu'une faible proportion de

(1) Nous avons déjà dit que la réaction n'est pas aussi simple que l'indique cette équation, et qu'il se produit toujours en même temps un peu de glycérine et d'acide succinique.

glucose. (Les produits bruns ou noirs qui prennent naissance dans cette réaction ont reçu les noms d'ulmine, de sacchulmine, d'acide ulmique, d'acide humique, sacchulmique, etc.)

g. *Par le bichlorure d'étain.* — Ce procédé est dû à M. Maumené : On trempe des bandelettes de mérinos blanc dans une solution de bichlorure d'étain du commerce (bichlorure d'étain, 1 partie ; eau distillée, 2 parties). Après un séjour suffisamment prolongé pour que l'étoffe soit bien imprégnée de bichlorure d'étain, on retire les bandelettes et on les fait sécher à l'étuve. Pour rechercher le glucose à l'aide de ce tissu-réactif, on y dépose une goutte d'urine et on le place au-dessus d'un charbon ardent ; on observe bientôt une tache brune très-visible sur la partie qui a été mouillée, si l'on a affaire à une urine diabétique.

h. *Par l'acide picrique.* — Les solutions de glucose et les urines diabétiques en présence des alcalis, réduisent l'acide picrique à l'état d'acide picramique qui, en se combinant avec l'alcali, forme un picramate d'une belle couleur rouge. On introduit dans un tube à essai 6 à 8^{cc} d'urine, quelques cristaux d'acide picrique et un peu d'une dissolution concentrée de carbonate de soude ; on chauffe jusqu'à l'ébullition et la coloration rouge apparaît s'il y a du glucose dans l'urine.

i. *Par la liqueur de Fehling.* — C'est à l'emploi de ce réactif qu'on a recours le plus fréquemment. Nous avons déjà vu que, sous l'action du glucose et de la chaleur, le tartrate cupro-potassique est rapidement réduit à l'état de protoxyde de cuivre rouge. Mais, quand il s'agit de rechercher le sucre dans une urine, il y a quelques précautions à prendre pour la réussite de l'opération. La première condition à remplir, c'est d'avoir une urine parfaitement limpide, ce qu'on obtient par le repos et la décantation, ou mieux, par la filtration. On introduit dans un tube fermé par un bout quelques grammes de liqueur de Fehling, qu'on chauffe sur une lampe à alcool ; le liquide maintenu en ébullition pendant une ou deux minutes ne devra pas se troubler, s'il a été bien préparé. On fait alors glisser, le long des parois du tube incliné, quelques gouttes de l'urine à essayer. Dans le cas de la présence du sucre, on observe bientôt, au contact des deux liquides, une zone verdâtre (résultant du mélange du bleu de la liqueur avec l'oxyde cuivreux jaune), qui ne tarde pas à passer au jaune, puis au

rouge, surtout en chauffant avec précaution la partie supérieure du liquide. L'opacité et la couleur jaune orangé du protoxyde de cuivre tranchent ainsi d'une façon très-nette sur la liqueur bleue sous-jacente, qui a conservé sa transparence. Si l'urine est très-peu sucrée, on en ajoute un peu plus, mais toujours avec précaution, en la faisant couler le long des parois du tube pour qu'elle reste à la partie supérieure du liquide. On chauffe de nouveau en cet endroit pendant quelques secondes : il se forme une nouvelle quantité d'oxydure de cuivre, dont la couche rougeâtre mieux accentuée contraste plus vivement encore avec le liquide bleu inférieur. On n'a d'ailleurs jamais besoin d'ajouter un volume d'urine égal à celui de la liqueur de Fehling.

Habituellement on se contente de chauffer un mélange à parties égales d'urine et de liqueur bleue. Mais le mode opératoire, que nous venons d'exposer, et qui a été indiqué par M. Méhu, nous paraît plus recommandable. Il est bien rare, en effet, qu'en s'y conformant, on puisse commettre une erreur ; car il n'y a que le glucose qui exerce sur la liqueur de Fehling une action réductrice assez énergique pour que quelques gouttes d'une urine faiblement sucrée (2 à 3 grammes par litre) suffisent à produire une réduction nette dans si peu de temps.

Le glucose et les urines sucrées réduisent également à froid la liqueur de Fehling ; la réaction est alors beaucoup plus lente ; elle n'est complète qu'au bout de plusieurs heures.

La liqueur de Fehling est un réactif très-sensible et certainement très-précieux pour déceler la présence du glucose. Toutefois, son application à la recherche et au dosage du sucre de diabète présente quelques causes d'erreur, qu'il importe d'éviter.

On sait, en effet, que l'acide urique et les urates réduisent aussi les solutions cupro-potassiques ; il est donc nécessaire d'éliminer ces substances avant de soumettre l'urine à l'action du liquide bleu. On y parvient facilement en la précipitant par 1/10 de son volume de sous-acétate de plomb liquide (extrait de saturne). Le liquide filtré retient un excès de plomb qu'on peut séparer par l'hydrogène sulfuré, mais il est plus simple d'y verser une solution de

carbonate de soude ou de sulfate de soude qui précipite le métal à l'état de carbonate ou de sulfate de plomb. En filtrant de nouveau, on a un liquide clair sur lequel on peut faire agir la liqueur de Fehling.

L'urine précipitée par l'acétate de plomb est en même temps débarrassée des phosphates, des chlorures et des matières colorantes qu'elle renferme. Ce traitement est encore utile pour la séparation des matières albuminoïdes, dont la présence gêne la réaction du sucre sur la liqueur de Fehling.

Les sels ammoniacaux, quand ils existent dans une urine, sont aussi un obstacle à la recherche du sucre, parce que, sous l'action de l'alcali fixe potasse ou soude, ils donnent de l'ammoniaque libre. Or, la réduction de la liqueur de Fehling n'a lieu qu'en présence d'un alcali fixe; la réaction précitée est donc un inconvénient. Mais il est facile d'y remédier; il suffit d'ajouter un peu plus de soude caustique à la liqueur bleue et de faire bouillir plus longtemps de manière à chasser toute l'ammoniaque; la réduction aura lieu si l'urine est sucrée.

Dans le cas d'une urino à la fois ammoniacale et albumineuse, il convient, pour effectuer la séparation de l'albumine, d'opérer la coagulation par la chaleur avec addition de quelques gouttes d'acide acétique faible. On filtre le liquide et, après l'avoir neutralisé par la potasse, on y recherche le glucose au moyen du réactif de Fehling. L'emploi de l'acétate basique de plomb, versé dans l'urine ammoniacale, aurait pour inconvénient d'entraîner dans la précipitation une certaine quantité de sucre.

Une urine, qui contient de l'*indicane*, réduit la liqueur de Fehling. On peut s'assurer de la présence de cette substance en faisant bouillir l'urine avec $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide chlorhydrique; il se formera de l'indigo bleu si l'urine renferme de l'indicane.

On a remarqué que les personnes qui prennent de la valériane émettent une urine qui réduit facilement la liqueur de Fehling.

j. *Par le saccharimètre de Soleil.* — Le moyen le plus rapide et le plus sûr de reconnaître la présence du glucose dans l'urine, c'est d'observer l'effet qu'elle produit sur la lame bi-quartz du saccharimètre de Soleil. Si l'égalité des teintes est

rompue, on peut affirmer que l'urine contient du sucre. On doit soumettre l'urine au traitement par le sous-acétate de plomb, avant de l'introduire dans le tube du saccharimètre ; nous parlerons, d'ailleurs, de l'usage de cet instrument dans le chapitre suivant, § 3.

CHAPITRE XXXII

DOSAGE DU GLUCOSE DANS UNE URINE DIABÉTIQUE.

Le sucre des urines se dose par 3 procédés : 1° par la fermentation ; 2° par la liqueur de Fehling ; 3° par le saccharimètre de Soleil.

§ 1. Dosage du sucre de diabète par la fermentation. — Dans un tube gradué rempli de mercure et renversé sur le mercure, on introduit une quantité déterminée de l'urine à analyser, et dans laquelle on a délayé un peu de levûre de bière pressée et lavée. On place l'appareil dans une étuve chauffée à 30°. La fermentation ne tarde pas à se déclarer ; très active au début, elle se ralentit bientôt, et ce n'est guère qu'au bout de deux jours qu'elle est achevée. On mesure le volume du gaz dégagé en ayant soin de faire toutes les corrections. A la température de + 10° et à la pression de 0^m,760, chaque centimètre cube d'acide carbonique correspond sensiblement à 0^{sr},004 de glucose sec. Par conséquent, en multipliant ce chiffre par le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique obtenus, on aura le poids du glucose contenu dans la quantité d'urine sur laquelle on a opéré.

Ce mode de dosage est d'une exécution longue et difficile ; de plus, il laisse beaucoup à désirer pour l'exactitude des résultats, parce que, d'une part, la fermentation n'est presque jamais absolument complète, et d'autre part, la levûre de bière, quoique bien lavée et sans être en contact avec une solution sur-rée, peut dégager une certaine quantité d'acide carbonique. On peut, il est vrai, éviter cette seconde

cause d'erreur en faisant une expérience comparative. Pour cela, on introduit dans un tube semblable au précédent le même poids de levûre de bière que ci-dessus et un volume d'eau égal à celui de l'urine, puis cet appareil est placé à côté de l'autre dans l'étuve chauffée à 30°. Lorsque la fermentation est terminée, on mesure les volumes gazeux contenus dans les deux tubes, et leur différence représente la quantité réelle d'acide carbonique provenant de la décomposition du sucre de l'urine. Mais ce sont là des complications, et quels que soient, d'ailleurs, les soins qu'on apporte à ces expériences, les résultats ne sont pas satisfaisants. Toutes ces raisons font que ce procédé est presque abandonné.

§ 2. Dosage du sucre de diabète par la liqueur de Fehling. — Nous avons déjà vu comment on procède à l'analyse d'un sucre commercial, au moyen de la liqueur de Barreswil : le mode opératoire à suivre ici est exactement le même ; mais l'urine, avant d'être analysée, doit être soumise à un traitement que nous indiquerons plus loin. Admettons, pour le moment, que ce liquide se trouve dans les conditions convenables pour le dosage du sucre, et rappelons brièvement la manière d'opérer : on met, dans une capsule de porcelaine, 40^{cc} de liqueur de Fehling qu'on additionne de quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de soude ou de potasse caustique et d'un peu d'eau distillée (40 à 50^{cc}). On porte le liquide à l'ébullition et, à l'aide d'une burette graduée, on y fait couler l'urine, jusqu'à ce que tout le cuivre soit réduit à l'état de protoxyde, ce qui est annoncé par la décoloration de la liqueur bleue. Il est inutile de dire qu'on doit employer toutes les précautions déjà indiquées pour s'assurer que la décomposition est complète (voir le titrage de la liqueur de Barreswil, page 265) ; on n'a plus qu'à lire le nombre de centimètres cubes d'urine dépensés. Ce volume contient exactement 5 centigrammes de glucose, si la liqueur de Fehling a été préparée selon la formule donnée précédemment, page 270 (1). Il sera facile, d'après cela, de cal-

1) Il faudra néanmoins s'assurer du titre de cette liqueur avant de la faire servir à une analyse.

culer le poids du sucre contenu dans 1 litre de l'urine essayée.

PRÉCAUTIONS A PRENDRE. — On ne doit jamais opérer que sur une urine parfaitement limpide ; il faut donc la laisser reposer ou mieux la filtrer. Il est encore préférable de la traiter par 1/10 de son volume de sous-acétate de plomb liquide, pour précipiter l'acide urique et les urates, qui réduisent la liqueur de Fehling. Au liquide filtré, on ajoute ensuite un léger excès de carbonate de soude qui précipite l'excès d'acétate de plomb ; on filtre de nouveau pour avoir un liquide très-clair qu'on peut faire agir sur le réactif.

Si l'urine est très-chargée de glucose, il faut l'étendre d'eau distillée, de façon qu'elle ne contienne pas plus de 1 % de sucre. Il sera toujours possible d'obtenir ce résultat. En faisant un premier essai avec l'urine telle qu'elle est, on aura approximativement sa richesse en sucre ; cette donnée permettra alors de l'étendre convenablement d'eau distillée, pour avoir un liquide ne renfermant pas plus de 1 % de glucose. En opérant ainsi les résultats sont beaucoup plus exacts. Il est évident que, dans ce cas, il faut multiplier le titre obtenu par le nombre qui exprime le rapport du volume de l'urine étendue à son volume primitif.

