

MANUEL SYSTÉMATIQUE
D'ANALYSE CHIMIQUE
VOLUMÉTRIQUE

PUBLICATIONS DE M. MÉHU

TRAITÉ PRATIQUE ET ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE MÉDICALE APPLIQUÉE AUX RECHERCHES CLINIQUES. 1 vol. in-18 de 600 pages, 2^e édition. Paris, 1878.

L'URINE NORMALE ET PATHOLOGIQUE, LES CALCULS URINAIRES, HISTOIRE MÉDICALE ET ANALYSE CHIMIQUE. 1 vol. in-8 de 400 pages. Paris, 1880.

DE LA FOUDRE, de ses formes, de ses effets sur les hommes, les animaux, les végétaux, les corps bruts. Des moyens de s'en préserver et des paratonnerres. (En collaboration avec M. SESTIER). 2 vol. in-8. Paris, 1866.

ANNUAIRE PHARMACEUTIQUE, années 1871, 1872, 1873, 1874.

ANNUAIRE DE LA PHARMACIE FRANÇAISE ET ÉTRANGÈRE, 1875.

7897-83. — CORBEIL. Typ. et stér. Cnrté.

MANUEL SYSTÉMATIQUE
D'ANALYSE CHIMIQUE
VOLUMÉTRIQUE

OU

LE DOSAGE QUANTITATIF DES SUBSTANCES CHIMIQUES PAR LES MESURES,
APPLIQUÉ AUX LIQUIDES, AUX SOLIDES ET AUX GAZ.

OUVRAGE

DESTINÉ AUX RECHERCHES DE CHIMIE PURE,
A LA CHIMIE PATHOLOGIQUE, A LA PHARMACIE, A LA MÉTALLURGIE,
A LA CHIMIE INDUSTRIELLE, A LA PHOTOGRAPHIE,
ET AUX DOSAGES DES SUBSTANCES EMPLOYÉES DANS LE COMMERCE,
L'AGRICULTURE, LES ARTS, ETC.

PAR

FRANCIS SUTTON, F. C. S., F. I. C.
ANALYSTE PUBLIC DU COMTÉ DE NORFOLK, ETC.

Traduit sur la 4^e édition anglaise

Par le D^r C. MÉHU

PHARMACIEN DE L'HOPITAL DE LA CHARITÉ
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine.

M DCCC LXXXIII

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE

DES LIQUIDES ET DES SOLIDES

PREMIÈRE PARTIE

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

§ 1. L'analyse quantitative par pesée, ou analyse pondérale, gravimétrique, consiste à séparer les constituants d'un composé, soit dans leur état de pureté, soit sous la forme d'une substance nouvelle de composition connue, et à peser exactement les produits. Certaines opérations sont fréquemment très compliquées et exigent un long temps; en outre, dans quelques cas, elles nécessitent des appareils compliqués, elles réclament de grands soins et des connaissances acquises par une longue expérience. D'autre part, les procédés volumétriques sont, en général, d'une rapide exécution; dans le plus grand nombre des cas, ils sont susceptibles d'une extrême précision et ne réclament que des appareils plus simples. Le principe général de la méthode consiste à soumettre la substance à doser à certaines réactions caractéristiques, à employer pour ces réactions des solutions d'une force déterminée, et à déduire du volume de la solution nécessaire à la production de cette réaction le poids de la substance à doser en se servant des lois connues des équivalents chimiques.

L'analyse volumétrique, ou l'analyse quantitative par mesure des liquides ou des solides, dépend conséquemment des conditions suivantes pour donner des résultats pleinement satisfaisants :

1. Une solution d'un réactif, dont la valeur chimique est exactement déterminée et que l'on appelle *solution titrée* ou *solution type*.

2. Un vase gradué dont toutes les divisions ont été exactement tracées et que l'on nomme *burette*.

3. La décomposition produite par la solution titrée avec une autre substance donnée doit se manifester dans cette solution ou à l'aide d'un indicateur, de façon que le moment où elle cesse

de se produire apparaisse sans qu'il y ait de doute, et comme conséquence que le poids de la substance avec lequel s'est effectuée la nouvelle combinaison en soit rigoureusement déterminé.

Supposons, par exemple, que l'on désire connaître la quantité d'argent pur contenue dans un shilling. La pièce est d'abord dissoute dans l'acide azotique, d'où résulte une solution bleue qui renferme l'argent, le cuivre et probablement d'autres métaux. On sait que le chlore se combine avec l'argent en présence des autres métaux et forme du chlorure d'argent insoluble dans l'acide azotique. Les proportions qui donnent lieu à cette combinaison sont 35,37 parties de chlore et 107,66 parties d'argent; en conséquence si une solution aqueuse titrée de chlorure de sodium pur contient un poids de ce sel équivalent à 35,37 de chlore (= 58,37 Na Cl) et que l'on dilue la solution au volume de 1000 parties (ou c. c.) d'eau, chaque partie (ou c. c.) de cette solution peut se combiner avec 0,10766 partie d'argent pur pour former du chlorure d'argent, lequel se déposera au fond du vase où le mélange sera effectué. Si donc l'on verse la solution de sel dans la solution d'argent, goutte à goutte, il arrive bientôt un moment où le précipité cesse de se former. L'opération est terminée à ce moment. En lisant avec soin sur le tube gradué qui a servi à verser la liqueur titrée, l'opérateur voit immédiatement le nombre de c. c. qui ont été nécessaires pour amener une décomposition complète. Supposons, par exemple, que l'on ait versé 520 c. c., il convient alors de multiplier 520 par le coefficient qui correspond à 1 c. c., soit 0,10766, ce qui montre que la quantité d'argent pur s'élève à 55,98 parties.

Cette méthode de déterminer la quantité d'argent que renferme une solution d'argent exige à peine un quart d'heure, tandis que le dosage par pesée ne réclamerait pas moins d'une demi-journée, et l'on n'obtiendrait pas des résultats aussi exacts que par la méthode volumétrique. Il est bien entendu que la méthode qui vient d'être exposée réclame des précautions nécessaires qui n'ont pas été décrites; celles-ci seront exposées à leur place. Mais cet exemple fait déjà ressortir que l'économie de temps et de travail est immense si l'on compare cette méthode aux anciennes méthodes; de plus, dans la majorité des cas où elle est applicable, elle égale l'exactitude des anciennes méthodes et souvent la dépasse.

Les seules conditions qui assurent un plein succès à la méthode volumétrique d'analyse consistent dans la rigoureuse graduation des instruments de mesure, la force et la pureté des liqueurs titrées, et l'absence de toute matière pouvant troubler le dosage exact de la substance que l'on a particulièrement en vue.

L'analyse par pesée se distingue nettement de l'analyse par volume par le caractère suivant : dans l'analyse par pesée la substance à doser doit être isolée dans son plus grand état de pureté ou de combinaison, ce qui réclame beaucoup de patientes et délicates manipulations, tandis que dans la méthode volumétrique cette séparation est très rarement nécessaire, et l'opération est praticable en présence de six substances étrangères et même au delà, pourvu qu'elles soient sans influence chimique sur la réaction chimique particulière.

L'opération décrite comme exemple, le dosage de l'argent d'une pièce, est un cas à signaler. L'alliage contient de l'argent et du cuivre avec quelques traces de plomb, d'antimoine, d'étain, d'or, etc. Aucun de ces corps ne modifie la quantité de la solution de sel nécessaire chimiquement à la précipitation de l'argent; tandis que si ce métal doit être dosé par pesée, il faut tout d'abord filtrer sa solution azotique pour en séparer l'étain et l'or devenus insolubles, etc. ; puis précipiter avec un faible excès de chlorure de sodium, recueillir le précipité sur un filtre, et le laver à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit complètement débarrassé de toutes traces de cuivre, de chlorure de sodium, etc. Après quoi, le chlorure d'argent pur est desséché avec soin, isolé du filtre, soumis à l'action d'une température rouge, enfin pesé. Le filtre est grillé à son tour, on tient compte du poids du résidu d'argent réduit et des cendres du filtre, enfin le poids de l'argent est apprécié sur la balance avec des poids ordinaires.

A un autre point de vue, l'opération volumétrique a été purement chimique, la burette ou l'instrument de mesure a remplacé la balance, et les poids théoriques ou atomiques se sont substitués aux poids ordinaires.

La fin de l'opération dans cette méthode d'analyse est rendue dans tous les cas sensible à la vue. Dans l'alcalimétrie, c'est un changement de coloration produit dans le tournesol, le curcuma ou une autre matière colorante. C'est la formation d'un précipité permanent dans le dosage du cyanogène. C'est un

précipité qui ne se forme plus dans le dosage du chlore et de l'argent. C'est l'apparition d'une coloration nouvelle dans l'analyse du fer par la solution de permanganate, etc.

J'ai adopté la classification méthodique employée par MOUR et par d'autres. Ainsi :

1. Quand la détermination de la substance est obtenue par la saturation avec une autre substance de qualités contraires et généralement sujette à renfermer des acides et des alcalis ou des terres alcalines;

2. Quand la détermination d'une substance est obtenue à l'aide d'un agent réducteur ou oxydant d'une puissance connue, y compris beaucoup de métaux avec leurs oxydes et leurs sels; les principaux agents oxydants sont le permanganate de potassium, le bichromate de potassium et l'iode; et les agents réducteurs correspondants, les composés ferreux, stanneux et l'hyposulfite de sodium;

3. Quand la détermination de la substance résulte de sa précipitation à l'état d'une combinaison insoluble et définie; le dosage de l'argent décrit précédemment en est un exemple.

Cette classification n'embrasse pas toutes les opérations volumétriques qui peuvent être pratiquées, mais elle les divise en sections qui facilitent la description des réactifs et de leur préparation. Strictement suivie, elle peut dans quelques cas faire figurer l'analyse d'un produit sur deux ou trois chapitres. Le cuivre, par exemple, peut être dosé comme résidu par le permanganate potassique; on peut aussi le doser par précipitation à l'aide du sulfure de sodium. Le dosage du même métal par le cyanure de potassium, d'un autre côté, ne peut figurer ni dans l'un ni dans l'autre de ces chapitres.

On est donc fondé à s'écarter de cette classification; et pour rendre les recherches plus faciles, tous les procédés analytiques applicables à une matière donnée sont inscrits sous son nom.