Dans le cas où l'on aurait employé de l'acétate de plomb (1/10 généralement) pour clarifier l'urine, on ajouterait au chiffre trouvé 1/10 en plus, et si enfin, pour précipiter l'excès de plomb, on s'était servi d'une solution de carbonate de soude, il faudrait tenir compte du volume employé.

Exemple. — Supposons qu'il ait fallu 6^{cc} d'une urine diluée pour décolorer 10^{cc} de liqueur de Fehling, ces 6^{cc} renferment 0^{sr},05 de glucose, 1000^{cc} ou 1 litre contiennent, par conséquent, une quantité de glucose égale à

$$\frac{0,05 \times 1000}{6} = 8^{\text{sr}},333.$$

Mais si l'urine, sur laquelle on a opéré, a été étendue de 9 fois son volume d'eau, elle renferme en réalité, par litre, 10 fois 8^{sr},333 = 83^{sr},33. En ajoutant 1/10 pour l'acétate de plomb, si l'on en a employé, la richesse de l'urine est de 91^{sr},66 par litre.

Autre exemple. — On a employé 6^{cc},8 d'urine étendue d'eau

pour décomposer 10^{cc} de liqueur de Fehling ; on a pour 1 litre :

$$\frac{0,05 \times 1000}{6,8} = 7^{\text{gr}},35 ;$$

mais l'urine ayant été étendue de 2 fois son volume d'eau, supposons, on a : $3 \times 7^{\text{gr}},35 = 22^{\text{gr}},05$. Si l'on a versé dans l'urine 1,10 d'acétate de plomb et 1,10 de solution de carbonate de soude pour précipiter l'excès de plomb, il faut ajouter 2,10 au nombre trouvé, pour avoir la quantité de glucose contenue dans 1 litre de l'urine examinée, ce qui donne 26^{gr}, 46.

§ 3. **Procédé du saccharimètre de Soleil.** — Nous n'avons pas à exposer ici les principes qui servent de base à la saccharimétrie optique. On trouvera dans les traités de physique toutes les notions relatives à cette importante application de la lumière polarisée. Le saccharimètre est un instrument d'une construction compliquée, mais d'un usage très-simple ; nous ne le considérerons qu'au point de vue purement pratique (1).

Avant de procéder à une observation, il faut régler le saccharimètre. A cet effet, on dirige l'ouverture O (fig. 22) vers

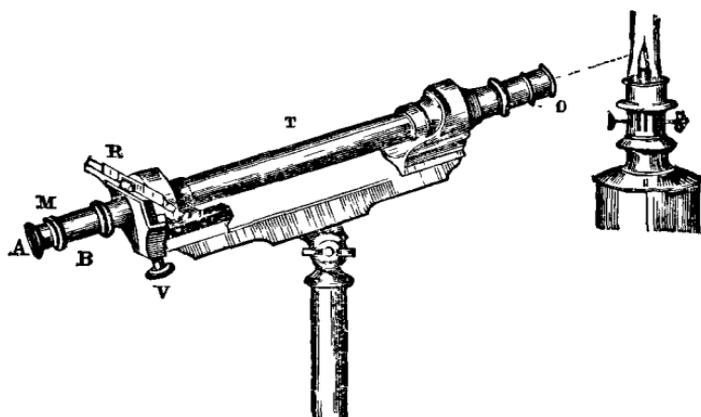


Fig. 22.

(1) Voir pour plus de détails : *Manipulations de Physique*, de Buignet.

le flamme d'une lampe modérateur ou d'une lampe à pétrole, de manière que la lumière qui en émane traverse l'appareil suivant son axe.

On remplit d'eau pure l'un des tubes de 20 centimètres T, on le place horizontalement entre la partie objective et la partie oculaire de l'instrument, comme l'indique la figure ; puis, appliquant l'œil à l'oculaire, en A, on enfonce ou on retire le tube mobile AB, qui porte une lunette de Galilée, jusqu'à ce qu'on distingue nettement à l'extrémité de l'instrument tournée du côté de la lampe, un disque partagé en deux parties égales par une raie noire, qui doit apparaître bien tranchée. Les deux moitiés du disque peuvent être colorées de la même teinte, ou bien de teintes différentes. Dans ce dernier cas, il faut donner aux deux demi-disques des teintes parfaitement identiques, ce à quoi l'on parvient facilement en faisant tourner le grand bouton horizontal V, soit de gauche à droite, soit de droite à gauche.

L'égalité de teinte ou couleur étant établie, il est nécessaire maintenant de substituer à cette teinte ou nuance uniforme une autre teinte uniforme qui soit la *plus sensible*. Cette teinte sensible est généralement une nuance *gris-bleuâtre* rappelant la couleur de la *fleur de lin*. Cependant il n'est pas rare de rencontrer des personnes pour lesquelles le maximum de sensibilité demande une autre teinte, le *jaune*, par exemple, ou une autre couleur brillante.

Pour produire la teinte sensible, il suffit de faire tourner une virole circulaire ou anneau molleté M, qui embrasse la lunette de Galilée. Si l'on applique l'œil à l'oculaire, en même temps qu'on fait tourner cet anneau molleté, on voit que la surface circulaire (les deux demi-disques) prend successivement toutes les couleurs du spectre, et que ce n'est qu'après un demi-tour de l'anneau que la nuance redevient la même.

Supposons qu'on ait tourné l'anneau molleté, de telle sorte que les deux demi-disques présentent une teinte verte qui paraît identique. Si, à partir de ce moment, on fait tourner très-doucement l'anneau molleté de gauche à droite, la lame bi-quartz passe successivement au jaune, à l'orangé, au rouge, au violet, à l'indigo et au bleu. En regardant attentivement, on rencontrera dans l'une de ces couleurs

une certaine nuance pour laquelle l'uniformité de teinte, primitivement établie dans le vert, n'existera plus. On verra une petite différence de teinte sur les deux demi-disques, différence qu'on n'avait pas saisie dans le vert. C'est précisément là la teinte la plus sensible pour l'observateur, c'est-à-dire celle qui lui permet de constater une différence de teinte sur les deux demi-disques, lorsque, pour les autres nuances ou couleurs, il voit l'uniformité parfaite sur ces deux demi-disques. Ayant saisi ce point (la teinte sensible), on ramène l'égalité de teinte sur les demi-disques en faisant tourner légèrement le bouton horizontal V. Nous avons dit que la teinte sensible ou teinte de passage était pour la plupart une couleur gris-bleuâtre ; mais pour d'autres personnes, c'est une autre nuance. Chaque observateur devra donc s'habituer à reconnaître la teinte sensible pour sa vue. Il faudra, pour cela, répéter plusieurs fois cette épreuve et à des jours différents. Il est de toute nécessité qu'on soit bien exercé à saisir exactement ce teinte de passage, car de là dépend l'exactitude de l'analyse qu'on veut effectuer.

La teinte sensible présente cette particularité, que pour un très-petit mouvement du bouton horizontal V et, par suite, pour un très-petit déplacement de l'échelle, ou règle divisée R, on observe une grande différence de coloration sur les deux moitiés du disque, différence plus grande que pour toute autre nuance.

Quand on a établi la teinte sensible uniformément sur les deux demi-disques, on regarde sur la règle divisée si le zéro coïncide exactement avec le trait noir de l'indicateur. Si la coïncidence n'est pas parfaite, on l'établit en faisant tourner, dans un sens ou dans l'autre, un petit bouton vertical v placé à l'extrémité de la règle divisée.

L'appareil est alors parfaitement réglé, et l'on peut procéder à l'analyse d'un liquide sucré. Mais avant de passer au mode opératoire, rappelons les propriétés optiques du glucose.

Les pouvoirs rotatoires du sucre de canne et du glucose sont :

Pour le sucre de canne.....	+ 73° 8
Pour le glucose.....	+ 53° (1)

Le pouvoir rotatoire du sucre de diabète ou glucose est à celui du sucre de canne comme 73 est à 100 (2). Or, le saccharimètre est gradué de telle sorte qu'une solution de 163^{gr},50 de sucre de canne dans q. s. d'eau distillée pour faire le volume de 1 litre de liqueur, exige, pour être compensée par le quartz, un mouvement de 100', quand on examine cette dissolution dans un tube de 20 centimètres (3). Chaque division du compensateur correspond donc à 1^{er},635 de sucre de canne.

Il en résulte que, pour produire le même effet que le sucre de canne, le poids du glucose doit être les $\frac{100}{73}$ du sucre de canne. Par conséquent, 100° de rotation sur l'échelle de l'instrument correspondent à une quantité de glucose égale à

$$163,50 \times \frac{100}{73} = 223^{\text{gr}},97.$$

Par suite, 1° ou une division de l'échelle correspond à 2^{er},239, en nombre rond à 2^{er},24 de glucose ou sucre de diabète.

Cela posé, voici comment on opère :

(1) C'est le pouvoir rotatoire admis par Buignet ; les autres auteurs donnent des nombres différents : + 53° 03 ; + 55° 15 ; + 56° ; + 57° 6, Hoppe-Seyler a trouvé que le pouvoir rotatoire du glucose très-pur est + 53° 5.

(2) D'après Buignet, on a : 53° : 73° 8 : : 73 : 100, ce qui n'est pas exact ; il faut : 53° : 73° 8 : : 71,8 : 100. En admettant le pouvoir rotatoire donné par Hoppe-Seyler, on a pour le rapport des pouvoirs rotatoires du glucose et du sucre de canne :

$$\frac{72,5}{100}$$

Quoi qu'il en soit, nous adopterons la relation :

$$\frac{73}{100}$$

3 Primitivement on a employé 164,71 de sucre de canne, puis on a réduit ce chiffre à 163,50, et enfin, d'après les expériences de MM. V. de Luynes et A. Girard (1875), le poids exact du sucre à employer serait de 161 gr. 9.

Les observations saccharimétriques exigent que le liquide soit décoloré, il faut donc mettre l'urine dans cette condition.

On a un petit ballon de verre jaugé et portant sur son col deux traits : l'un indiquant la capacité de 100^{cc}, l'autre celle de 110^{cc}; on y verse de l'urine jusqu'au trait 100 et du sous-acétate de plomb liquide jusqu'au trait 110, on agite le tout et on filtre. Le plus généralement, l'urine se trouve assez décolorée par cette simple opération, mais il est quelquefois nécessaire de la traiter ensuite par le charbon animal. Le liquide filtré, parfaitement limpide et incolore, est introduit dans le tube de 22 centimètres, que l'on couche dans le saccharimètre à la place du tube plein d'eau distillée. En regardant alors à l'oculaire, on voit que l'uniformité de teinte n'existe plus sur les demi-disques, si l'urine est sucrée. On fait tourner à gauche le grand bouton horizontal V, jusqu'à ce que l'égalité de nuance soit rétablie. Mais la teinte uniforme obtenue n'est plus la teinte sensible ordinairement; car le liquide sucré, malgré les précautions prises, n'est pas absolument incolore et sa teinte propre, si faible qu'elle soit, a fait disparaître la teinte sensible à laquelle il faut revenir; on y parvient aisément en faisant tourner l'anneau molleté. Cette teinte obtenue, l'égalité des nuances des deux moitiés du disque que l'on croyait établie n'est pas parfaite, et il faut de nouveau tourner le bouton horizontal pour la rendre absolue.

On n'a plus qu'à lire sur la règle graduée à quelle division correspond le trait de l'indicateur. Le nombre de degrés trouvés multiplié par 2^{sr},24 fait connaître le poids du glucose contenu dans un litre de l'urine soumise à l'essai. Si, par exemple, l'indicateur correspond à la 15^e division, on a $15 \times 2,24 = 33^{\text{sr}},60$ de glucose pour 1 litre d'urine. Au lieu d'employer pour l'observation le tube de 22 centimètres, on peut se servir de l'un des tubes de 20 centimètres qui accompagnent l'appareil; mais alors il faut ajouter 1/10 au résultat obtenu pour compenser la dilution qui résulte de l'addition de 1/10 de sous-acétate de plomb liquide.

Quand on a l'habitude de manier le saccharimètre, il ne faut pas plus de dix minutes pour effectuer un dosage de sucre de diabète, et cela avec une grande précision.