Il y a lieu d'être surpris de voir une même substance dosée suivant des procédés volumétriques différents; mais avec un peu d'attention il est facile de se convaincre que dans beaucoup de cas il y a plus de facilité et d'exactitude à agir de cette façon.

L'opérateur peut manquer d'un réactif, ou bien il doit traiter un mélange contenant une substance qui fait obstacle à l'application de l'une des méthodes; ou bien rien ne s'oppose à son

choix : il fait alors un choix judicieux, aussi est-il d'une très grande importance que l'opérateur ait une pleine connaissance de la composition qualitative des matières qu'il va traiter, et qu'il se demande à chaque instant pourquoi telle ou telle chose est faite.

Il résulte de ce qui précède que le système volumétrique est applicable avec succès en mille circonstances par ceux qui n'ont pas reçu l'éducation complète des analystes ; mais nous ne pouvons guère compter sur les progrès de ce système en de telles mains.

Interrogé sur ces points : quelle est la première condition d'un bon procédé analytique ? je répondrais : l'exactitude ; quelle est la seconde, quelle est la troisième condition ? je répondrais encore : l'exactitude.

Il est sans doute aisé de sacrifier l'exactitude à un certain degré en vue de rendre facile l'exposé d'un système, mais de tels principes servent mal les véritables intérêts de la science.

Quand le système volumétrique a tout d'abord montré ses avantages, il a donné lieu à une multitude d'applications que le temps et l'expérience ont prouvé ne mériter pratiquement aucune confiance dans la plupart des cas.

Les esquisses de méthode de séparation de FLEISCHER ne sont malheureusement pas appuyées par des exemples ; et quiconque est bien familiarisé avec la pratique de l'analyse volumétrique peut déjà signaler des cas dans lesquels ces méthodes conduisent à des résultats d'une inexactitude désespérante, faute de ces minutieux détails ou de prescriptions que l'auteur a condamnées.

Il est vrai que pour appliquer le système volumétrique à des mélanges complexes de bases ou d'acides, l'opérateur doit être aussi expérimenté qu'un analyste consommé ; aucun système d'instruction ne peut être rédigé en vue de l'élève de façon à en faire un chimiste accompli. Pour ce dernier les instructions sont inutiles, et pour l'élève elles sont trompeuses et sans profit. Nous n'avons besoin que de jeter un coup d'œil sur la littérature de l'analyse chimique en général, pour voir combien il est important d'étudier dans ses détails la nature de chaque substance et ses propriétés particulières, afin que chaque jour apporte quelque progrès dans les procédés opératoires, gravimétriques ou volumétriques, jusqu'à ce jour considérés comme parfaits.

Dans ce présent livre j'ai, autant que je l'ai pu, développé la séparation des substances dans des chapitres spéciaux et indiqué quand les procédés sont applicables et quand ils ne le sont pas. Cette manière d'agir me semble la plus sûre pour le temps présent ; mais il convient par-dessus toutes choses que ceux qui se livrent à la pratique de l'analyse chimique soient de vrais chimistes et non plus de simples opérateurs techniques.

Je me suis efforcé de décrire aussi simplement que possible toutes les opérations et les réactions chimiques ; j'ai, à dessein, évité les expressions mathématiques abstraites, qui certainement sont plus conformes aux études modernes de la chimie scientifique, mais qui sont difficilement appliquées par l'opérateur technique.

INSTRUMENTS ET APPAREILS

LA BALANCE.

§ 2. Il est de toute nécessité de disposer de deux balances pour pratiquer avec succès tout le système d'opération de l'analyse volumétrique, l'une d'elles pouvant porter un kilogramme dans chaque plateau et sensible à cinq milligrammes. Cet instrument sert à la graduation des flacons, à leur vérification, ainsi qu'à la pesée des poids un peu considérables de réactifs purs pour la préparation des solutions titrées. La seconde balance doit être légère et très sensible, elle doit porter environ 50 grammes, elle oscille aisément, rapidement, quand on charge l'un de ses plateaux d'un ou deux dixièmes de milligramme. Cet instrument sert à la pesée des petites quantités de matières à essayer ; quelques-unes de ces matières sont hygroscopiques et demandent à être pesées rapidement et avec une grande précision. On s'en sert également pour vérifier l'exactitude de la graduation des pipettes et des burettes.

Pour tous les besoins techniques, une balance de moyenne grandeur et d'une sensibilité modérée suffit ordinairement, tout particulièrement s'il s'agit surtout de peser d'assez fortes quantités de substances à dissoudre, quand ces solutions doivent consécutivement être divisées pour le remplissage des vases gradués et des pipettes.

En plus des balances et des instruments gradués, l'opérateur

§ 3. ANALYSE VOLUMÉTRIQUE SANS POIDS. 7

doit aussi posséder quelques verres de Bohême (*Becherglas* des Allemands, *beaker* des Anglais), des capsules de porcelaine, des flacons, des entonnoirs, des agitateurs de verre, etc., comme dans l'analyse pondérale; par-dessus tout, il doit être familiarisé avec les méthodes de filtration, le lavage des précipités et les applications de la chaleur.

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE SANS POIDS.

§ 3. Cette méthode est plus curieuse que réellement importante, bien que, dans quelques circonstances faciles à imaginer, on puisse en trouver l'emploi. Pour la pratiquer il suffit de disposer : 1° d'une balance exacte; 2° d'un échantillon de la substance parfaitement pure, lequel servira de poids; enfin 3° d'une burette exacte remplie avec la solution convenable. Il n'est pas nécessaire de connaître la force de cette solution; mais son état de concentration doit être tel qu'il rende possible la manifestation de la réaction dans les conditions les plus favorables.

Si un échantillon parfaitement pur d'une substance, par exemple de carbonate de calcium, est placé sur un plateau de la balance, et que l'équilibre soit rétabli avec un échantillon impur de la même substance, et si tous les deux sont titrés avec le même acide, le nombre de c.c. de la liqueur acide employés pour la substance pure étant 100, le nombre des c.c. de la même liqueur employés pour la substance impure indiquera le pourcentage de carbonate de calcium pur contenu dans l'échantillon.

L'application de ce procédé est limitée naturellement à quelques substances que l'on peut avoir pures, et dont le poids ne varie pas quand on les laisse à l'air; mais si l'on était dans l'impossibilité de se servir comme poids d'une substance pure de la même nature, on peut y substituer quelquefois une autre substance pure, et l'on soumet les résultats au calcul. Par exemple, si l'on voulait déterminer le degré de pureté d'un échantillon de carbonate sodique et que l'on n'eût sous la main que du carbonate calcique pur, on pèserait des poids égaux des deux substances et l'on titrerait la substance impure avec l'acide. Pour répondre à la question posée, il devient nécessaire d'avoir un coefficient ou un facteur qui permette de convertir le nombre de c. c. requis par le carbonate sodique, pesé au lieu du carbonate calcique, en celui que

l'on aurait obtenu si l'on eût pesé du carbonate sodique pur. Le rapport des poids moléculaires de ces deux matières nous donnera ce facteur :

$$\frac{\text{Carbonate calcique } 100}{\text{Carbonate sodique } 106} = 0,9434.$$

En conséquence en multipliant le nombre des c. c. par ce facteur 0,9434 on aura le pourcentage du carbonate sodique pur. Cette méthode est applicable à un grand nombre de substances.

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE SANS BURETTE NI INSTRUMENT GRADUÉ.

§ 4. Cette méthode consiste à peser les solutions titrées au lieu de les mesurer. L'influence des variations de température est naturellement ici annihilée. L'instrument principal est un flacon mince, relié à un tube et à une poire soufflante, à peu près semblable à la burette (*fig. 5*), ou un instrument connu sous le nom d'alcalimètre de SCHUSTER. Une burette spéciale a été imaginée dans ce but par CASAMAJOR (C. N. v. xxxv, p. 98). La méthode donne des résultats d'une très grande exactitude, si l'on a préparé les solutions titrées avec soin, et si l'on a évité toute perte en versant le liquide. Elle exige plus de temps que les procédés ordinaires de l'analyse volumétrique, mais elle est plus exacte aux températures extrêmes.

LA BURETTE.

§ 5. Cet instrument sert à verser une quantité exactement mesurée d'une solution titrée. Il consiste invariablement en un long tube de verre d'égal calibre, sur la longueur duquel on a gravé à l'aide de l'acide fluorhydrique des divisions qui correspondent à des volumes connus de liquide.

On en connaît beaucoup de variétés sous les noms de leurs inventeurs, MOHR, GAY-LUSSAC, BINKS, etc.; mais comme quelques-uns de ces instruments ont une supériorité marquée sur d'autres, il n'est pas indifférent de prendre tel ou tel d'entre eux, aussi une courte description ne sera pas déplacée ici. La burette, avec robinet d'arrêt en verre ou un tube de caoutchouc muni d'une presse, qui fut imaginée par MOHR, et qui est représentée par les figures 1, 2 et 4, est préférable à toutes les autres pour les usages généraux.

Cet instrument est surtout avantageux par sa position verticale constante qui permet à l'opérateur la lecture immédiate

du nombre de divisions de la liqueur titrée qui a été employée à l'analyse. La quantité de liquide à écouler est réglée avec la plus rigoureuse exactitude avec le pouce et l'indicateur sur le ressort de la presse ou par la clef du robinet; et comme l'instrument n'est pas tenu à la main, on évite l'augmentation de volume que produirait la chaleur de la main sur le liquide,

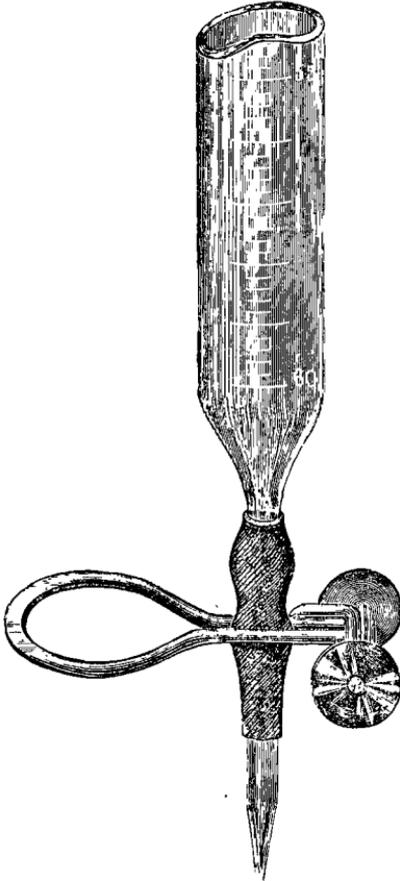


Fig. 1.