CHAPITRE XXXIII

DOSAGE DE L'URÉE DANS L'URINE

Au point de vue chimique, l'urée ($C^2H^4Az^2O^2$; not. atomique $COAz^2H^4$) est une amide (*carbamide*).

En physiologie, cette matière est considérée comme représentant le dernier terme de la transformation des tissus qui cessent de faire partie de l'organisme et qui sont éliminés, pour faire place à une nouvelle substance, dont les matériaux sont fournis par les aliments; c'est l'un des résidus de la nutrition interstitielle des tissus; en un mot, c'est un produit d'excrétion. L'azote est rejeté de l'économie, surtout à l'état d'urée, de même que le carbone et l'hydrogène, après avoir rempli leur rôle dans l'organisme, s'échappent du corps, principalement sous forme d'acide carbonique et d'eau.

L'urine humaine renferme une quantité d'urée, qui varie avec l'âge du sujet et avec son alimentation. Les recherches de Lehmann ont surtout montré l'influence de l'alimentation sur la contenance de l'urine en urée. En expérimentant sur lui-même, cet observateur a constaté les variations suivantes :

Nourriture animale. . .	52 ^{gr} ,25	} Urée par 24 heures.
» végétale. . .	22 ,52	
» mixte. . .	32 ,53	
Nourriture non azotée. .	15 ,41	

D'après M. Lecanu, un homme adulte émet 27^{gr} d'urée en 24 heures. Les expériences de Vogel ont conduit ce chimiste à admettre que la quantité d'urée émise par les adultes oscille entre 25 et 40 grammes. Enfin Bodeker, sur 10 hommes adultes, a trouvé comme minimum 20 grammes et comme maximum 38 grammes, en 24 heures.

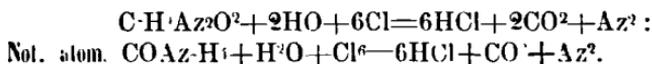
Dans les maladies aiguës, la proportion d'urée augmente et s'élève jusqu'à 60 ou 70 grammes en 24 heures. Uhle a trouvé qu'un enfant de 3 à 6 ans rend 1 gramme d'urée en 24 heures, pour chaque kilogramme de son corps,

De 8 à 11 ans. . . 0gr,8
De 13 à 16 ans. . . 0gr,4 à 0gr,6

L'urée jouant un rôle très-important dans les phénomènes biologiques, on comprend quel intérêt le médecin doit attacher aux variations de cette matière dans l'organisme.

Il existe plusieurs procédés, pouvant servir au dosage de l'urée qui se trouve dans les liquides de l'économie, notamment dans l'urine. Ceux de Liebig et de Leconte ont été employés presque exclusivement jusqu'à ces dernières années. Par le procédé de Liebig, on dose l'urée à l'état d'azotate d'urée et de mercure, au moyen d'une solution titrée d'azotate mercurique: mais l'opération est assez compliquée et ne conduit à de bons résultats qu'autant qu'on a débarrassé l'urine des acides sulfurique et phosphorique qu'elle contient à l'état de sels. En outre, il faut tenir compte de la quantité de chlorure de sodium que renferme l'urine, de sa richesse en urée, de la présence du carbonate d'ammoniaque, de la créatinine et de l'allantoïne, et, enfin, on doit toujours éliminer l'albumine avant de soumettre l'urine à l'action du réactif (1).

La méthode de Leconte est basée sur la décomposition de l'urée par le chlore et par les hypochlorites, en azote et en acide carbonique :



Le volume de l'azote dégagé permet de calculer la proportion d'urée contenue dans l'urine. L'opération se fait à chaud et la décomposition s'effectue à l'aide d'une solution d'hypochlorite de soude. L'acide carbonique étant retenu par la liqueur qui est fortement alcaline, l'azote seul se dégage et il est recueilli dans un tube gradué où l'on mesure son volume.

Ce procédé, déjà beaucoup plus commode et plus exact que le précédent, a été modifié par d'autres chimistes. L'hypobromite de soude décomposant l'urée à froid a été proposé

1 Le procédé de M. Yvon exige aussi la séparation de l'albumine.

par M. Knop, pour le dosage de ce corps en remplacement de l'hypochlorite de soude qui exige que l'opération se fasse avec l'intervention de la chaleur. M. Hufner, puis M. Yvon ont ensuite modifié la méthode de Knop. Le procédé de M. Yvon, très-rapide et très-commode, a été généralement adopté, et c'est celui que nous allons décrire.

§ 1. Procédé de M. Yvon. — L'appareil de M. Yvon (*Uréomètre*) est formé par un tube de verre long de 40 centimètres environ et d'un diamètre intérieur de 8 à 10 millimètres : ce tube porte vers le quart supérieur de sa longueur un robinet de verre. La partie inférieure se nomme *analyseur* ; elle est graduée à partir du robinet, c'est-à-dire de haut en bas, en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes. La partie supérieure est appelée *mesureur* ; elle est également graduée, mais de bas en haut, en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes. Cet instrument s'introduit dans un vase profond en fer, évasé vers le haut, qui fait l'office d'une cuve à mercure.

Voici la marche à suivre pour doser l'urée à l'aide de cet appareil :

On commence par préparer : 1° Une liqueur normale d'urée ; 2° de l'hypobromite de soude.

1° Liqueur normale d'urée.

Urée artificielle desséchée.	1gr
Eau distillée.	500gr

Pour dessécher l'urée, on l'écrase à plusieurs reprises entre deux doubles de papier à filtrer, et on la laisse séjourner pendant plusieurs jours sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. On en pèse ensuite 1gr, qu'on fait dissoudre dans la quantité d'eau indiquée. 5^{cc} de cette solution contiennent 1 centigramme d'urée et, décomposés dans l'appareil, doivent fournir, toutes corrections faites, 3^{cc},7 d'azote = 37 divisions du tube.

2° Hypobromite de soude.

Lessive de soude.	30gr
Brome.	5gr
Eau distillée.	12 gr

Mêler la lessive de soude à l'eau, y verser le brome et agiter. On décante après quelque temps de repos, et l'on obtient une liqueur limpide d'un jaune clair.

PRATIQUE DE L'OPÉRATION. — Pour éviter de faire les corrections relatives à la mesure du volume gazeux, on fait deux expériences successives, la première avec 5^{cc} de liqueur normale d'urée et la seconde avec l'urine. Ces essais étant exécutés dans les mêmes conditions, de température, de pression et d'état hygrométrique, il est inutile de corriger le volume gazeux.

Après avoir ouvert le robinet, on plonge le tube dans la cuvette pleine de mercure et on l'enfonce suffisamment pour que le métal pénètre par le trou du robinet, jusqu'à une petite hauteur dans le tube mesureur. On arrive facilement à ce résultat en aspirant légèrement par l'ouverture du mesureur; on ferme alors le robinet, on soulève le tube à une hauteur de 20 centimètres environ et on le maintient dans cette position en l'engageant dans le collier dont on serre la vis.

Les choses étant ainsi disposées, on verse dans le mesureur quelques gouttes d'eau distillée pour remplacer le ménisque convexe du mercure par un ménisque concave, ce qui permet de mesurer le liquide d'une façon plus exacte. Si le niveau de l'eau ne coïncide pas avec une division, on ouvre un peu le robinet pour faire descendre le mercure et amener la surface de l'eau juste à la hauteur d'une division. Cela fait, on introduit dans le mesureur 5^{cc} de solution normale d'urée, puis, ouvrant le robinet avec précaution, on laisse écouler dans l'autre portion du tube la plus grande partie du liquide contenu dans le mesureur. On ferme le robinet lorsqu'il ne reste plus que quelques gouttes à passer, afin d'empêcher l'air de pénétrer dans le tube inférieur. Si cet accident arrivait, il suffirait d'enfoncer le tube dans la cuvette pour expulser l'air qui serait entré.

Pour laver le mesureur et réunir la petite quantité de liqueur normale d'urée qui s'y trouve à celle qui est dans l'autre partie du tube, on verse quelques centimètres cubes de lessive de soude étendue de 2 ou 3 fois son volume d'eau; on ouvre le robinet pour faire passer le liquide de l'autre côté et l'on a soin de fermer, avant l'écoulement complet.

Par ce moyen, on entraîne les dernières portions d'urée et on rend la liqueur alcaline, ce qui est nécessaire pour absorber l'acide carbonique et ne laisser dégager que l'azote.

On verse enfin dans le tube supérieur (mesureur) 5 à 6^{cc} d'hypobromite de soude. Il ne devra se dégager aucune bulle de gaz sur les parois du tube, ce qui montrera qu'il a été bien lavé. On ouvre le robinet pour faire pénétrer le liquide, mais, comme précédemment, il faut avoir soin de le fermer avant que tout soit passé. Il est important cette fois que l'air ne puisse pas entrer; le dégagement gazeux s'opérant déjà dans l'autre portion du tube, il serait impossible d'en chasser l'air sans perdre en même temps une partie de l'azote.

On soulève le tube dans la cuvette, et, introduisant le doigt sous le mercure, on bouche l'orifice du tube, on le sort de la cuvette, on agite pour mélanger les liquides et faciliter le dégagement gazeux. On replace le tube dans le mercure, puis on laisse l'appareil, jusqu'à ce que tout le gaz se soit rassemblé dans la chambre. On reconnaît que l'opération est terminée à ce que le liquide du tube s'éclaircit tout à fait; il doit avoir une teinte jaune indiquant qu'il y a un excès d'hypobromite, ce qui est nécessaire. Il est bon, d'ailleurs, d'en ajouter un peu, et d'agiter de nouveau.

Si le volume du gaz n'augmente pas, c'est que toute l'urée est décomposée.

On retire le tube en mettant le doigt à l'extrémité inférieure, et on le porte dans une éprouvette remplie d'eau. Le mercure et la solution d'hypobromite plus denses s'écoulent et sont remplacés par de l'eau. On établit l'égalité de niveau à l'intérieur et à l'extérieur du tube, puis on fait la lecture : on obtient 39, 39,5 ou 40 divisions. Ce volume corrigé donne 37 ou un nombre s'en rapprochant beaucoup, tel que 36,8 à 36,9.

Après cette première expérience, on en fait une seconde sur l'urine. On en mesure une certaine quantité, qu'on étend de 4 fois son volume d'eau et on fait l'essai avec 1^{cc} ou 2^{cc}, suivant sa richesse en urée. Voici maintenant comment on calcule le résultat :

Supposons que 5^{cc} de liqueur normale d'urée aient fourni 3^{cc},95 = 39,5 divisions d'azote et que 1^{cc} d'urine étendue de

4 fois son volume d'eau ait donné $1^{\text{cc}},2$ 12 divisions. Le volume de l'urine ayant été porté de 4 à 5, il est évident que 1^{cc} d'urine pure aurait dégagé 12×5 60 divisions.

Or, 39,5 divisions correspondent à $0^{\text{sr}},01$ d'urée.

60 divisions correspondent à $\frac{60 \times 0,01}{39,5} = 0^{\text{sr}},0152$.

1^{cc} d'urine renfermant $0^{\text{sr}},0152$ d'urée, 1 litre en contiendra $15^{\text{sr}},20$.

Mais, de ce chiffre, il faut retrancher 4,5 % pour l'azote provenant de la créatine et des urates qui n'ont pas été éliminés; on obtient ainsi pour la quantité d'urée $14^{\text{sr}},52$ par litre.

Quand on a affaire à une urine albumineuse, on la coagule par la chaleur, et on soumet le liquide filtré étendu de 4 s n volume d'eau à l'action de l'hypobromite de soude.

Dans l'essai, tel qu'il vient d'être décrit, on a tenu compte de l'azote fourni par la décomposition de l'acide urique, des urates et de la créatine, en défalquant 4,5 % du chiffre obtenu; mais la quantité des éléments précités étant variable dans l'urine, on conçoit que cette manière de faire, dont on se contente habituellement dans la pratique, ne soit plus suffisante quand il s'agit de recherches exigeant une grande précision.

Dans ce cas, voici comment M. Yvon conseille d'opérer : on précipite la créatine par le chlorure de zinc (1) et les urates par le sous-acétate de plomb. On enlève l'excès d'acétate de plomb par le phosphate de soude. On filtre, et les eaux de lavage sont réunies de manière à former un volume déterminé. (On a pris un volume également mesuré de l'urine à essayer). On tient compte naturellement du degré de dilution pour calculer le résultat.