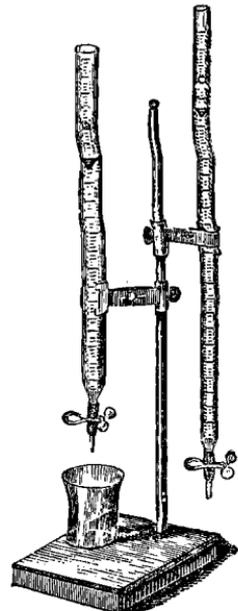


Fig. 2.

et de lire un volume incorrect, comme c'est le cas avec les instruments de BINKS ou de GAY-LUSSAC. Le principal désavantage de ces deux dernières formes d'instrument consiste dans la nécessité de les placer dans une position verticale pour effectuer correctement la lecture, et d'attendre que le liquide ait repris son niveau stable. La préférence doit donc être

accordée sans hésitation à la burette de MOHR partout où elle peut servir; mais elle ne saurait être employée pour les solutions de permanganate, parce que le tube de caoutchouc décomposerait la solution. On remédiera entièrement à cette difficulté en se servant d'une burette de même forme à laquelle on adapte un robinet de verre, et qui est représentée

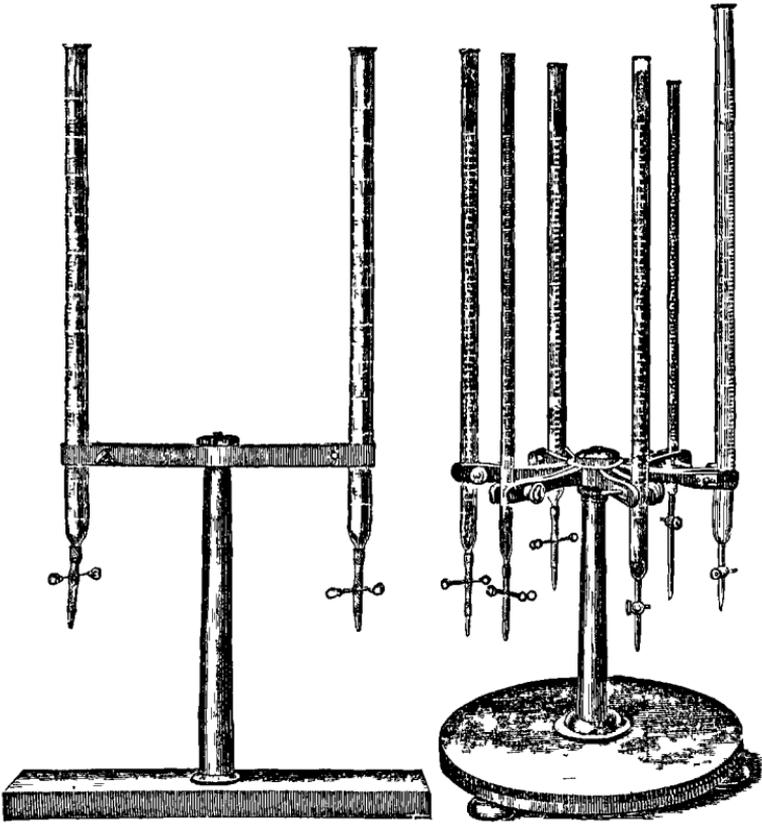


Fig. 3.

Fig. 4.

figure 4. Cette burette à robinet rend de grands services, car elle convient non seulement aux solutions de permanganate, mais aussi aux autres solutions; on peut aussi la disposer de telle façon qu'elle débite la solution goutte à goutte, laissant libres les deux mains de l'opérateur. Le robinet est soigneusement ajusté, et l'extrémité de la clef porte une virole de caoutchouc ou de peau de daim fixée de façon à faire obstacle à tout déplacement de la clef. A cause de l'action des alcalis caustiques

sur le verre, cette burette ne convient pas aux solutions concentrées de soude ou de potasse caustique, à moins qu'on ne les vide et qu'on ne les lave immédiatement après en avoir fait usage. Les figures 3 et 4 montrent deux supports pour les burettes de MOHR; dans la figure 4 les bras du support peuvent tourner.

Nous devons aussi à MOHR une autre forme de burette qui évite le contact du permanganate avec le caoutchouc, c'est la burette à pied, avec une boule élastique, qui est représentée par la figure 5.

L'écoulement du liquide par le tube de sortie peut être réglé avec une grande précision en pressant sur la boule; celle-ci doit être volumineuse et avoir deux ouvertures, l'une d'elles soudée au tube avec de la glu marine, l'autre sur un côté; c'est sur cette dernière que le pouce vient s'appliquer pour exercer la pression; quand le pouce est enlevé, la boule se remplit d'elle-même avec l'air.

La burette de GAY-LUSSAC, fixée sur un pied de bois, peut remplacer la précédente; pour cela, on adapte un bon bouchon à son extrémité ouverte, et l'on fait passer dans le bouchon un petit tube courbé à angle

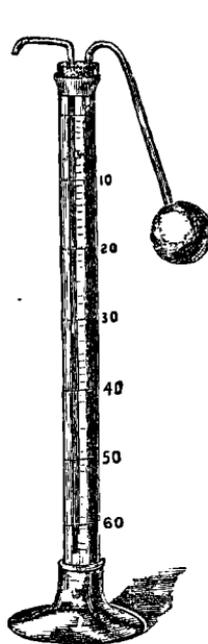


Fig. 5.

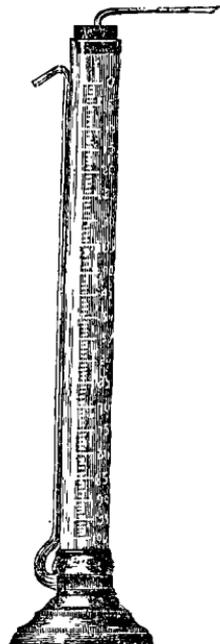


Fig. 6.

droit. Si l'on tient la burette de la main droite, on l'incline doucement vers le verre (*beaker*) ou le flacon dans lequel on doit apprécier la mesure du liquide; puis, la bouche appliquée sur le petit tube, en s'aidant de la pression thoracique, on fait sortir une partie du liquide de la burette. On évite de cette façon le désagrément de tenir l'instrument dans une position horizontale et le grand danger de répandre son

contenu; en même temps, il est possible de tenir le verre à précipité de la main gauche, d'agiter pour mélanger les liquides et de saisir avec plus de précision le moment où l'opération est terminée (*fig. 6*).

Il est une disposition de la burette de Mohr qui est extrêmement avantageuse pour faire une série d'analyses de même genre, par exemple, dans les usines à alcalis, les bureaux d'essai, etc. Elle consiste en une pièce de verre T placée entre

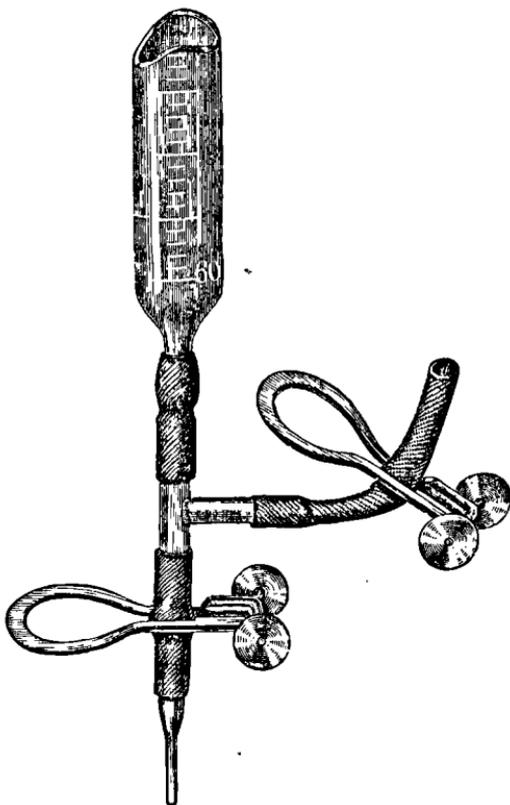


Fig. 7.

l'extrémité inférieure de la burette et la pince à ressort, laquelle met en communication la burette avec le réservoir de la solution titrée, placé sur un point plus élevé. Cette disposition permet de remplir la burette dès qu'elle est vide, par un siphon, graduellement, sans qu'il passe de bulles d'air, ce que l'on ne saurait éviter quand on remplit la burette avec un

entonnoir ou en versant à l'aide d'un flacon; elle évite, en outre, l'évaporation et la chute des poussières dans la burette ou le réservoir.

Les figures 7 et 8 montrent les détails de cette disposition.

Il faut quelquefois titrer une solution à une température

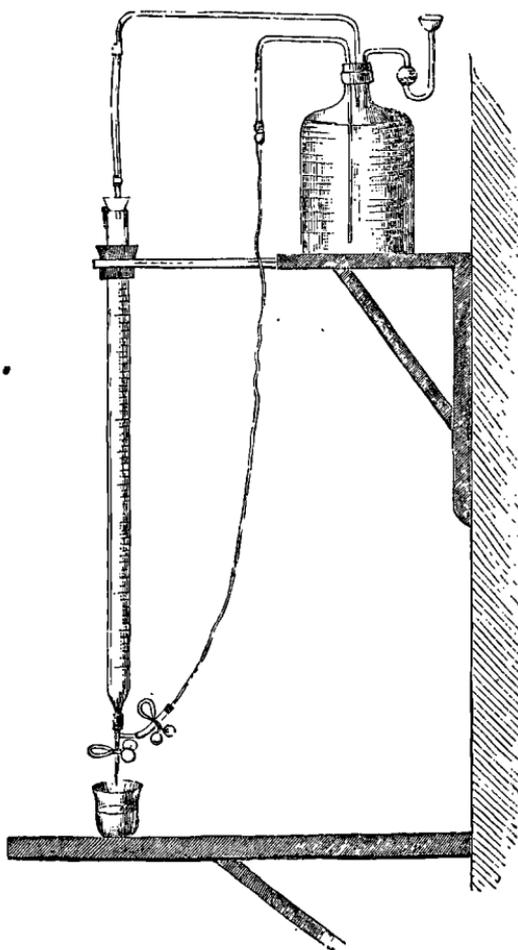


Fig. 8.

élevée et même à l'ébullition, par exemple dans le dosage du sucre avec une solution de cuivre; on ne pourrait plus se servir de la disposition recommandée pour la burette de Mohr puisque la vapeur qui se dégage du liquide chaud échauffe la burette et modifie le volume du liquide. On évite ce fâcheux

effet en se servant d'un plus long tube de caoutchouc, de façon que la burette soit à côté de la capsule ou du verre pendant qu'on les chauffe, et le tube élastique placé sur le bord; la pince à robinet est fixée entre les deux; la chaleur ne peut plus atteindre alors le liquide de la burette, puisque la pince à robinet ne peut lui servir de conducteur. Si cette disposition n'est pas adoptée, on fera usage d'une burette de GAY-LUSSAC ou d'une burette à boule.



Fig. 9.

La burette de GAY-LUSSAC, représentée par la figure 9, doit être fixée sur un support ou sur un pied de bois, afin que la lecture s'effectue correctement. En s'en servant comme il va être dit, on évite la plupart des inconvénients de cet instrument. La burette étant solidement fixée sur son pied, on la remplit, on la saisit de la main gauche par son pied, on en fait reposer l'extrémité supérieure sur le bord du vase à précipité qui contient la liqueur à essayer, et on verse goutte à goutte le contenu de la burette en agitant de temps en temps le contenu du vase avec une baguette de verre tenue

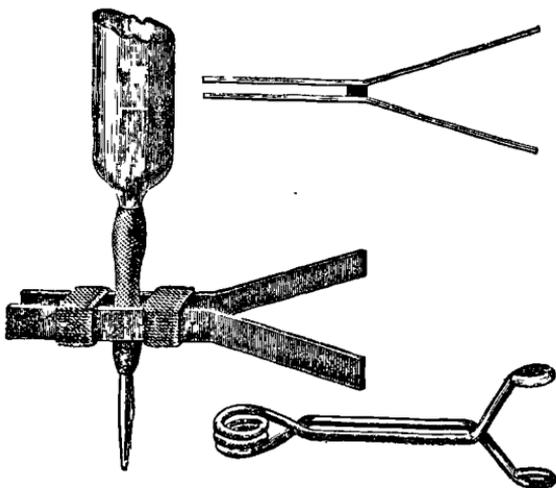


Fig. 10.

de la main droite. Par une légère élévation ou un faible abaissement de la main gauche, l'écoulement du liquide est régulier

jusqu'à la fin de l'opération; on évite de cette façon les désagrèments qu'amènent avec elles les positions verticales et horizontales successivement données à l'instrument.

La burette de GEISSLER diffère de celle de GAY-LUSSAC parce que le tube de petit calibre est renfermé dans le tube de plus grand calibre, mais comme cet instrument est d'une plus difficile construction, il ne s'est pas répandu.

La burette de BINKS, que l'on nomme souvent *la burette anglaise*, est bien connue et n'a pas besoin de description; elle est la moins recommandable, excepté pour les dosages très approximatifs.

Il est avantageux d'avoir des burettes graduées contenant 25 ou 30 c.c. divisés en $\frac{1}{10}$ c.c., de 50 c.c. divisés en $\frac{1}{2}$ c.c., et de 100 ou 110 c.c. divisés en $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{10}$ c.c.

La pince à robinet la plus généralement en usage pour la burette de MOUR est représentée par la figure 1. Elle est de laiton et soudée, aussi lui reproche-t-on qu'elle se brise fréquemment au contact des solutions. J'ai fait usage depuis quelque temps de pinces à robinet en fil d'acier et d'une seule pièce, elles ont été inventées par HART; le fil d'acier est ramolli à une haute température et replié comme le montre la figure 10. Quand il a reçu la forme voulue, la pince est soumise à la trempe pour lui donner les qualités d'un ressort.

La figure 10 montre une autre pince à robinet. Elle peut être de bois, de corne, et préférablement d'une tige de verre aplatie. Les leviers doivent être longs. Un morceau de liège de la même épaisseur que le tube élastique de la burette, dans le but d'obtenir une pression exacte, est ajusté aux angles des leviers comme le montre la figure.

On peut éviter l'emploi d'une pince à robinet, sans cesser d'obtenir un résultat très satisfaisant, en engageant une tige de verre pleine et peu serrée dans le tube élastique, entre l'extrémité de la burette et la broche. On serre solidement entre le doigt et le pouce le tube élastique qui entoure la tige de verre, un petit canal se forme et le liquide s'écoule; cet écoulement doit être surveillé par l'opérateur.

LA PIPETTE.

§ 6. Dans l'analyse volumétrique on emploie deux sortes de pipettes: l'une d'elles ne sert que pour une quantité déterminée de liquide, l'autre comprend tous les instruments gradués sur

la tige de manière à permettre à l'analyste de mesurer des quantités variables de liquide. Dans la première espèce, la graduation de la pipette simple est telle que l'écoulement a lieu par le seul poids du liquide, ou bien cet écoulement n'a lieu qu'à l'aide du souffle thoracique. La meilleure forme est celle où le liquide s'écoule par son propre poids, mais dans ce cas les dernières gouttes ne s'écoulent que très lentement; en mettant en contact l'extrémité inférieure de la pipette avec le bord mouillé du verre à précipité, l'écoulement est notablement activé; aussi dans la graduation de la pipette est-il préférable d'adopter cette manière d'opérer.

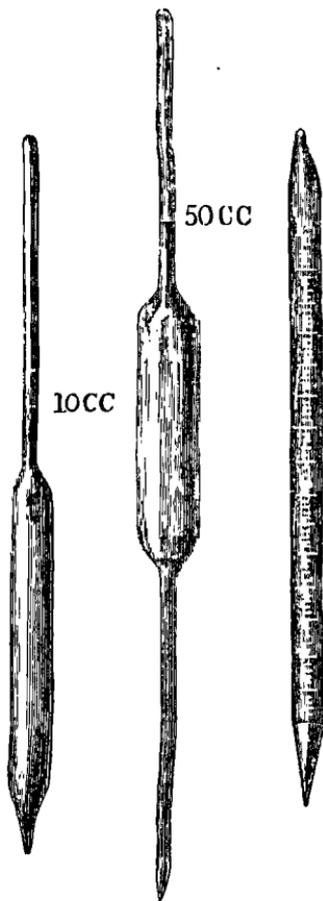


Fig. 11.

Dans les pipettes simples ou graduées, l'ouverture supérieure n'a que 3 ou 4 millimètres de diamètre, pour que la pression du doigt suffise à arrêter l'écoulement à un point déterminé.

On remplit les pipettes en aspirant le liquide avec la bouche à l'extrémité supérieure, à moins que le liquide ne contienne des substances volatiles ou des matières très toxiques, ce qui oblige à plonger entièrement la pipette dans le liquide et à essuyer exact-

tement sa surface externe avant de procéder à la mesure du liquide. On éprouve tout d'abord quelque difficulté à remplir la pipette au-dessus du trait indicateur, et à laisser écouler le liquide juste à ce niveau. En pratiquant des essais avec de l'eau pure on apprend à lever cette difficulté.

La figure 11 montre deux pipettes simples, l'une de petite, l'autre de grande capacité, et aussi une pipette de moyen volume. Il est aisé de comprendre qu'une pipette graduée sur

toute la longueur de la tige n'est pas un instrument commode pour l'analyse volumétrique, à cause de la difficulté que l'on éprouve à arrêter l'écoulement du liquide à un point déterminé et de lire exactement le volume. Son principal usage est dans le dosage approximatif de la force d'une solution titrée en cours de préparation.

LES FLACONS MESUREURS.

§ 7. Ces instruments indispensables ont des capacités variées; ils servent à étendre une solution titrée à un volume donné, à subdiviser les substances qui doivent être essayées au moyen de pipettes; ils trouvent beaucoup d'autres applications. Ils doivent avoir une ouverture suffisamment large, sur laquelle s'applique un bouchon de verre bien rodé; la ligne de graduation doit être un peu au-dessous du milieu du col, pour qu'il reste un espace suffisant pour rendre le liquide homogène en l'agitant. Il convient d'avoir des flacons de 100 c.c. (à verser), de 100, 200, 250, 300, 500 et 1000 c.c., ces derniers gradués pour leur contenance réelle. La figure 12 représente un flacon d'un litre.

SUR LA CORRECTION A FAIRE A LA LECTURE DES INSTRUMENTS GRADUÉS.

§ 8. La surface des liquides renfermés dans des tubes de petit diamètre est toujours courbe, en raison de l'action capillaire qu'exercent les parois de ces tubes, ce qui entraîne une grande difficulté dans l'appréciation du niveau du liquide. Si l'on prend le point le plus bas de la courbure pour fixer le tracé de la graduation, on a une correction proportionnelle constante, aussi cette méthode de lecture donne-t-elle les résultats les plus satisfaisants (voir fig. 13).