§ 2. **Dosage de l'acide urique et de la créatine.** — M. Yvon a étendu son procédé à la détermination approximative de la quantité d'acide urique et de créatine de l'urine. Voici ses indications :

« D'après les équivalents,

(1) La solution de chlorure de zinc se prépare en saturant de chlorure de zinc, de l'alcool à 45° et filtrant le liquide.

- « 1 centigramme d'urée donne 3^{cc},7 d'azote ou 37 divisions.
 « 1 » d'acide urique » 2,65 » » 26,5 »
 « 1 » créatine » 2,24 » » 22,4 »

« De sorte que 1 division de l'instrument représente :

0^{sr},00027027 d'urée
 0 ,000377 d'acide urique.
 0 ,000446 de créatine.

« Si donc on fait avec l'urine pure un premier essai ; puis
 « un second, après avoir précipité la créatine, et enfin un
 « troisième après avoir précipité les urates, on obtiendra
 « un volume d'azote de plus en plus faible. La différence
 « entre le premier de ces nombres et le second représente
 « la quantité de gaz due à la créatine, et celle entre le pre-
 « mier et le troisième représente le volume de gaz dû aux
 « urates. Ainsi supposons que dans un essai,

1^{er} d'urine pure ait donné. 21 divisions.

1^{er} de la même urine traitée par le
 chlorure de zinc ait donné. . . . 20,5 divisions.

1^{er} après le traitement par le sous-
 acétate de plomb ait donné. . . . 19,5 divisions.

« On est en droit de conclure qu'il y a :

21—20,5 0,5 divisions pour la créatine

Et 21—19,5—1,5 divisions pour l'acide urique.

« Il ne reste plus qu'à multiplier ces nombres par la
 « quantité d'acide urique ou de créatine que représente une
 « division de l'appareil.

« Comme vérification, on précipite la même urine par le
 « chlorure de zinc et le sous-acétate de plomb, et à l'essai
 « on doit obtenir une différence égale à la somme des deux
 « nombres obtenus, en précipitant séparément par le chlo-
 « rure et l'acétate.

« Ainsi, dans l'exemple précité, l'urine traitée successive-
 « ment par le chlorure de zinc et le sous-acétate de plomb
 « doit donner à l'essai 19 divisions.

En effet, la créatine fournit. . . 0,5

les urates. 1,5

Total. . . 2,0

Et 21—2=19.

« Si l'expérience donne ce chiffre, l'opération a été bien conduite.

« Dans un essai de ce genre, il est préférable de faire les corrections de volume à l'aide de la formule :

$$V = \frac{V' (H-f)}{0,760 (1+at)}$$

§ 3. **Appareil de M. Noël pour le dosage de l'urée.** — M. G. Noël a imaginé récemment pour le dosage de l'urée un appareil très-simple, dont l'emploi repose sur le même principe que celui de M. Yvon, mais qui dispense d'une cuve à mercure. La figure 23 représente cet appareil tout monté.

On prépare la liqueur d'hypobromite avec :

Brome.	7 ^{cc}
Lessive de soude. . .	60 ^{cc}
Eau	140 ^{cc}

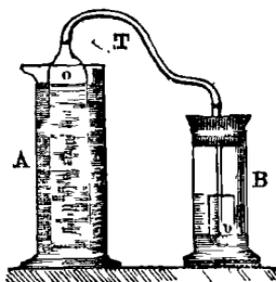


Fig . 23.

Pour faire un essai, voici comment on opère :

On verse de l'eau dans l'éprouvette A jusqu'à affleurement du zéro de la cloche divisée C; on introduit ensuite 40^{cc} d'hypobromite de soude dans l'éprouvette graduée B, et 2^{cc} d'urine dans le tube jaugé D, on bouche l'appareil, en ayant soin de laisser libre l'orifice de dégagement, puis on met les deux éprouvettes en communication au moyen du tube en caoutchouc T. En inclinant convenablement l'éprouvette divisée B, l'urine et l'hypobromite se mélangent, et la réaction commence aussitôt; elle est rapidement achevée. Le gaz dégagé se rend dans la cloche : on la soulève pour amener la coïncidence des niveaux intérieur et extérieur du liquide, et on fait la lecture.

A 15° centigrades, 1^{cc} de gaz représente 1^{sr},281 d'urée par litre d'urine.

Pour chaque différence de 5' centigrades en plus, il suffit de retrancher 0^{sr},02 par centimètre cube de gaz; pour chaque différence de 5' en moins, on ajoutera au contraire 0^{sr},02 par centimètre cube de gaz.

CHAPITRE XXXIV

ANALYSE DU LAIT

Le dosage des éléments du lait par la méthode des pesées est le seul moyen d'arriver à la connaissance exacte de la composition de ce liquide. Mais, s'il s'agit simplement d'apprécier la valeur vénale du lait, et de constater si ce produit a été écrémé ou additionné d'eau, ce qui constitue la fraude la plus ordinaire dont il est l'objet, on se contente habituellement de déterminer la quantité de beurre et de lactose qu'il renferme. La richesse du lait en matière grasse (beurre) et en lactose (sucre de lait) sont des données suffisantes pour être fixé sur la valeur alimentaire de cette substance.

Les procédés, qui permettent d'effectuer rapidement ces déterminations, se rattachent à la méthode des volumes; nous allons les décrire.

Rappelons d'abord en quelques mots les caractères physiques et les propriétés chimiques du lait de bonne qualité. (Nous ne nous occuperons ici que du lait de vache.)

Le lait est un liquide opaque, d'un blanc mat, doué d'une odeur aromatique caractéristique et d'une saveur douce légèrement salée et sucrée. Au point de vue de sa composition chimique, on peut considérer le lait comme une *émulsion naturelle* d'un corps gras nommé *beurre* dans la solution d'un sucre particulier, la *lactine* ou *lactose* et de 3 matières albuminoïdes, la *caséine* (1), l'*albumine* et la *lactoprotéine* (2). La première de ces substances albuminoïdes est de beaucoup la plus importante, la dernière est encore mal définie, et sa

1) La caséine est, par elle-même, à peu près insoluble dans l'eau. Si, dans le lait, elle est en partie dissoute, c'est à la faveur d'un alcali (la soude); l'autre portion n'est que suspendue dans le liquide, sous forme de granulations très-petites.

(2) La lactoprotéine a été retirée du petit-lait par Millon et Commaille. Elle n'est coagulée ni par la chaleur, ni par l'acide azotique, ni par l'acide acétique à chaud ou à froid, ni par le bichlorure de mercure, mais elle est précipitée par le nitrate acide de mercure. Le lait de vache en contient 0,32 p. ‰.

présence dans le lait mérite confirmation. Au nombre des matériaux du lait se trouvent encore divers sels minéraux et des gaz.

La densité du lait varie de 1,028 à 1,035. Ce liquide est habituellement alcalin au sortir de la mamelle, mais il devient acide lorsqu'on l'abandonne à l'air libre, surtout quand la température est élevée. Il s'y développe de l'acide lactique qui est le résultat de la fermentation du sucre de lait sous l'influence des matières protéiques. L'acide lactique ainsi formé détermine la coagulation du lait : la caséine se sépare, entraînant avec elle la matière grasse; on dit alors que le lait est *tourné*, qu'il est *caillé*. C'est pour éviter cet inconvénient qu'on ajoute souvent au lait un peu de bicarbonate de soude (0,25 %) qui, saturant l'acide lactique à mesure qu'il se forme, s'oppose à sa réaction sur le composé de caséine et d'alcali et l'empêche ainsi de produire la coagulation. Quand le lait est caillé, il s'en sépare un liquide jaune-verdâtre de saveur acide et sucrée; c'est le *serum* ou *petit lait*.

On a proposé d'apprécier la qualité du lait par sa densité et on a construit dans ce but des aréomètres particuliers auxquels on a donné les noms de *lactodensimètre*, *galactomètre*. Mais les données densimétriques ne peuvent fournir aucune indication sérieuse sur la bonne ou la mauvaise qualité du lait. En effet, les différents matériaux, qui entrent dans la composition de ce liquide, n'influent pas tous dans le même sens sur sa densité. Ainsi, les sels minéraux, la caséine et la lactine l'augmentent, tandis qu'au contraire, le beurre la diminue, de sorte que, en enlevant au lait une partie de sa crème, on pourra compenser l'augmentation de densité qui en résulte par l'addition d'une certaine quantité d'eau qui, elle, est moins dense que le lait : un lait ainsi falsifié présentera la densité moyenne d'un lait de bonne qualité. Le falsificateur pourra, en outre, ajouter impunément au lait une certaine proportion d'eau, s'il a eu la précaution de rendre cette eau plus dense en y dissolvant des matières étrangères telles que du sucre, de la gomme, de la dextrine, etc.

§ 1. Dosage de la matière grasse (beurre). — Ce dosage

peut s'effectuer rapidement à l'aide du *lactobutyromètre* de M. Marchand.

L'emploi de cet instrument repose sur les faits suivants :

1° La matière grasse du lait ou beurre est entièrement soluble dans l'éther pur ;

2° Le beurre est très-peu soluble dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther ;

3° L'addition au lait d'une très-petite quantité de soude caustique empêche la coagulation du caseum, et n'influe pas sensiblement sur la solubilité de la matière grasse.

Le lactobutyromètre, tel que le construit aujourd'hui M. Salleron, est un simple tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités, ayant 10 à 11 millimètres de diamètre intérieur et une capacité totale de 33 cent. cubes. Ce tube est divisé à partir du bas en 3 parties d'égale capacité (10^{cc}) : sur la première est écrit le mot *lait*, sur la seconde le mot *éther* et sur la troisième le mot *alcool*. Un curseur gradué glisse le long du tube, et celui-ci est contenu dans un étui de fer-blanc portant à sa base un godet circulaire ; cette cuvette est destinée à recevoir de l'alcool qu'on enflamme pour chauffer l'étui, dans lequel on introduit de l'eau et qui fait fonction de bain-marie.

Voici la manière de se servir de cet instrument :

On agite le lait pour répartir uniformément dans toute sa masse la crème qu'il contient ; on verse le liquide dans le tube de manière à affleurer le premier trait, et on ajoute 2 ou 3 gouttes d'une solution de soude caustique (lessive des savonniers), pour prévenir la coagulation du caseum et de l'albumine pendant l'opération ; on agite le mélange. Par dessus le lait, on verse de l'éther sulfurique pur jusqu'au second trait ; on ferme le tube avec le pouce et on agite de nouveau. On ajoute enfin de l'alcool à 86° cent. (1) jusqu'à la 3^{me} division. On bouche le tube et on agite de manière à diviser et même à dissoudre les caillots de caseum qui se sont d'abord formés. On verse de l'eau dans l'étui de fer-

1 Dans son premier mémoire, M. Marchand avait recommandé l'emploi de l'alcool à 9°. Mais, ayant reconnu depuis que cet alcool déterminait la précipitation d'une certaine quantité de matière caséuse qui formait obstacle à la séparation du liquide éthéré, il conseille actuellement d'employer l'alcool à 86°.

blanc, on y plonge le tube et on enflamme l'alcool qu'on a placé dans la cuvette. On chauffe jusqu'à ce que la température atteigne 43° environ; alors on éteint le feu et on maintient le tube dans le bain-marie jusqu'à ce que la couche huileuse supérieure, devenue limpide et de couleur jaunâtre, soit nettement séparée du liquide inférieur qui est devenu lui-même presque transparent. On retire le tube, on fait glisser le curseur gradué, de manière que la 1^{re} division marquée 12^{sr},6 coïncide avec le niveau supérieur du liquide, et on lit, en regard de la partie inférieure de la colonne huileuse, le nombre qui représente le poids en grammes de beurre contenu dans un litre de lait essayé.

M. Marchand a reconnu que le mélange d'alcool et d'éther retient en dissolution une quantité de beurre qui est constante et égale à 12^{sr},6; voilà pourquoi l'anneau métallique ou curseur, qui a été gradué expérimentalement, porte 12^{sr},6 en regard du premier trait au lieu de zéro. La seconde division est marquée 15^{sr} et l'intervalle compris entre les divisions suivantes représente chaque fois 2^{sr}. Il est évident qu'un échantillon de lait, qui contiendrait moins de 12^{sr},6 de beurre par litre, ne donnerait aucune couche huileuse appréciable au lactobutyromètre; un pareil lait devrait être rejeté de la consommation, comme étant falsifié.