Pour lire les divisions d'un tube gradué, on peut aider l'œil

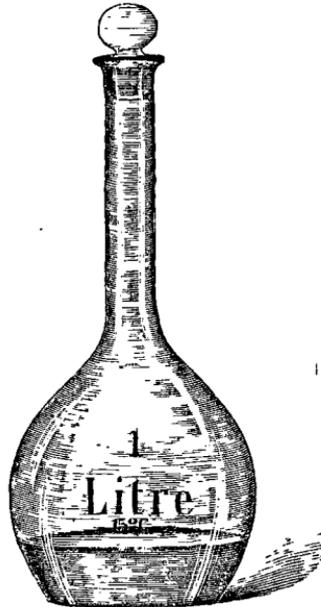


Fig. 12.

d'une petite carte, noire dans sa moitié inférieure et blanche sur le reste de sa surface. Si la ligne de séparation entre le

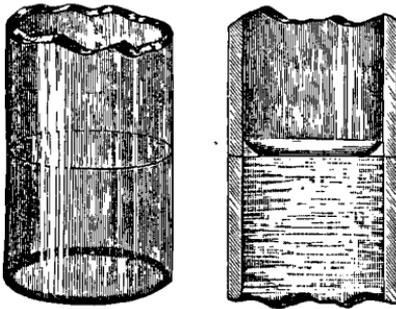


Fig. 13.

blanc et le noir est tenue à 3 ou 4 millimètres environ au-dessous de la surface du liquide, et que l'œil soit au niveau de cette surface, le ménisque apparaît alors vu à la lumière transmise un peu en bas sous la forme d'une ligne noire nettement tracée. Une carte semblable disposée sur un support de façon à glisser à volonté

est d'un grand usage pour graduer les burettes et les pipettes à l'aide d'un cathétomètre. On remplit la burette ou la pipette d'eau à la température convenable, et l'on apprécie par la balance le poids du contenu de chaque capacité de 10 c.c. de



Fig. 14.

liquide, ou de la quantité ainsi reconnue telle au moyen de la lunette. Pour fixer une de ces pipettes sur un support de burette, on ajuste à son extrémité supérieure un tube de caoutchouc terminé par une pince à robinet. L'opérateur consultera avec fruit les détails qui seront donnés dans la 7^e partie pour la graduation et la vérification des instruments mesureurs destinés à l'analyse des gaz. Il est à peine nécessaire de dire qu'en effectuant la lecture sur les burettes, les pipettes, les flacons, les traits de graduation devront toujours coïncider autant que possible avec le niveau de l'œil de l'opérateur.

Floteurs d'Erdmann. — Ce petit instrument qui accompagne quelquefois la burette de Mohr donne à la lecture de l'instrument une grande précision; il est représenté par la figure 14. Il consiste en une boule de verre allongée, d'un diamètre un peu plus petit que celui de la burette; elle est chargée dans sa partie inférieure d'un globule de mercure, à la façon d'un hydromètre. Dans sa partie supérieure elle porte un petit anneau ou crochet, qui sert à l'élever dans la burette ou à l'en sortir à l'aide d'un fil métallique recourbé;

sur le tour et à l'aide d'un diamant on a tracé sur sa partie médiane une circonférence ; c'est la superposition de cette ligne avec les traits de la graduation de la burette qui donne la véritable indication. On ne tient pas compte de la hauteur réelle du liquide dans la burette, parce que l'opérateur commence à la ligne tracée sur le flotteur placée juste en face du 0 marqué sur la burette ; les mêmes divisions proportionnelles sont constamment maintenues.

Il est très important que le flotteur se meuve aisément de haut en bas sans vaciller, et que la circonférence tracée sur sa surface reste toujours parallèle aux divisions de la burette. On apprécie toute la valeur de ce flotteur en vérifiant la burette elle-même ; cette opération donne le moyen de s'assurer qu'il n'existe entre les pesées de chaque 10 c.c. du liquide de la burette que

de très minimes différences si l'instrument est correct. Il ne faut pas oublier qu'une précision absolue ne peut être atteinte dans la graduation des instruments ; 5 ou 10 milligrammes d'eau par 10 c.c. sont une différence tout à fait négligeable.

Pour empêcher l'évaporation et la chute des poussières dans la burette de MOHR, pendant qu'elle est en service, on renverse sur son extrémité supérieure un verre ou un large tube. Sur les burettes qui renferment des solutions alcalines caustiques, on adapte un tube à absorption d'acide carbonique si cette solution doit rester exposée à l'air pendant un long temps.

En plus des flacons mesureurs, il faut encore avoir à sa

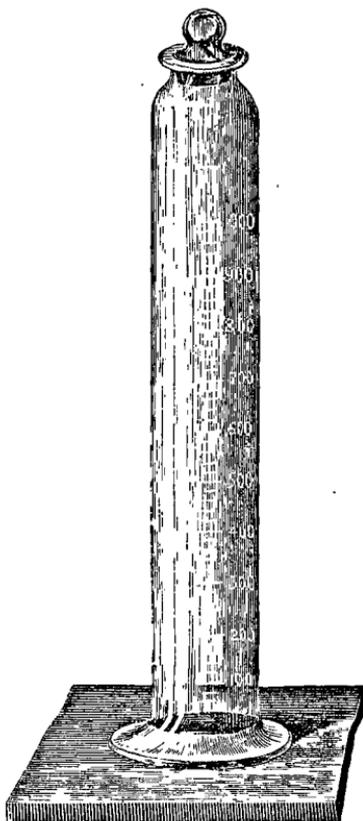


Fig. 15.

disposition des vases gradués de forme cylindrique, pour la préparation des liqueurs titrées, etc.

La figure 15 représente un cylindre fermé, destiné à effectuer des mélanges.

SUR LE SYSTÈME DES POIDS ET MESURES ADOPTÉ DANS L'ANALYSE VOLUMÉTRIQUE.

§ 9. Il est bien regrettable que le système décimal des poids et des mesures usité sur le continent ne soit pas universellement adopté en Angleterre pour les usages scientifiques et médicaux. Son uniformité est un grand avantage. L'unité de poids est le gramme (= 15,43235 grains troy), et un gramme d'eau distillée à 4° C. ou 39° Fahrenheit représente exactement 1 centimètre cube. Le kilogramme contient 1000 grammes, et le litre 1000 centimètres cubes.

Il n'est pas inutile de donner ici une courte description de l'origine du système décimal français, maintenant exclusivement mis en usage pour les besoins scientifiques en Prusse, en Autriche, en Hollande, en Suède, en Danemark, en Belgique et en Espagne.

La commission chargée en France de l'institution du système décimal des poids et mesures a pris pour étalon la longueur de l'arc méridien entre le pôle et l'équateur; elle a donné le nom de *mètre* (39,3710 pouces anglais) à la dix-millionième partie de cet *arc*, bien que l'exactitude de cette mensuration ait été contestée. Il eût été préférable, comme on l'a proposé depuis cette époque, que l'on eût pris pour *mètre* la longueur d'un pendule oscillant exactement 86,400 fois pendant une durée de 24 heures, soit une oscillation par seconde; cette longueur représente 39,1372 pouces anglais; dans cette condition on vérifierait beaucoup plus aisément le *mètre étalon* s'il eût subi quelque atteinte ou qu'il fût détruit. Le *mètre* représente 39,371 pouces anglais; ses multiples et ses subdivisions sont réglés systématiquement; le dixième du mètre s'appelle *décimètre*, le centième *centimètre*, et le millième *millimètre*.

Conformément à ces données, un cube d'eau distillée d'un décimètre de côté à son maximum de densité, 4° C., ou 39° Fahr., ou un *décimètre cube* pèse exactement un kilogramme, ou 1000 grammes; il occupe le volume d'un litre ou de 1000 centimètres cubes.

Ces simples rapports entre les liquides et les solides sont d'une grande importance dans un système d'analyse volu-

métrique comme aussi dans l'analyse ordinaire par pesée.

Il a déjà été dit qu'un centimètre cube contient 1 gramme d'eau distillée à son maximum de densité, c'est-à-dire vers 4° C., ou 39° Fahr.; mais comme il n'est guère possible d'opérer à cette température pendant plus d'un ou de deux mois de l'année, il est plus avantageux de prendre comme température type 16° C., ou environ 60° Fahr., en raison de ce que pendant l'hiver la plupart des laboratoires ont des appareils de chauffage et qu'en été, dans les circonstances ordinaires, la température ne s'y élève pas ordinairement au delà de 16° C. Aussi, en vue de rendre la graduation des instruments du système métrique aussi uniforme que possible, le centimètre cube correspondra à 1 gramme d'eau distillée à 16° C. Le centimètre cube vrai ne contient que 0^{sr},999 (exactement 0^{sr},998981) d'eau à 16° C.; aussi, en vue de faciliter le travail, et pour nous mettre d'accord avec nos propres étalons (anglais) de volume, il est avantageux de prendre pour 1 c.c. un gramme d'eau à 16° C. La différence est d'un millième. L'opérateur qui voudra graduer ses instruments pèsera donc dans chacun d'eux 250, 500 ou 1000 grammes d'eau distillée à 16° C. ou 60° Fahr.

FRESENIUS et d'autres chimistes se sont servis du litre exact dans la graduation de leurs instruments, aussi doit-il contenir 999 grammes à 16° C. MOHR, au contraire, emploie 1000 grammes d'eau à la température 17°,5, la différence s'élève à 1,2 c. c. pour 1 litre, ou environ 1/800.

On a déjà vu précédemment que j'ai adopté un moyen terme pour deux raisons : 1° parce qu'il est beaucoup plus aisé de vérifier les instruments d'essais au moyen de nombres ronds, tels que 5 ou 10 grammes; 2° parce qu'il existe en service plusieurs milliers d'instruments gradués entre ces deux extrêmes, et que ceux-ci ne sauraient être anéantis, l'adoption d'une moyenne diminue l'erreur que l'on commet avec ces divers instruments; d'ailleurs la différence entre le litre gradué à 4° et le litre gradué à 16° est d'un millième; il est donc facile de faire la correction pour avoir le litre exact.

Ces conditions ne sauraient suffire, il faut encore que chaque instrument soit en parfait accord avec tous les autres; on s'exposerait à un résultat inexact en se servant d'une burette de MOHR avec un flacon mesureur de FRESENIUS. Les opérateurs peuvent sans beaucoup de difficulté corriger la graduation de leurs flacons mesureurs pour la mettre d'accord avec celle de leurs petits

instruments gradués, s'ils diffèrent entre eux sur certains points.

Variations de la température. — Pendant la préparation des solutions titrées, il ne faut jamais oublier que les sels à dissoudre dans l'eau vont considérablement modifier le volume du liquide. On observe le même résultat en mélangeant deux solutions de sels différents ou d'acides. (Voyez GERLACH, « *Spezifische Gewichte der Salzlösungen* (1); » et GERLACH, « *Spezifische Gewichte von wässerigen Lösungen* (2). » *Z. a. C.* VIII, p. 245.)

Avec les solutions très concentrées la condensation du volume est toujours considérable; aussi en préparant ces solutions pour l'analyse volumétrique ou en les diluant avec un volume d'eau déterminé dans le but d'en faire servir une portion quelconque à une recherche, il faut laisser préalablement au mélange liquide le temps nécessaire pour qu'il reprenne son volume constant à la température fixée. Si l'on connaît la richesse d'une solution titrée à une température connue, la richesse qui correspond à une autre température ne peut être calculée qu'autant que l'on connaît le coefficient de dilatation du liquide. La variation ne peut pas être calculée avec des tables de dilatation de l'eau distillée; GERLACH a montré que des solutions même pauvres d'acides et de sels se dilatent beaucoup plus que l'eau pour une même augmentation de la température. Le coefficient de dilatation pour l'eau est connu, il sert à la vérification des instruments qui ont besoin d'être très exactement gradués. La petite table qui suit contient les nombres nécessaires à cette correction. (WATT'S *Dict. of Chem.*, I, p. 236.)

Le poids de 1000 c.c. d'eau à t° C., déterminé à l'aide de poids de cuivre dans l'air à t° C., et à la pression 0^m,760, est égal à 100 — x grammes.

De faibles variations atmosphériques peuvent être entièrement négligées.

t°	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
x	1,34	1,43	1,52	1,63	1,76	1,89	2,04	2,22	2,37	2,55	
t°	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
x	2,74	2,95	3,17	3,39	3,63	3,88	4,13	4,39	4,67	4,94	5,24

(1) Poids spécifique des solutions salines.

(2) Poids spécifique des solutions aqueuses.

Il faut aussi conclure des observations précédentes, qu'en ce qui concerne la mensuration des liquides, on arrive aux meilleurs résultats en se servant de solutions aussi diluées que possible. On ne peut être absolument certain de la force des solutions types qu'en recourant à la balance, car le poids de l'agent actif et celui de la solution restent indépendants de la température.

CASAMAJOR (*C. N.* XXXV, p. 160) s'est servi des données de MATTHIESSEN dans ses recherches sur la dilatation du verre, de l'eau et du mercure, pour construire une table des corrections à faire quand on fait usage d'une liqueur titrée faible à une température différente de celle à laquelle elle avait été préparée.

Le coefficient de la dilatation de l'eau varie avec la température; le coefficient de dilatation du verre est constant à toutes les températures supérieures à 100°. La correction du volume dans les burettes de verre est le coefficient connu de la dilatation de chaque c. c. d'eau pour 1° C., diminué du coefficient connu de la dilatation du verre à la même température.

Il n'est pas nécessaire de reproduire ici en entier le tableau de CASAMAJOR, j'en donne ci-dessous un abrégé.

La température normale est 15° C.; les nombres du tableau représentent les contractions relatives au-dessous de 15° C., et les dilatations au-dessus de 15° C.

Deg. C.		Deg. C.	
7 -	0,000612	24 +	0,001686
8 -	0,000590	25 +	0,01919
9 -	0,000550	26 +	0,02159
10 -	0,000492	27 +	0,02405
11 -	0,000420	28 +	0,02657
12 -	0,000334	29 +	0,02913
13 -	0,000236	30 +	0,03179
14 -	0,000124	31 +	0,03453
15	Normal	32 +	0,03739
16 +	0,000147	33 +	0,04035
17 +	0,000305	34 +	0,04342
18 +	0,000473	35 +	0,04660
19 +	0,000652	36 +	0,04987
20 +	0,000841	37 +	0,05323
21 +	0,001039	38 +	0,05667
22 +	0,001246	39 +	0,06010
23 +	0,001462	40 +	0,06382

A l'aide de ces nombres il est facile de calculer le volume du liquide à 15° C. qui correspond au volume observé à une

autre température. Si 35 c.c. d'une solution ont été employés à 37° C., la table montre qu'en passant de 15° à 37° un c. c. d'eau s'est dilaté à 1,005323 c.c.; en conséquence, en divisant 35 c.c. par 1,005323, on obtient le quotient 34,819 c.c., qui représente le volume à 15° correspondant à 35 c.c. à 37°. L'opération peut être simplifiée en obtenant le facteur, ainsi :

$$\frac{1}{1,005323} = 0,994705$$

Il est aisé de construire une table qui donne le facteur pour chaque degré de température.

Ces corrections ne sont point applicables aux solutions concentrées, telles que les solutions normales d'alcalis ou d'acides; dans les grands écarts de la température ces solutions doivent être employées sur la balance.

On n'obtient des burettes et des pipettes exactement graduées qu'à l'aide de machines bien construites, et par conséquent généralement loin de l'analyste; en conséquence, elles doivent être essayées avec soin par l'analyste avant d'être mises en service, car elles sont loin d'avoir toujours l'exactitude qu'elles promettent. Pour vérifier les burettes et les pipettes, il suffit de laisser écouler 10 c.c. d'eau distillée de chacun de ces instruments dans une capsule ou dans un flacon bien desséché et exactement taré. Si le poids du liquide à 16° C., ou 60° Fahr., est 10 grammes, cette épreuve suffit; les 10 c.c. suivants sont extraits de la même manière et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le liquide ait été essayé; des différences de 5 à 10 milligrammes sont négligeables. THORPE (*Quantit. Chem. Anal.*, p. 119) fixe la burette ou la pipette avec un tube élastique et une pince-robinet à une balance, et il détermine le poids du liquide après chaque extraction partielle.

Non seulement il convient d'avoir un flacon de la capacité d'un litre, mais aussi des flacons gradués de 100, 200, 250, 300 et 500 c.c.; ces flacons rendent de grands services quand il s'agit de subdiviser une petite quantité de liquide en fractions plus petites. Supposons, par exemple, que l'on désire prendre la dixième partie d'une solution en vue d'en séparer un seul élément constitutif: on la verse dans un flacon de 200 c.c. que l'on remplit jusqu'au trait avec de l'eau ou un autre liquide approprié et l'on agite; on en extrait 20 c.c. avec une pipette et l'on obtient ainsi la quantité cherchée.

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE FONDÉE SUR LE SYSTÈME D'ÉQUIVALENCE CHIMIQUE ET PRÉPARATION DES SOLUTIONS NORMALES TITRÉES.

§ 10. Quand l'analyse volumétrique prit naissance, les solutions destinées aux dosages furent généralement préparées pour chaque substance en particulier avec un réactif spécial, et la force de la solution titrée fut calculée en vue d'obtenir les résultats en centièmes. En conséquence, dans l'alcalimétrie, on avait une solution titrée acide pour le dosage de la soude, une autre pour la potasse, une troisième pour l'ammoniaque, et ainsi de suite, ce qui nécessitait toute une collection de liqueurs titrées.

GRIFFIN et URE semblent les premiers avoir conseillé l'emploi de solutions d'essais fondées sur le système atomique; MOHR a suivi leurs traces, il a complété l'œuvre et publié un grand nombre de méthodes d'analyses qui ont une grande valeur par elles-mêmes et en raison des services qu'elles rendent à la chimie scientifique et surtout technique. MOHR a ajouté à ces méthodes de nombreuses recherches originales, il a perfectionné les instruments nécessaires au point qu'en toute justice on doit l'appeler le père du système volumétrique.

Solutions normales. — Il est de la plus haute importance qu'il n'y ait aucun malentendu sur ce que l'on appelle une solution normale. Une solution normale est préparée de telle façon qu'un litre, à la température de 16° C., contient la substance active pesée en grammes qui correspond à son équivalent d'hydrogène ($H = 1$). Les solutions semi-normales, quinti-normales, décinnormales et centinnormales sont quelquefois employées; on les désigne brièvement par solutions $\frac{N}{2}$, $\frac{N}{5}$, $\frac{N}{10}$ et $\frac{N}{100}$.

Quand les substances sont univalentes, comme l'argent, l'iode, l'acide chlorhydrique, le sodium, etc., l'équivalent et le poids atomique (ou dans le cas des sels, les poids moléculaires) sont identiques; aussi une solution normale d'acide chlorhydrique doit contenir 36^{gr},37 de cet acide dans un litre, et la solution d'hydrate de soude 40 grammes. Quand les substances sont bivalentes, comme le plomb, le calcium, l'acide oxalique, l'acide sulfureux, les carbonates, etc., l'équivalent est la moitié du poids atomique, et dans le cas des sels la moitié du poids moléculaire; aussi une solution normale d'acide oxalique doit-elle contenir 63 grammes de cet

acide cristallisé dissous dans de l'eau, la solution totale mesurant un litre.

De plus quand les substances sont trivalentes, tel est l'acide phosphorique, une solution normale de phosphate sodique doit contenir $\frac{355}{8} = 44^{\text{sr}},3$ de ce sel, dissous dans de l'eau distillée, la solution diluée au volume total d'un litre.

Il est important de ne pas perdre de vue qu'en préparant des solutions pour l'analyse volumétrique, on ne doit pas toujours faire correspondre la valeur du réactif à son poids équivalent d'hydrogène, mais tenir surtout compte des réactions particulières à certaines analyses; par exemple, l'étain est un métal quadrivalent, mais quand on se sert du chlorure stanneux comme agent de réduction dans les analyses de fer, on prend la moitié et non pas le quart du poids moléculaire, ce que montre l'équation $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + \text{SnCl}^2 = 2\text{FeCl}^2 + \text{SnCl}^4$.

De même, quand on fait usage d'une solution de permanganate potassique MnKO^3 comme agent d'oxydation, c'est de l'oxygène utile qu'il faut tenir compte, et par conséquent on prépare une solution qui renferme un cinquième du poids moléculaire $\frac{155}{5} = 31^{\text{sr}},6$ de permanganate sous le volume d'un litre.

D'autres cas se présenteront, qui seront décrits à leur place avec tous les détails nécessaires.

L'exemple suivant est destiné à montrer comment on effectue les calculs dans ces sortes d'analyses.

Chaque c.c. de $\frac{N}{10}$ de la solution d'argent doit contenir $\frac{1}{10000}$ du poids atomique de l'argent = $0^{\text{sr}},010766$; il doit exactement précipiter $\frac{1}{10000}$ du poids atomique du chlore = $0,003537$ d'une solution de chlore.

Dans le cas de l'acide oxalique normal, chaque c.c. doit contenir $\frac{1}{2000}$ du poids moléculaire de cet acide = $0^{\text{sr}},063$, et peut neutraliser $\frac{1}{2000}$ du poids moléculaire du monocarbonate sodique = $0^{\text{sr}},053$, ou bien il se combine à $\frac{1}{2000}$ du poids atomique d'un métal diatomique comme le plomb = $0,1032$, ou bien il sature exactement $\frac{1}{1000}$ du poids moléculaire de l'hydrate sodique = $0^{\text{sr}},040$, et ainsi de suite.