Le procédé de M. Marchand a été dernièrement l'objet de vives critiques; on lui reproche avec raison de donner des résultats incertains. Des essais pratiqués sur le même lait fournissent des quantités de beurre qui varient avec la quantité de soude ajoutée, avec le degré de l'alcool, et aussi avec la plus ou moins grande pureté de l'éther employés.

M. Méhu vient de proposer les modifications suivantes au procédé de M. Marchand: 1° substituer à la soude caustique, l'acide borique qui, d'après M. Méhu, aurait l'avantage d'éviter la saponification partielle de la matière grasse, tout en favorisant le dépôt de la caséine sous forme de flocons très-ténus; 2° employer de l'éther anhydre et de l'alcool à 90° saturé à froid d'acide borique.

Un litre de lait de bonne qualité fournit en moyenne 35^{sr} de beurre, et au minimum 30^{sr}. Tout lait qui ne marque pas au moins 30 degrés au lactobutyromètre, doit par cela même

être suspecté. Cependant la proportion de beurre étant variable, même dans le lait pur, il serait imprudent de conclure positivement à une falsification, lors même que le chiffre du beurre descendrait à 27^{gr} par litre. Il faut joindre à cet essai le dosage du sucre de lait, avant de se prononcer.

§ 2. **Dosage du sucre de lait (lactose, lactine).** — M. Pogiale a trouvé que 4000^{gr} de lait pur contiennent 52^{gr},7 de lactose; il a reconnu, en outre, que ce chiffre ne présente que de légères variations quand le lait est de bonne qualité. Le dosage du sucre de lait constitue donc un excellent moyen de s'assurer de la valeur alimentaire du liquide qui nous occupe en ce moment.

Ce dosage peut s'effectuer très-exactement par deux procédés : *a.* au moyen de la liqueur de Fehling; *b.* au moyen du saccharimètre.

a. Au moyen de la liqueur de Fehling. — Le pouvoir réducteur du sucre de lait n'étant pas le même que celui du glucose, on commettrait une erreur grave si l'on employait du sucre de canne (interverti) pour fixer le titre de la liqueur de Fehling. On doit donc commencer par déterminer la quantité de sucre de lait pur nécessaire pour décomposer 10^{cc} de liqueur cuivrique. Pour cela, on dessèche du sucre de lait pur à 400°, on en pèse 1^{gr}, qu'on fait dissoudre dans de l'eau distillée, et on étend la solution de manière à lui faire occuper le volume de 100^{cc}. Chaque centimètre cube de ce liquide contiendra 0^{gr},01 de lactose. D'autre part, on introduit dans une capsule de porcelaine 10^{cc} de liqueur de Fehling, on y ajoute quelques centimètres cubes d'une solution de soude caustique et 40 à 50^{cc} d'eau distillée, puis on chauffe. Lorsque le liquide est en ébullition, on y verse peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, la solution de lactose, jusqu'à ce que la liqueur bleue soit entièrement décolorée. Pour saisir le terme de la réaction, il est bien entendu qu'il faut se conformer aux instructions que nous avons données précédemment (page 266).

En faisant deux ou trois essais successifs et prenant la moyenne des résultats obtenus, on connaîtra le volume exact de la solution sucrée qui décolore 10^{cc} de liqueur de Fehling. Si celle-ci a été préparée avec soin et d'après la

formule donnée plus haut, page 270, on trouvera qu'il faut employer 6^{cc},7 de solution de lactose pour décomposer la liqueur cuivrique; d'où il résulte que 10^{cc} de liqueur de Fehling correspondent à $6,7 \times 0,01 = 0,067$ de sucre de lait.

Le titre de la liqueur bleue étant fixé, on peut maintenant procéder de deux manières différentes au dosage du sucre de lait dans le lait :

1° On étend le lait de 4 fois son volume d'eau distillée, on l'introduit dans une burette graduée en $\frac{1}{10}$ de c.c. puis on cherche combien il faut de ce liquide pour décomposer 10^{cc} de liqueur de Fehling; on opère d'ailleurs exactement comme pour le titrage de la liqueur. La quantité de lait étendu qu'il a fallu dépenser, sert à calculer la proportion de lactose.

Si, par exemple, on a versé 7^{cc},6 de lait étendu de 4 fois son volume d'eau, il est évident que ces 7^{cc},6 contiennent 0,067 de lactose. Mais, comme le volume primitif du lait a été porté de 1 à 5, ces 0,067 de lactose sont renfermés dans un volume de lait non dilué égal à $\frac{7,6}{5} = 1,52$. La quantité de sucre de lait, que renferme 1 litre de lait analysé, est donc égale à

$$\frac{0,067 \times 1000}{1,52} = 44,07.$$

On peut encore, si l'on veut, calculer d'abord le poids du sucre de lait contenu dans 1 litre de lait dilué, et multiplier ensuite le résultat par 5, ce qui revient absolument au même.

2° M. Poggiale conseille d'opérer, non pas directement avec le lait, mais avec le petit-lait qu'on en retire. Ce mode de faire est, en effet, préférable. L'albumine, la caséine et la matière grasse n'exercent pas, il est vrai, d'action sensible sur la liqueur de Fehling; mais l'opacité qu'elles communiquent au lait masque la netteté de la réaction; il vaut donc beaucoup mieux, pour la précision du résultat, séparer ces substances, et faire agir le petit-lait seul sur la liqueur bleue.

On met dans un petit matras 50 à 60^{cc} de lait, on chauffe

à 40 ou 50°, puis on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'acide acétique qui déterminent la coagulation du lait. On jette sur un filtre : les premières portions de petit-lait qui passent sont troubles, on les reverse sur le filtre pour obtenir une liqueur transparente qu'on étend de 4 à 5 fois son volume d'eau. Ce petit-lait dilué est ensuite introduit dans une burette divisée en 1/10 de c.c., et on le fait couler, goutte à goutte, dans la liqueur de Fehling (10^{cc} additionnés de potasse et d'eau) portée à l'ébullition. Lorsque le réactif cuivrique est décoloré, on lit sur la burette la quantité qu'il a fallu employer et l'on en déduit, par une proportion, le poids du sucre contenu dans 1000^{gr} de petit lait. M. Poggia'e, ayant reconnu que 1000^{gr} de lait fournissent 923^{gr} de petit-lait, il sera facile de rapporter au lait analysé la quantité de lactose trouvée dans le petit-lait.

Exemple. Si l'on a employé 6^{cc},3 de petit-lait étendu de 4 fois son volume d'eau pour décolorer 10^{cc} de liqueur de Fehling, c'est que $\frac{6^{\text{cc}} \cdot 3}{5} = 1^{\text{cc}},26$ de petit-lait renferment 0^{gr},067 de lactose. Par conséquent, 1 litre — 1000^{gr} de petit-lait contient

$$\begin{array}{r} 0,067 \times 1000 \\ 1,26 \end{array} \quad 53^{\text{gr}},17 \text{ (1) de lactose,}$$

Mais 1 kilogramme de lait ne fournissant que 923^{gr} de petit-lait, il s'ensuit que le lait examiné ne contient par kilogramme que

$$\frac{53,17 \times 923}{1000} = 49^{\text{gr}},075 \text{ de lactose}$$

et 1 litre de lait 1031^{gr} renferme

$$\frac{1031 \times 49,075}{1000} = 50^{\text{gr}},60 \text{ de lactose.}$$

b. *Au moyen du saccharimètre.* — Le sucre de lait dévie vers

(1) 1000^{gr} de petit-lait provenant d'un lait de bonne qualité doivent contenir environ 57^{gr} de lactose.

la droite, le plan de polarisation de la lumière. Son pouvoir rotatoire rapporté au rayon jaune est exprimé par le symbole $[\alpha]_j = +60^{\circ},2$ (1). Nous avons vu que le sucre de canne a un pouvoir rotatoire représenté par $[\alpha]_j = +73^{\circ},8$. Nous savons aussi (voyez dosage du sucre de diabète) que le saccharimètre est gradué de telle sorte qu'une solution de 463^{gr},50 de sucre de canne dans 1 litre d'eau observée dans le tube de 20 centimètres donne une déviation de 100 divisions sur l'échelle. Il en résulte que pour avoir une solution de sucre de lait qui agisse avec la même intensité et dans les mêmes conditions, il faudra que cette solution renferme par litre une quantité de lactose égale à

$$463,50 \times \frac{73,8}{60,2} = 200^{\text{gr}},44.$$

Chaque degré du saccharimètre correspond donc à 2^{gr},004 de lactose, de même qu'à 4^{gr},635 de sucre de canne et à 2^{gr},24 de glucose.

Ceci posé, voici comment on procède au dosage du sucre dans le lait :

L'opacité de ce liquide ne permettant pas de l'examiner tel qu'il est au saccharimètre, il faut au préalable lui enlever la caséine et le beurre, afin d'obtenir une liqueur transparente.

On coagule le lait, au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique à la température de 40 ou 50°; on filtre et on laisse refroidir. Le serum obtenu de cette façon, n'est pas encore assez transparent, ni assez incolore pour l'observation saccharimétrique; on y ajoute 1/10 d'extrait de saturne; on mélange : il se forme un précipité assez abondant, mais tout le sucre de lait reste en dissolution; on filtre de nouveau. La liqueur qui passe est limpide et à peu près incolore; on en remplit le tube de 22 centimètres (2), et on met celui-ci à la place qui lui est réservée entre le polari-

(1) C'est le chiffre donné par Biot. D'après M. Berthelot, le pouvoir rotatoire du sucre de lait est $[\alpha]_j = +59^{\circ},3$.

(2) Si l'on se sert d'un tube de 20 centimètres, il faut ajouter 1 10 au résultat, pour compenser l'augmentation de volume produite par l'acétate de plomb liquide.

seur et l'analyseur du saccharimètre. L'égalité des teintes de la lame bi-quartz étant rompue par l'interposition du liquide, on la rétablit en tournant le bouton horizontal du compensateur, et on note le nombre de degrés parcourus vers la gauche par le trait noir indicateur. En multipliant ce nombre par 2^{er},004, on a la richesse en lactose de 1 litre du petit lait soumis à l'observation.

Exemple. — Admettons que la déviation observée soit de 28", la richesse en lactose de 1 litre = 1000^{gr} de serum ou petit-lait sera 28 × 2^{er},004 = 56^{gr},112. Comme il n'y a que 923^{gr} de serum dans un kilogramme de lait, la teneur en lactose de ce dernier liquide sera

$$\frac{56,112 \times 923}{1000} = 51,79$$

par kilogramme, et par litre elle sera

$$\frac{51,79 \times 1031}{1000} = 53,40 \text{ (1).}$$

CHAPITRE XXXV

DOSAGE DU TANNIN

Procédé de M. F. Jean. — Parmi les nombreux procédés imaginés pour doser le tannin dans les matières astringentes, celui de M. Jean nous semble mériter la préférence en raison de sa facile exécution et de son exactitude suffisante dans la plupart des cas.

M. F. Jean a reconnu que les solutions des divers principes astringents additionnées d'un carbonate alcalin absorbent l'iode avec une grande énergie et que cette absorption est en raison directe de la quantité de matière astringente.

(1) Nous prenons pour densité moyenne du lait 1,031.

Il résulte, en outre, de ses nombreux essais, qu'une partie en poids d'acide tannique sec absorbe quatre parties d'iode. Tels sont les faits sur lesquels repose le mode de dosage, que nous allons décrire.

On prépare une solution normale d'iode avec :

Iode.	4gr
Iodure de potassium, q. s.	
Eau distillée, q. s. pour faire 1 litre de liqueur.	

Pour établir le titre de cette liqueur normale, on fait la solution suivante :

Tannin.	0gr,10
Eau distillée.	100 ^{cc}

Une troisième solution est préparée avec :

Carbonate de soude cristallisé. . .	25gr
Eau distillée.	100gr

Dans un vase en verre ou en porcelaine, on mélange 10^{cc} de la solution d'acide tannique avec 2^{cc} de lessive alcaline. D'autre part, on étend sur une feuille de papier blanc non collé (papier à filtrer) une légère couche d'empois d'amidon (1).

A l'aide d'une burette graduée, on fait tomber, goutte à goutte, la liqueur normale d'iode dans la solution tannique alcalinisée, en agitant constamment avec une baguette de verre, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange prise avec l'agitateur et déposée sur la feuille de papier amidonné y produise une légère tache bleue, ce qui indique la présence de l'iode libre et, par suite, la fin de l'opération.

Il faut habituellement 10^{cc},5 de liqueur normale d'iode ; mais le titre ainsi obtenu doit être corrigé, c'est-à-dire qu'il faut retrancher, du nombre de centimètres cubes de la solu-

(1) L'auteur recouvre une feuille de papier blanc à filtrer de poudre d'amidon qu'il y fait adhérer par frottement. On ne peut pas mettre d'empois d'amidon dans la liqueur même, parce que sous l'action de l'acide, les solutions alcalines de tannin, même lorsqu'elles sont très-diluées, prennent une coloration rouge orangé assez intense pour qu'il ne soit pas possible de saisir nettement la formation de l'iodure d'amidon.

tion d'iode correspondant à 0^{gr},04 de tannin, le volume de cette solution qu'il est nécessaire d'employer en pure perte, avant d'obtenir une réaction colorée sur le papier amidonné. Pour connaître ce volume, on fait une expérience à blanc, autrement dit, on mesure 10^{cc} d'eau distillée, on y ajoute 2^{cc} de solution alcaline, et l'on y verse la liqueur normale d'iode en agitant sans cesse, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange donne la coloration bleue sur le papier amidonné. Avec une solution normale d'iode préparée d'après la formule ci-dessus, il faut généralement 0^{cc},4 pour produire la réaction. Il est bon toutefois, d'établir rigoureusement le volume nécessaire, chaque fois qu'on titre une nouvelle liqueur; car il peut varier avec la plus ou moins grande pureté du carbonate de soude dont on fait usage. Ce chiffre 0^{cc},4 constitue donc la correction à faire subir au volume dépensé dans l'expérience sur la solution tannique. Ainsi, il faut, 10^{cc},5 — 0,4 = 10^{cc},4 de liqueur normale d'iode pour 0^{gr},04 de tannin.

La liqueur d'iode étant titrée par rapport à l'acide tannique pur, on peut maintenant doser les divers principes astringents des végétaux, si l'on prend l'acide tannique pour type des substances tannantes, comme cela se fait ordinairement. Si cependant, on voulait faire des recherches très-exactes, il faudrait, pour chaque variété de matière astringente, établir le titre de la solution d'iode au moyen du principe astringent pur; car l'iode agit sans doute, comme les autres réactifs, dans des proportions différentes sur les diverses matières tannantes, ce qui pourtant n'est pas encore démontré. Si, par exemple, on tenait à doser rigoureusement le tannin du *cachou*, on titrerait la liqueur normale avec l'acide catéchique pur; s'il s'agissait de doser le principe astringent du *morus tinctoria* (bois jaune), ce serait l'acide morintannique qu'on prendrait pour fixer le titre de la solution d'iode; pour le *café*, ce serait l'acide cafétannique; pour le *quercitron*, l'acide quercitanique; pour le *quinquina*, l'acide quinotannique, etc...; pour la *noix de galle*, l'écorce de chêne et le *sumac*, on prendrait le tannin ordinaire ou tannin de la *noix de galle*.

Voici la manière d'analyser une substance astringente, des pétales de roses, par exemple: on les fait d'abord sécher

à l'étuve, on les pulvérise et on en pèse exactement 0^{gr},10, qu'on fait bouillir avec de l'eau distillée dans une capsule de porcelaine. On filtre et on ajoute assez d'eau pour compléter le volume de 100^{cc}(1). Avec une pipette, on prend 10^{cc} de cette liqueur qu'on fait couler dans un verre à expérience ou dans une petite capsule de porcelaine, on ajoute 2^{cc} de solution alcaline et on y verse goutte à goutte, en agitant continuellement, la liqueur normale d'iode introduite au préalable dans une burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange produise une légère tache bleue sur le papier amidonné.

Exemple. — Supposons qu'on ait employé 1^{cc},6 de liqueur normale d'iode; on retranche 0^{cc},1, il reste 1^{cc},5, et l'on pose :

$$\frac{10,4}{0,01} = \frac{1,5}{x}, \text{ d'où } x = \frac{1,5 \times 0,01}{10,4} = 0^{\text{gr}}0014$$

Dans les 10^{cc} de liquide soumis à l'essai, c'est-à-dire dans 0^{gr},01 de pétales de roses, il y a 0^{gr},0014 de tannin; dans 100^{gr} de pétales de roses, il y a donc 10000 fois plus de tannin, c'est-à-dire 14^{gr}.

Les roses analysées contiennent 14 % de tannin.

Il est plus simple de poser immédiatement la proportion suivante :

$$\frac{10,4}{100} = \frac{1,5}{x}, \text{ d'où } x = \frac{1,5 \times 100}{10,4} = 14$$

M. Jean s'est assuré que l'acide gallique cristallisé décompose la solution d'iode exactement dans la même mesure que l'acide tannique. Si donc on a besoin de doser séparément ces deux acides, il suffit de faire d'abord un essai sur la substance telle qu'elle est, c'est-à-dire sur les deux acides réunis, puis, après avoir séparé le tannin par la peau ou par la gélatine, on dose l'acide gallique restant en dissolution. Le volume de liqueur d'iode dépensé dans la seconde expérience retranché de celui qu'on a employé dans la première, fera connaître la proportion d'acide tannique.

(1) Pour obvier aux erreurs de pesée, il vaut mieux prendre 1^{gr} de la substance et faire un volume de liquide = 1000^{cc}.

M. Jean a constaté que les matières extractives qui accompagnent le tannin dans les végétaux, sont sans action sur la solution d'iode, ce qui donne une valeur réelle au procédé que nous venons d'exposer.

REMARQUE. — Dans les nombreuses recherches que nous avons faites avec M. Filhol, à l'aide de ce procédé, nous avons observé que l'opération une fois commencée devait être menée à son terme aussi rapidement que possible, sans quoi les résultats seraient erronés. En effet, la coloration bleue étant obtenue, si l'on attend quelques instants et si l'on dépose de nouveau une goutte du mélange sur le papier amidonné, il ne se forme plus d'iodure d'amidon. Cela tient à ce que l'iode en excès est absorbé peu à peu par le carbonate de soude (1). Il est donc essentiel, quand on a commencé l'essai, de ne pas en différer la réalisation complète; il faut porter fréquemment une goutte du mélange sur le papier réactif et s'arrêter aussitôt que le bleu apparaît.

CHAPITRE XXXVI

ESSAI ET DOSAGE DE L'HYDRATE DE CHLORAL

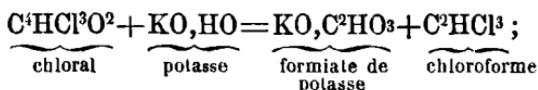
Par suite d'une purification incomplète, l'hydrate de chloral contient fréquemment de l'acide chlorhydrique. On y trouve aussi quelquefois du chlore libre ou des composés chlorés oléagineux mal définis. Enfin, il peut être remplacé partiellement ou totalement par de l'alcoolate de chloral.

La présence de l'acide chlorhydrique est facile à constater : un hydrate de chloral qui en renferme rougit fortement le tournesol bleu; il répand à l'air libre des fumées blanches, surtout à l'approche d'une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque; sa solution précipite en blanc l'azotate d'argent. Le chlore libre lui communique également la propriété

(1) M. Filhol a observé, il y a déjà longtemps (voir les *Mémoires de la Société de Médecine de la Haute-Garonne*), que, dans ce cas, il se forme de l'iodure de sodium, du bicarbonate et de l'iodate de soude.

de former un précipité de chlorure d'argent, quand on le met en contact avec une solution d'azotate de ce métal, mais, en outre, il colore en bleu le papier ioduré-amidonné. Si le chloral est souillé par des huiles chlorées, il brunit plus ou moins quand on le traite par l'acide sulfurique concentré.

§ 1. **Procédé de M. Mueller.** — On peut apprécier la pureté d'un hydrate de chloral, en dosant la quantité de chloroforme qu'il fournit quand on le décompose par un alcali. Les équations suivantes expriment cette réaction :



Dans un tube de verre fermé par un bout et divisé en 1/10 de c.c., on introduit 25^{gr} d'hydrate de chloral, et on verse dessus peu à peu, une solution de potasse caustique en léger excès (1). Il faut avoir soin de refroidir le tube en le plongeant dans l'eau froide; autrement l'élévation de température occasionnée par la réaction, aurait pour inconvénient de favoriser l'action de la potasse sur le chloroforme lui-même qu'elle pourrait décomposer en partie. Après l'addition de la potasse, on bouche le tube et, la première réaction étant apaisée, on agite d'abord doucement et ensuite vivement, puis on laisse reposer pendant quelques heures. Le chloroforme se sépare du mélange et gagne le fond du tube; on compte le nombre de divisions qu'il occupe et, en multipliant son volume par sa densité (1,48 à +18°), on a son poids: il doit être de 72,2 pour 100, si le chloral hydraté est pur.

L'alcoolate de chloral ne fournirait que 61,7 pour 100 de chloroforme. On peut, d'ailleurs, reconnaître facilement la présence de ce composé, en chauffant le chloral suspect dans une petite capsule de porcelaine ou sur une lame de platine: il prend feu et brûle avec une flamme bleue s'il est mélangé d'alcoolate de chloral (Faithorne). De plus, si l'on chauffe

(1) Pour décomposer 25^{gr} d'hydrate de chloral pur, il faut exactement 8^{gr},474 de potasse caustique (KO,HO).

l'alcoolate de chloral avec de l'acide azotique, il donne des vapeurs rutilantes, ce qu'on n'observe pas avec l'hydrate de chloral.

§ 2. **Procédé de MM. Meyer et Haffter.** — La première des équations ci-dessus montre qu'il faut 4 équivalent de potasse ou 4 équivalent de soude pour décomposer 4 équivalent d'hydrate de chloral $C^1HCl^3O^2 + 2HO (= 165,5)$. On peut, par conséquent, comme l'ont proposé MM. Meyer et Haffter, ramener le titrage du chloral à un essai alcalimétrique. On prend un poids déterminé du chloral à analyser, qu'on décompose par une solution titrée de soude caustique ou de potasse caustique ajoutée en excès, et cet excès est ensuite mesuré à l'aide d'une liqueur acide titrée. On connaît ainsi la quantité d'alcali, potasse ou soude qui a été saturée par l'acide formique provenant de la décomposition du chloral, ce qui permet de calculer le poids de ce dernier composé.

T A B L E A U

Des équivalents des principaux corps simples.

ÉLÉMENTS	SYMBOLES	ÉQUIVALENTS (1)	ÉQUIVALENTS (2)	ÉQUIVALENTS (3)
Aluminium	Al	13,75	13,75	13,70
Antimoine	Sb	122,00	122,00	129,00
Argent . . .	Ag	108,00	107,93	108,00
Arsenic . . .	As	75,00	75,00	75,00
Azote	Az	14,00	14,04	14,00
Baryum . . .	Ba	68,50	68,50	68,50
Bismuth . .	Bi	214,00	208,00	208,00
Bore	Bo	11,00	11,00	10,90
Brome	Br	80,00	80,00	80,00
Cadmium . . .	Cd	56,00	56,00	56,00
Calcium . . .	Ca	20,00	20,00	20,00
Carbone . . .	C	6,00	6,00	6,00
Chlore	Cl	35,50	35,46	35,50
Chrome	Cr	26,80	26,24	26,30
Cobalt	Co	29,50	29,59	29,50
Cuivre	Cu	31,70	31,70	31,70
Étain	Sn	59,00	59,00	59,00
Fer	Fe	28,00	28,00	28,00
Fluor	Fl	19,00	19,00	19,00
Hydrogène . .	H	1,00	1,00	1,00
Iode	I	127,00	126,85	127,00
Lithium . . .	Li	» »	7,00	» »
Magnesium . .	Mg	12,50	12,00	12,00
Manganèse . .	Mn	27,50	27,50	27,60
Mercure . . .	Hg	100,00	100,00	100,00
Nickel	Ni	29,50	29,50	29,50
Or	Au	196,70	196,00	98,50
Oxygène . . .	O	8,00	8,00	8,00
Phosphore . .	Ph	31,00	31,00	31,00
Platine	Pt	98,90	98,59	98,50
Plomb	Pb	103,50	103,50	103,50
Potassium . .	K	39,10	39,13	39,10
Silicium . . .	Si	14,00	14,00	21,30
Sodium	Na	23,00	23,04	23,00
Soufre	S	16,00	16,00	16,00
Strontium . .	Sr	43,75	43,75	43,80
Zinc	Zn	32,75	32,53	32,50

(1) D'après Gerhardt et Chancel.