Il est d'un grand avantage dans ce système d'équivalence que les nombres qui servent de coefficients pour les calculs de ces analyses soient familiers, et que les solutions correspondent l'une à l'autre, à volumes égaux. Nous n'avons vu jusqu'ici qu'une partie de ses avantages. Dans les applications techniques, il est conforme au système général d'employer des

§ 10. PRÉPARATION DES SOLUTIONS NORMALES. 27

solutions d'une richesse systématique et de faire varier le poids de la substance à essayer suivant le poids de son équivalent.

En conséquence de ce qui précède, les solutions normales contiennent :

Acide oxalique cristallisé.....	= 63 gr. par litre
Acide sulfurique.....	= 49 »
Acide chlorhydrique.....	= 36,37 »
Acide azotique.....	= 63 »
Carbonate sodique anhydre.....	= 53 »
Hydrate de soude.	= 40 »
Ammoniaque.....	= 17 »

100 c.c. de l'une de ces solutions normales acides neutralisent exactement 100 c.c. d'une solution normale alcaline, ou la quantité correspondante de substance pure contenue dans 100 c.c. Nous rencontrons continuellement dans le commerce des substances impures qui servent dans les manufactures, et il est nécessaire de savoir quelle est la proportion de substances pures qu'elles renferment.

Prenons pour exemple la soude raffinée (carbonate sodique). Si ce produit est absolument pur, 5^{sr},3 seront saturés exactement par 100 c.c. d'une solution acide normale. Si donc nous pesons ce poids de matière, que nous le dissolvons dans l'eau, et qu'après l'avoir additionné de tournesol nous faisons tomber dans ce mélange, à l'aide d'une burette de 100 c.c., l'acide normal, le nombre de c.c. nécessaire à la saturation indique en centièmes la quantité de carbonate de soude pur contenue dans l'échantillon. S'il a fallu 90 c.c., l'échantillon contient 90 p. 100.

Autre exemple. — Un manufacturier achète de l'acide sulfurique ordinaire, il demande à connaître la quantité exacte d'acide pur qu'il renferme; on pèse 4^{sr},9 que l'on étend d'eau et additionne de tournesol, et l'on verse dans ce mélange, à l'aide d'une burette de 100 c.c., la solution normale alcaline jusqu'à la saturation; le nombre de c.c. indique en centièmes la quantité réelle d'acide. S'il a fallu 58,5 c.c., l'acide contient 58,5 p. 100.

Supposons encore que l'analyste veuille connaître l'équivalent en centièmes de la soude caustique sèche, libre et combinée, contenue dans le précédent échantillon de soude brute; sans le calculer d'après la quantité de carbonate constatée par l'expérience précédente, il en traite 3^{sr}, 1 de la même manière et le nombre de c.c. de liqueur acide indique en centièmes la quantité d'oxyde de sodium. Dans le même échantillon, si

52,6 c.c. sont nécessaires, il y a 52,6 p. 100 d'oxyde sodique ou 90 p. 100 de carbonate sodique.

Méthodes pour déterminer en centièmes la pureté des substances commerciales. — Les règles à suivre pour obtenir en centièmes la quantité de la substance pure d'un article de commerce, tels sont les alcalis, les acides, divers sels, à l'aide des solutions normales systématiques que nous avons décrites, sont les suivantes :

Avec les solutions normales on doit peser $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{20}$ (suivant l'atomicité) du poids moléculaire exprimé en grammes de la substance à analyser; le nombre de c.c. nécessaire à la manifestation de la réaction cherchée exprime en centièmes la quantité de substance.

Avec les solutions décimes, on prend $\frac{1}{100}$ ou $\frac{1}{200}$ du poids moléculaire exprimé en grammes, et le nombre des c.c. nécessaires pour produire la réaction finale exprime également en centièmes la quantité réelle de substance.

Facteurs ou coefficients pour le calcul des analyses. — Il arrive assez fréquemment qu'en raison de la nature de la substance à analyser ou de celles qui l'accompagnent, on ne peut faire l'analyse en centièmes régulièrement. Supposons, par exemple, que l'opérateur ait à titrer une solution contenant une quantité inconnue de potasse caustique, il en prend un poids ou un volume déterminé, qu'il sature exactement avec la liqueur acide, à l'aide de la burette, en présence du tournesol. Il a fallu 32 c.c. pour amener la neutralisation. Le calcul est le suivant :

Le poids moléculaire de l'hydrate de potasse étant 56, 100 c.c. de la solution normale acide saturent 5^{sr},6; par conséquent 100 c.c. : 5^{sr},6 :: 32 c.c. : $x = \frac{5,60 \times 32}{100} = 1^{\text{sr}},792$ KHO.

Plus simplement, on multiplie le nombre de c.c. par le $\frac{1}{1000}$ (ou le $\frac{1}{2000}$ si la substance est bivalente) du poids moléculaire de la substance, ce qui donne immédiatement la quantité de substance présente.

Autre exemple : on a pris 1 gramme de marbre, ou de pierre à chaux, pour déterminer la quantité de carbonate de calcium pur qu'il renferme; on a effectué exactement la saturation avec la solution normale d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique (les acides sulfurique et oxalique ne peuvent servir dans ce cas), et il a fallu 17,5 c.c.; en conséquence, $17,5 \times 0,050$

(deux millièmes du poids moléculaire de Ca CO_3) donne $0^{\text{sr}},875$, et comme on a opéré sur 1 gramme de matière = $87,5$ p. 100 de carbonate de calcium.

Conservation des solutions. — Certaines solutions, en raison de leur facile décomposition, ne peuvent pas être conservées pendant un long temps avec leur force initiale; aussi faut-il vérifier leur titre chaque fois que l'occasion se présente d'en faire usage. Le chlorure stanneux et l'acide sulfureux sont des solutions de ce genre. On a imaginé des vases de formes particulières qui permettent de conserver les liquides que l'accès de l'air peut altérer; les figures 16 et 17 montrent deux de ces dispositions.



Fig. 16.

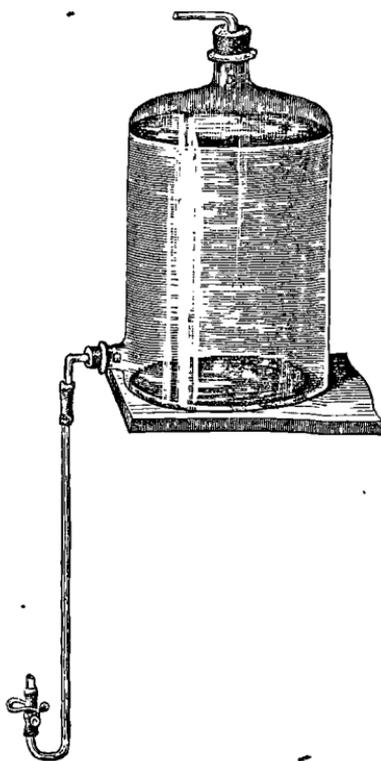


Fig. 17.

La figure 16 représente un flacon spécialement destiné aux solutions alcalines caustiques; le tube qui s'engage dans le bouchon de caoutchouc est rempli de chaux sodée reposant sur du coton cardé.

L'appareil fig. 17, dû à MOHR, est un important perfectionnement du précédent, car il permet de remplir une burette avec la solution contenue dans le flacon, sans que l'air y pénètre. Ce vase est applicable aux solutions d'alcalis caustiques, de baryte, de chlorure stanneux, de permanganate, d'acide sulfureux, et à tous les liquides que le contact de l'oxygène modifie. Les bouchons sont bien desséchés et imprégnés de paraffine; plus avantageusement encore on y substituera des bouchons de caoutchouc; on verse à la surface de la solution une mince couche du pétrole habituellement brûlé dans nos lampes; ce liquide, en raison de sa faible densité, surnage la liqueur titrée, et devient une barrière impénétrable à l'air; et, comme ce produit (qui doit être de la plus grande pureté) n'est pas altéré par les solutions en raison de leur grande dilution, il offre de grands avantages. Quant aux solutions sur lesquelles l'air n'a pas d'action, elles doivent être contenues dans des bouteilles fermées avec le plus grand soin; on applique sur leurs bouchons une feuille de caoutchouc ou une vessie afin d'empêcher l'évaporation de leur contenu; au moment d'en faire usage on doit toujours les agiter, surtout si elles ne sont pas complètement remplies. La lumière vive a une grande influence sur la stabilité de quelques solutions; aussi est-il prudent de conserver dans l'obscurité toutes les solutions qui ne sont pas en service, et ce à une température qui ne dépasse pas 15 ou 16° C.

SUR LES PROCÉDÉS DIRECTS ET INDIRECTS D'ANALYSES ET LEUR LIMITE D'EMPLOI.

§ 11. La méthode directe comprend toutes les analyses où la substance à examiner est décomposée par le simple contact d'une quantité connue ou d'une proportion équivalente d'une autre matière capable de se combiner avec elle, et où la fin de la décomposition se manifeste dans la solution elle-même.

Elle comprend aussi les analyses dans lesquelles la substance réagit sur une autre pour dégager un équivalent de cette dernière, celle-ci est ensuite dosée comme à la place de celle qui est recherchée.

On a des exemples de cette méthode dans le dosage du fer par le permanganate potassique, où la magnifique coloration rose du permanganate annonce la fin de la réaction.

Le titrage des acides et des alcalis rentre aussi dans cette

classe, car la grande sensibilité du tournesol, du curcuma et des autres indicateurs, amène un léger changement de leur coloration par un excès d'acide ou d'alcali.

On trouve un exemple de la méthode indirecte dans le dosage des minerais de manganèse et d'autres peroxydes et acides oxygénés, quand on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. On dose le chlore comme quantité équivalente de l'oxygène déplacé. Nous devons à BUNSEN un grand nombre de procédés exacts fondés sur ce principe.

La méthode des résidus est celle où la substance à analyser n'est pas elle-même dosée, mais où le dosage a pour objet une autre matière ajoutée à la première soit dans le but de former une combinaison avec elle, soit de la décomposer; et comme la quantité ou la valeur de la matière ajoutée est connue, et que les conditions de sa combinaison sont aussi connues, en déduisant le reste ou l'excédent (qui est en liberté) de la quantité originale, on a immédiatement la quantité proportionnelle de la substance cherchée.