(2) D'après Frésenius (dernière édition).

(3) D'après le Codex.

T A B L E A U

Des poids atomiques des principaux corps simples.

Aluminium.....	27,00	Hydrogène	1,00
Antimoine	122,00	Iode	127,00
Argent.....	108,00	Lithium.....	7,00
Arsenic	75,00	Magnesium.....	24,00
Azote.....	14,00	Manganèse	55,00
Baryum.....	137,00	Mercure.....	200,00
Bismuth	210,00	Nickel	59,00
Bore	11,00	Or.....	197,00
Brome	80,00	Oxygène.....	16,00
Cadmium	112,00	Phosphore.....	31,00
Calcium.....	40,00	Platine.....	197,50
Carbone.....	12,00	Plomb	207,00
Chlore	35,50	Potassium.....	39,10
Chrome	53,50	Silicium	28,00
Cobalt.....	59,00	Sodium	23,00
Cuivre	63,50	Soufre	32,00
Etain	118,00	Strontium.....	87,50
Fer	56,00	Uranium	120,00
Fluor.....	19,00	Zinc	65,20

F I N

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Notions Préliminaires.

	Pages.
CHAPITRE PREMIER. — De l'Analyse quantitative par la méthode des volumes.....	1
§ 1. Principes, 1. — § 2. Opérations, 5.	
CHAPITRE II. — Instruments servant à mesurer les liquides et les gaz.....	8
— § 1. Flacons jaugés, 8. — § 2. Eprouvettes graduées; Tubes gradués, 9. — * 3. Pipettes jaugées, 9. — § 4. Burettes, 11. — § 5. Manière de faire la lecture sur les burettes, 14.	

DEUXIÈME PARTIE

Métalloïdes.

CHAPITRE III. — Chlorométrie.....	16
§ 1. Procédé de Gay-Lussac, 17. — § 2. Procédé de MM. Fordos et Gélis, 22. — § 3. Procédé de Penot, 22. § 4. Procédé de M. Mohr, 23. — § 5. Application de la chlorométrie, 24.	
DOSAGE DU CHLORE DANS UN CHLORURE SOLUBLE AU MOYEN DU NITRATE D'ARGENT, 24.	
§ 6. Procédé de Levol, 24.	

	Pages.
CHAPITRE IV. — Recherche de l'iode.....	26
§ 1. Recherche de l'iode dans le sel marin, 26. — § 2. Recherche de l'iode dans une eau minérale, dans une eau potable, dans l'eau distillée, dans l'eau de pluie, dans une terre arable, etc., 27.	
CHAPITRE V. — Iodométrie.....	31
A. — DOSAGE DE L'IODE LIBRE DANS UNE SOLUTION QUELCONQUE, 31.	
§ 1. Procédé de MM. Fordos et Gélis, 31. — § 2. Procédé de M. Bunsen, 33. — § 3. Applications de la méthode de M. Bunsen, 35. — § 4. Procédé de M. Mohr, 36. — § 5. Procédé de M. Bobierre, 37. — § 6. Procédé de M. A. Frebault, 38.	
B. — DOSAGE DE L'IODE DANS LES IODURES MÉTALLIQUES, 41	
§ 1. Procédé de M. Personne, 41. — § 2. Procédé de M. Berthet, 42. — § 3. Procédé de M. Duflos, 44. — § 4. Modifications apportées à la méthode précédente, 45. — § 5. Analyse de l'iodure de potassium mélangé d'iodate de potasse, 46.	
CHAPITRE VI. — Sulphydrométrie.....	47
§ 1. Analyse sulphydrométrique, 47. — § 2. Analyse d'une eau sulfureuse. — Dosage de l'acide sulphydrique libre, du monosulfure et de l'hyposulfite existants dans une eau minérale sulfureuse, 54	
CHAPITRE VII. — Cyanimétrie.....	60
A. — TITRAGE OU DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE DANS L'ACIDE MÉDIGINAL ET DANS L'EAU DE LAURIER-CERISE, 60	
§ 1. Procédé de Buignet, 60.	
B. — TITRAGE DU CYANURE DE POTASSIUM, 62.	
§ 2. Procédé de MM. Fordos et Gélis, 62. — § 3. Procédé de Liebig modifié, 64.	
CHAPITRE VIII. — Acidimétrie.....	66
§ 1. Procédé ordinaire, 66. — § 2. Procédé de M. Violette, 71. — § 3. Détermination de l'acidité totale du vin, 73.	
CHAPITRE IX. — Acétimétrie.....	75
§ 1. Procédé de M. Violette, 85. — § 2. Procédé de M. Mohr, 75. — § 3. Procédé de Réveil, 76.	

	Pages.
CHAPITRE X. — Dosage de l'acide sulfurique et des sulfates solubles.	78
§ 1. Procédé de Levol, 78. — § 2. Dosage de l'acide sulfurique dans les eaux, 79.	
CHAPITRE XI. — Dosage de l'acide azotique et des azotates.	82
§ 1. Titrage d'un nitrate; Procédé de Pelouze, 83. — § 2. Titrage d'un nitrate en dosant l'azote à l'état d'ammoniaque. Procédé de Schulze, 87. — § 3. Autre procédé de Schulze, 90. — § 4. Procédé de M. Boussingault, 90.	
CHAPITRE XII. — Dosage de l'acide phosphorique. ...	92
§ 1. Méthode uranique de M. Joulie, 92. — § 2. Mesure de l'assimilabilité des superphosphates, 101.	

TROISIÈME PARTIE

Substances métalliques.

CHAPITRE XIII. — Alcalimétrie.	103
§ 1. Procédé de Gay-Lussac, 105. — § 2. Procédé de Descroizilles, 108. — § 3. Présence dans l'alcali à essayer d'un sulfate et d'un chlorure dans les soudes brutes, du sulfure, et de l'hyposulfite, 109. — § 4. Procédé de MM. Mohr et Astley Price, 110. — § 5. Alcalimétrie par la méthode indirecte ou par reste, 112. — § 6. Dosage de l'alcali libre contenu dans une potasse ou une soude du commerce, 113. — § 7. Analyse d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude, 114. — § 8. Applications de l'Alcalimétrie, 118. — § 9. Dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux, 121. — § 10. Essai du borax, 123.	
CHAPITRE XIV. — Hydrotimétrie.	124
§ 1. Procédé de MM. Boutron et Boudet, 124.	
A. — DÉTERMINATION DU DEGRÉ HYDROTIMÉTRIQUE DES EAUX, 127.	

	Pages.
B. — DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE ET DES SELS DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE CONTENUS DANS LES EAUX DE SOURCES ET DE RIVIÈRES, 130.	
C. — DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DU CHLORE CONTENUS DANS LES EAUX, 134.	
§ 2. Procédé de M. A. Frebault, 135. — § 3. Quantité de savon représentée par 1 ^o hydrotimétrique, 144.	
CHAPITRE XV. — Dosage de la chaux dans les eaux potables au moyen de l'acide oxalique.....	140
Procédé de M. Mohr, 149.	
CHAPITRE XVI. — Dosage du fer.....	151
§ 1. Procédé de M. Margueritte, 151. — § 2. Procédé de M. Winkler, 161.	
CHAPITRE XVII. — Essai des oxydes de manganèse.	161
§ 1. Procédé de Gay-Lussac, 163. — § 2. Détermination de la quantité d'acide chlorhydrique qu'absorbent les matières étrangères contenues dans un oxyde de manganèse, 164. — § 3. Procédé de Levöl, 167. — § 4. Procédé de M. Bunsen, 170.	
CHAPITRE XVIII. — Dosage du zinc.....	171
§ 1. Procédé de Schaffner, 171. — § 2. Modifications apportées à la méthode précédente par plusieurs chimistes, 173.	
CHAPITRE XIX. — Dosage de l'étain.....	177
§ 1. Méthode volumétrique générale de M. A. Streng, 177. — § 2. Application de la méthode au dosage de l'étain, 179. — § 3. Procédé de M. Lenssen, 181.	
CHAPITRE XX. — Dosage du chrome.....	181
§ 1. Procédé de M. Bunsen, 182. — § 2. Procédé de M. Schwartz, 182. — § 3. Autres procédés, 183.	
CHAPITRE XXI. — Dosage de l'antimoine.....	184
§ 1. Procédé de M. Mohr modifié par M. Frésenius, 184. § 2. Procédé de M. R. Schneider, 185.	
CHAPITRE XXII. — Dosage de l'arsenic.....	186
§ 1. Procédé de M. Mohr, 187. — § 2. Méthode générale de dosage de l'arsenic de MM. Millot et Maquenne, 188.	

	Pages.
CHAPITRE XXIII. — Dosage du cuivre.....	190
§ 1. Procédé de Pelouze, 190. — § 2. Procédé de M. Terreil, 194.	
CHAPITRE XXIV. — Plomb et Bismuth.....	195
DOSAGE DU PLOMB, 195.	
§ 1. Procédé de M. Hempel, 195. — § 2. Procédé de M. Schwartz, 197.	
DOSAGE DU BISMUTH, 198.	
CHAPITRE XXV. — Dosage du mercure.....	199
§ 1. Procédé de M. Personne, 199. — § 2. Procédé de M. Hempel, modifié par M. Mohr, 203.	
CHAPITRE XXVI. — Argent et or.....	205
DOSAGE DE L'ARGENT, 205	
§ 1. Procédé de Gay-Lussac, 205. — § 2. Procédé de M. Pisani, 212.	
DOSAGE DE L'OR, 212	

QUATRIÈME PARTIE

Gaz.

CHAPITRE XXVII — Mesure du volume des gaz.....	216
§ 1. Corrections à effectuer pour ramener les gaz aux conditions normales, 216. — § 2. Température, 216. — § 3. Pression ; Loi de Mariotte, 218. — § 4. Etat hygrométrique, 220. — § 5. Formule générale de correction, 222	
CHAPITRE XXVIII. — Air atmosphérique. — Matériaux gazeux dissous dans l'eau.....	222
ANALYSE DE L'AIR, 222.	
§ 1. Dosage de l'oxygène et de l'azote — § 2. Dosage de l'acide carbonique, 232.	
MATÉRIAUX GAZEUX DISSOUS DANS L'EAU, 235.	
§ 1. Dosage de l'air dissous dans l'eau, 235. — § 2. Dosage de l'oxygène dissous, par les liqueurs titrées. Procédé de M. Gérardin, 239. — § 3. Dosage de l'acide carbonique par les liqueurs titrées, 242. — § 4. Autres procédés, 246.	

CINQUIÈME PARTIE

Matières organiques.

	Pages
CHAPITRE XXIX. — Dosage de l'azote des matières organiques.....	248
§ 1. Dosage de l'azote à l'état de gaz. — Méthode de M. Dumas, 249. — § 2. Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque. — Procédé de MM. Will et Warrentropp, modifié par M. Péligot, 254. — § 3. Modifications apportées par M. Makris à la méthode précédente, 261.	
CHAPITRE XXX. — Saccharimétrie.....	264
§ 1. Dosage du glucose, 265. — § 2. Titrage d'un sucre commercial, 268. — § 3. Autres applications de la méthode de Barreswil, 271. — § 4. Procédé saccharimétrique de M. Perrot, 272.	
CHAPITRE XXXI. — Urines diabétiques.....	273
§ 1. Caractères, 273. — § 2. Nature du sucre des urines diabétiques, 274. — § 3. Recherche du glucose dans l'urine, 275.	
CHAPITRE XXXII. — Dosage du glucose dans une urine diabétique.....	281
§ 1. Dosage du sucre de diabète par la fermentation, 281. — § 2. Dosage du sucre de diabète par la liqueur Fehling, 282. — § 3. Procédé du saccharimètre de Soleil, 284.	
CHAPITRE XXXIII. — Dosage de l'urée dans l'urine..	289
§ 1. Procédé de M. Yvon, 291. — § 2. Dosage de l'acide urique et de la créatine, 294. — § 3. Appareil de M. Noël pour le dosage de l'urée, 296.	
CHAPITRE XXXIV. — Analyse du lait.....	297
§ 1. Dosage de la matière grasse (beurre), 298. — § 2. Dosage du sucre de lait (lactose, lactine), 301.	
CHAPITRE XXXV. — Dosage du Tannin.....	305
Procédé de M. F. Jean, 305.	

TABLE DES MATIÈRES	321
CHAPITRE XXXVI. — Essai et dosage de l'hydrate de chloral	309
§ 1. Procédé de M. Müller, 310. — § 2. Procédé de MM. Meyer et Haffter, 311.	
TABLEAU DES ÉQUIVALENTS DES PRINCIPAUX CORPS SIMPLES.	312
TABLEAU DES POIDS ATOMIQUES DES PRINCIPAUX CORPS SIMPLES, 313.	
INDEX ALPHABÉTIQUE. 323.	

INDEX ALPHABÉTIQUE

A.

	Pages
ACÉTIMÈTRE.	76
ACÉTIMÉTRIE.	75
ACIDE ACÉTIQUE. — Titrage.	72
— ARSÉNIEUX. — Dosage.	187
— ARSÉNIQUE. — Dosage.	188
— AZOTIQUE. — Dosage.	82
— BORIQUE (du borax).	123
— CARBONIQUE. — Dosage dans l'air, 232; dans les eaux, 130, 242	242
— CHLORHYDRIQUE. — Dosage.	24, 92
— CHROMIQUE. — Dosage.	182
— CYANHYDRIQUE. — Dosage.	60
— OXALIQUE.	149
— PHOSPHORIQUE. — Dosage.	92
— SULFHYDRIQUE. — Dosage.	47
— SULFUREUX. — Dosage.	33
— SULFURIQUE. — Dosage.	78
— — — dans les eaux.	79, 134
— TANNIQUE. — Dosage dans les matières astringentes. . .	305
— URIQUE. — Dosage dans l'urine.	294
ACIDIMÉTRIE.	66
AIR ATMOSPHÉRIQUE. — Analyse.	222
— DISSOUS DANS L'EAU. — Dosage et analyse.	235
ALCALIMÉTRIE.	103
— par la méthode indirecte.	112
ALCALI LIBRE DANS UNE POTASSE OU UNE SOUDE DU COMMERCE. — Dosage.	113

	Pages.
AMMONIAQUE. — Dosage dans les eaux.....	121
ANALYSE QUANTITATIVE par la méthode des volumes.....	1
ANALYSE DU LAIT.....	297
ANALYSE DE L'IODURE DE POTASSIUM MÉLANGÉ D'IODATE DE POTASSE.	46
ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CARBONATE DE POTASSE ET DE CARBONATE DE SOUDE.....	114
ANALYSE SULFHYDROMÉTRIQUE.....	47
ANTIMOINE. — Dosage.....	184
APPLICATIONS DE L'ALCALIMÉTRIE.....	118
APPLICATIONS DE LA CHLOROMÉTRIE.....	24
APPLICATIONS DE LA MÉTHODE DE M. BUNSEN.....	33
ARGENT. — Dosage.....	205
ARSENIC. — Dosage.....	186
AZOTATES. — Dosage.....	82, 120
AZOTE DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE. — Dosage.....	223
— DE L'AIR DISSOUS DANS L'EAU. — Dosage.....	236
AZOTE DES MATIÈRES ORGANIQUES. — Dosage.....	248
— Dosage à l'état de gaz.....	249
— — à l'état d'ammoniaque.....	254

B.

BALLONS JAUGÉS.....	8
BEURRE. — Dosage dans le lait.....	298
BICHLORURE DE MERCURE. — Titrage.....	199
BIOXYDE DE MANGANÈSE. — Essai.....	161
BISMUTH. — Dosage.....	198
BORAX. — Essai.....	123
BURETTES.....	11

C.

CARBONATES DE POTASSE ET DE SOUDE (voyez alcalimétrie)...	103
CENDRES. — Essai.....	119
CHAUX. — Dosage dans les eaux potables au moyen de l'acide oxalique.....	149
CHAUX SODÉE.....	254
CHLORAL HYDRATÉ. — Essai et dosage.....	309

INDEX ALPHABÉTIQUE

325

	Pages.
CHLORE. — Dosage dans les chlorures décolorants	17
— — dans un chlorure soluble au moyen de l'azotate d'argent.....	24
— — dans les eaux.....	131
CHLOROMÉTRIE.....	16
CHLORURES DÉCOLORANTS.....	16
CHROME. — Dosage.....	181
CHROMATES. — Dosage.....	182
CHROMATE DE PLOMB. — Dosage.....	183, 197
CORRECTIONS A EFFECTUER POUR RAMENER LES GAZ AUX CONDI- TIONS NORMALES.....	216
CRÉATINE. — Dosage dans l'urine	294
CUIVRE. — Dosage.....	190
CYANIMÉTRIE	60
CYANURE DE POTASSIUM. — Titrage.....	62

D.

DIABÉTIQUES (urines).....	273
---------------------------	-----

E.

EAUX IODURÉES. — Analyse.....	27
EAU DE JAVELLE. — Essai (voyez chlorométrie).....	16
EAUX POTABLES. — Analyse	124
EAUX SULFUREUSES. — Analyse	54
ÉMÉTIQUE (DOSAGE DE L'ANTIMOINE DANS L').....	184
EPROUVETTES GRADUÉES.....	9
EQUIVALENTS.....	312
ESSAI DES ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ARGENT.....	207
ESSAI DES OXYDES DE MANGANÈSE.....	161
ESSAI HYDROTIMÉTRIQUE DES EAUX.....	127, 135
ETAIN. — Dosage.....	177, 179

F.

FER. — Dosage.....	151
FLAcons JAUGÉS	8
FORGE ÉLASTIQUE DE LA VAPEUR D'EAU (Tableau).....	221
FRUITS SUCRÉS. — Dosage du sucre.....	271

G.

	Pages
GAZ (Mesure du volume des).....	216
GLUCOSE. — Dosage.....	265
— — dans le sucre du commerce.....	268
— — dans l'urine.....	281
GLYCOSURIE.....	273

H.

HYDRATE DE CHLORAL. — Essai et Dosage.....	309
HYDROGÈNE SULFURÉ. — Dosage.....	17
HYDROTIMÈTRE.....	125
HYDROTIMÉTRIE.....	124
HYPOCHLORITES. — Essai.....	16
HYPOSULFITE DE SOUDE. — Dosage (voyez iodométrie).....	31
— Dosage dans une eau minérale sulfureuse.	54

I.

INSTRUMENTS SERVANT A MESURER LES LIQUIDES ET LES GAZ...	8
IODE. — Recherche.....	26
IODOMÉTRIE.....	31
IODURE DE POTASSIUM. — Essai ou titrage.....	41
— — Mélangé d'iodate de potasse, analyse.	46

J.

JAUNE DE CHROME. — Dosage.....	183, 197
--------------------------------	----------

L.

LACTOBUTYROMÈTRE.....	299
LACTOSE OU LACTINE. — Dosage dans le lait.....	301
LAIT. — Analyse.....	297
LIQUEUR ▲CÉTIMÉTRIQUE.....	76
— ALCALINE NORMALE.....	67, 68
— ARSÉNIEUSE NORMALE.....	18
— DE BARRESWIL.....	265

INDEX ALPHABÉTIQUE

327

	Pages.
LIQUEUR DE CAMÉLÉON	153
— CYANIMÉTRIQUE.....	61
— DE FEHLING.....	270
— HYDROTIMÉTRIQUE DE BOUSTRON ET BOUDET.....	125
— HYDROTIMÉTRIQUE DE A. FREBAULT.....	135
— D'HYPOSULFITE DE SOUDE (décime).....	31
— D'IODE (décime).....	33
— OXALIQUE NORMALE.....	111
— SULFURIQUE NORMALE.....	105
— SULFHYDROMÉTRIQUE.....	49
(Pour les autres liqueurs, voyez les substances qu'elles servent à doser).	
LIQUEURS TITRÉES.....	6
LOI DE MARIOTTE.....	218

M.

MANGANÈSE. — Essai des oxydes	161
MANIÈRE DE FAIRE LA LECTURE SUR LES BURETTES.....	14
MATIÈRES ORGANIQUES. — Analyse.....	248
MERCURE. — Dosage.....	199
MESURE DE L'ASSIMILABILITÉ DES SUPERPHOSPHATES.....	101
MESURE DU VOLUME DES GAZ.....	216
MÉTALLOÏDES. — Dosage.....	16
MÉTHODE GÉNÉRALE DE DOSAGE DE L'ARSENIC.....	188
MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE GÉNÉRALE DE M. A. STRENG.....	177
MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE GÉNÉRALE DE M. BUNSEN.....	35
MONOSULFURE. — Dosage dans une eau sulfureuse.....	54

N.

NITRATES (voyez azotates).	
NOTIONS PRÉLIMINAIRES.....	1

O.

OPÉRATIONS QUE COMPORTENT LES ANALYSES PAR LES LIQUEURS TITRÉES.....	5
OR. — Dosage.....	214

	Pages.
OXYDES DE MANGANÈSE. — Essai.....	161
OXYGÈNE DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE. — Dosage.....	223
— DE L'AIR DISSOUS DANS L'EAU. — Dosage.....	236, 239
P.	
PETIT-LAIT (Dosage du sucre dans le).....	302
PHOSPHATES. — Dosage.....	97
PIPETTES JAUGÉES.....	9
PLOMB. — Dosage.....	195
POIDS ATOMIQUES.....	313
POTASSES DU COMMERCE (voyez alcalimétrie).	
PRINCIPES DE L'ANALYSE VOLUMÉTRIQUE.....	1
Q.	
QUANTITÉ DE SAVON REPRÉSENTÉE PAR 1° HYDROTIMÉTRIQUE....	144
R.	
RECHERCHE DE L'IODE.....	26
RECHERCHE DU GLUCOSE DANS L'URINE.....	275
S.	
SACCHARIMÈTRE DE SOLEIL.....	284
SACCHARIMÉTRIE.....	264
SACCHAROSE (sucre de canne). — Titrage d'un sucre commercial.	268
SAVON. — Dosage de l'alcali.....	121
SELS AMMONIACAUX. — Analyse.....	123
SOUDES DU COMMERCE. — Essai (voyez alcalimétrie).	
SOUFRE. — Dosage dans les eaux minérales.....	47
SUBSTANCES MÉTALLIQUES. — Dosage.....	103
SUCRE DE DIABÈTE. — Nature.....	274
— — Dosage.....	281
SUCRE DE LAIT. — Dosage.....	301
SUGS SUCRÉS. — Dosage du sucre.....	271
SULFATES SOLUBLES. — Dosage.....	78
SULFHYDROMÉTRIE.....	47
SUPERPHOSPHATES. — Analyse.....	99

T.

	Pages.
TABLE DES CORRECTIONS A FAIRE SUBIR AUX DEGRÉS HYDROTIMÉTRIQUES. — Procédé de A. Frebault	142
TABLEAU DES ÉQUIVALENTS DES PRINCIPAUX CORPS SIMPLES	312
TABLEAU D'ÉQUIVALENTS EN POIDS D'UN DEGRÉ HYDROTIMÉTRIQUE POUR 1 LITRE D'EAU. — Procédé de Boutron et Boudet.	133
TABLEAU DE FAIST (hydrotimétrie).....	140
TABLE DE GAY-LUSSAC, POUR L'ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CARBONATE DE POTASSE ET DE CARBONATE DE SOUDE...	116
TABLE DES MATIÈRES	317
TABLEAU DES POIDS ATOMIQUES DES PRINCIPAUX CORPS SIMPLES,	313
TABLEAU POUR CONVERTIR EN POIDS LES DEGRÉS HYDROTIMÉTRIQUES. — Procédé de A. Frebault.....	139
TABLE DES TENSIONS MAXIMA DE LA VAPEUR D'EAU DE 0° A 40°, D'APRÈS REGNAULT.....	221
TANNIN. — Dosage dans les matières astringentes.....	305
TITRE D'UNE DISSOLUTION DE POTASSE OU DE SOUDE	118
TUBES GRADUÉS.....	9

U.

URÉE. — Dosage dans l'urine	289
URÉOMÈTRE.....	291
URINES DIABÉTIQUES.....	273

V.

VIN. — Détermination de l'acidité totale	73
VINAIGRE. — Essai ou titrage.....	75

Z.

ZINC. — Dosage.....	171
---------------------	-----