Voici un exemple du principe précédent : supposons qu'il s'agisse de faire l'essai d'un échantillon naturel de carbonate calcique ou barytique. Il n'est pas possible d'apprécier rigoureusement les quantités des solutions normales d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique nécessaires à leur décomposition. Il faut absolument employer un excès d'acide et la chaleur pour les dissoudre; si donc on a d'abord employé à cette dissolution un excès mesuré d'acide normal et qu'ensuite on ait titré à l'aide du tournesol et de l'alcali normal, on connaîtra la quantité d'acide laissée en liberté, et on déduira par le calcul la quantité d'acide entrée en combinaison.

Dans quelques analyses il faut de toute nécessité ajouter une substance qui serve à indiquer le moment précis où la réaction est terminée; tels sont le tournesol et les couleurs azo dans l'alcalimétrie, le chromate potassique dans les dosages de l'argent et du chlore, et l'amidon dans le dosage de l'iode.

Il y a d'autres procédés où la fin de la réaction n'est déterminée qu'à l'aide d'un indicateur employé en dehors de la solution; tel est le dosage du fer par le bichromate de potassium, quand une goutte du liquide est mise au contact d'une autre goutte de cyanoferride de potassium sur une plaque ou sur une assiette blanche; dès que le mélange des deux liquides ne donne plus lieu à une coloration bleue, l'opération est terminée.

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE PAR SATURATION

ALCALIMÉTRIE.

§ 12. GAY-LUSSAC a fondé son système d'alcalimétrie sur une solution titrée de carbonate de soude correspondante à une solution d'acide sulfurique; et comme il avait surtout en vue les manufactures de soude, il n'est pas douteux que ce système est celui qui remplit le mieux le but. Il offre surtout cet avantage qu'on obtient plus facilement du carbonate sodique pur que toute autre forme d'alcali. MOHR a substitué l'alcali caustique au carbonate, il en détermine la force au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique ou sulfurique. Ce système offre cet avantage : l'emploi de l'alcali caustique évite les inconvénients de l'action de l'acide carbonique sur le tournesol; en substituant les couleurs azo au tournesol on n'a plus cet inconvénient à redouter quand on se sert du carbonate.

INDICATEURS EMPLOYÉS DANS L'ALCALIMÉTRIE.

§ 13. 1. **Solution de tournesol.** — (a) Dans l'essai des acides et des alcalis on se sert habituellement d'une solution de tournesol comme indicateur; on la prépare en faisant digérer dans un demi-litre d'eau distillée environ 10 grammes de tournesol, pendant quelques heures, dans un endroit suffisamment chaud, décantant le liquide clair qui surnage, ajoutant quelques gouttes d'acide azotique pour produire une teinte violette. On conserve le liquide dans un flacon ouvert (fig. 18), à col étroit, dans lequel s'engage un tube à boule qui sert à enlever quelques gouttes chaque fois qu'il en est besoin. Si parfois la couleur du liquide tend à disparaître, on la rétablit en l'exposant à l'air dans une assiette.

(b) On obtient une solution plus pure de tournesol de la façon suivante : on fait bouillir le tournesol réduit en poudre grossière avec deux ou trois fois son poids d'alcool à 80 p. 100 ou d'esprit de bois, on rejette le liquide ainsi obtenu (parce qu'il renferme des matières colorantes qui gênent la réaction propre du tournesol), puis on fait digérer le tournesol dans de l'eau distillée froide, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que toute

la matière colorante soit enlevée. On mélange les liquides, on les laisse reposer, on décante le liquide clair et on l'additionne d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il soit franchement rouge, puis on le fait bouillir pour décomposer les carbonates et les convertir en sulfates, enfin par une addition ménagée d'eau de baryte on rétablit la couleur bleue ou violette, on fait passer quelques bulles d'acide carbonique dans le liquide, on laisse déposer le sulfate et le carbonate de baryum; enfin, après un repos suffisant, on décante pour l'usage.

(c) On obtient une matière bleue encore plus pure en opérant comme il suit : on traite par l'eau chaude le tournesol solide à plusieurs reprises pour dissoudre toutes les parties solubles; on réduit les liqueurs extractives à un petit volume, on leur ajoute un faible excès d'acide acétique en vue de décomposer les carbonates, on évapore de nouveau en consistance d'extrait; on introduit ce dernier dans un verre à saturation, on y ajoute une assez grande quantité d'alcool à 90 p. 100 ou d'esprit de bois : ce liquide précipite la matière bleue, tandis que les acétates alcalins et la matière rouge restent en dissolution; on jette le tout sur un filtre, on lave le précipité à l'alcool, enfin la matière bleue est redissoute dans l'eau distillée, à chaud, filtrée et conservée pour l'usage.

L'acide carbonique libre entrave considérablement l'apparition de la coloration bleue; on ne peut éviter cet inconvénient, dans le titrage des liqueurs acides avec les carbonates alcalins, qu'en faisant bouillir le liquide pendant l'opération, pour chasser le gaz. Si cette précaution n'est pas prise, il est aisé de dépasser la neutralité en cherchant à manifester la coloration bleue. On éprouve la même difficulté à obtenir la coloration rouge quand on se sert des acides pour titrer les carbonates alcalins, de là vient la grande importance des solutions alcalines caustiques exemptes d'acide carbonique dans l'acidimétrie.



Fig. 18.

On a quelquefois besoin de pratiquer le titrage à l'aide du tournesol pendant la nuit. Ordinairement ni le gaz d'éclairage ni la lampe à huile ordinaire ne permettent de saisir la réaction finale d'une façon satisfaisante; mais on peut avoir une très subtile ligne de démarcation entre le bleu et le rouge en ayant recours à une lumière monochromatique; avec la flamme jaune du sodium, le rouge apparaît parfaitement incolore, tandis que le bleu, ou le violet, se montre pareil à un mélange d'encre noire et d'eau; le passage s'effectue aussi nettement que celui que l'on observe à la lumière du jour.

L'opération doit être faite dans une chambre absolument obscure; et la flamme peut être obtenue en chauffant une feuille de platine enroulée et saupoudrée de sel de cuisine, ou un fragment de pierre ponce saturée d'une solution du même sel et placée dans la flamme d'un bec de Bunsen.

2. Papier de tournesol. — On l'obtient en plongeant des bandes de papier à filtrer dans la solution de tournesol et les laissant dessécher.

3. Solution de cochenille. — L'avantage que présente cet indicateur consiste dans son inaltérabilité en présence de l'acide carbonique; il sert également à la lumière du gaz. On peut donc en obtenir de bons résultats avec les solutions des terres alcalines, comme la chaux et l'eau de baryte; sa coloration est tout particulièrement sensible et nette avec les alcalis et les terres. La solution est préparée avec 3 grammes de poudre de cochenille que l'on fait digérer dans un quart de litre d'un mélange de 4 parties d'eau et 1 partie d'alcool. Elle est naturellement d'un rouge jaune, que les alcalis font virer au violet; les acides minéraux ramènent la coloration primitive. Elle est moins sensible aux acides faibles que le tournesol, aussi lui préfère-t-on ce dernier pour ces acides. On ne peut en faire usage ni en présence des sels d'alumine ou de fer, ni des acétates.

4. Papier de curcuma. — PETTENKOFER, dans ses dosages d'acide carbonique par l'eau de baryte, a préféré le curcuma comme indicateur. La meilleure manière de l'obtenir consiste à faire digérer à plusieurs reprises les fragments de racines de curcuma dans une petite quantité d'eau, pour les priver d'une quantité assez considérable de matières colorantes, puis à les mettre dans de l'alcool, et de tremper des bandes de papier à filtrer dans la solution alcoolique, de les sécher, enfin de les

conserver dans l'obscurité. L'excès de baryte est dosé par la liqueur $\frac{N}{10}$ oxalique ou par $\frac{N}{10}$ acide chlorhydrique; dès qu'une goutte du mélange mise en contact avec le papier réactif ne produit plus une teinte brune sur ses bords, c'est que l'opération est terminée.

Indicateurs dérivés des couleurs Azo, etc.

La préparation de quelques-unes de ces couleurs n'est pas publiée; mais il est aisé de se les procurer dans un assez grand état de pureté, et il n'est nullement nécessaire de discuter ici leur composition. Elles ont une sensibilité extrême, mais il n'est pas certain que tous les opérateurs distinguent également tous les changements de coloration auxquels elles donnent lieu.

5. **Orangé de Poirrier 3.** — GREVILLE WILLIAMS fait l'éloge de cette matière, après avoir fait des essais comparatifs entre cet orangé et le tournesol dans des dosages de carbonate sodique. On prépare cet indicateur en dissolvant 0^{gr},10 de matière orangée dans 100 c.c. d'eau; ou prend 0,1 à 0,2 c.c. de solution à chaque opération. Tant que le liquide est alcalin, on ne perçoit aucune coloration, mais le plus faible excès d'acide fait apparaître une coloration distincte que l'on perçoit aisément en plaçant un papier blanc sous le verre (*beaker*) ou sous le flacon dans lequel on opère.

La meilleure façon de se servir du réactif consiste, après chaque addition d'acide suivie d'une agitation, à faire tomber une goutte de l'indicateur à la surface du liquide, pour limiter l'espace sur lequel la matière colorante va s'étendre.

Le grand avantage de cet indicateur est dans son indifférence vis-à-vis de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré; on peut donc titrer les liquides chargés d'acide carbonique sans recourir à la chaleur, en épargnant beaucoup de temps. Pour le dosage de l'ammoniaque, ce réactif est admirable.

6. **Tropœoline OO.** — Ce produit a beaucoup de ressemblance avec l'orangé 3, il est moins sensible; on peut s'en servir comme du précédent; il trouve également son emploi dans le titrage des alcalis par les acides et des acides libres en présence de l'alumine et des autres composés acides métalliques. Il peut servir à doser le sulfure de sodium, à froid, à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique.

7. **Tropœoline OOO.** — Cet indicateur sert pour les solutions aqueuses; il donne les effets inverses de la tropœoline OO;

sa faible coloration jaune passe au rouge magenta en présence du plus faible excès d'alcali.

8. **Phénolphthaléine.** — On l'obtient en faisant digérer 10 parties d'acide phénique, 5 parties d'anhydride phthalique et 4 parties d'acide sulfurique concentré pendant quelques heures à une température de 120-130° C.; puis on fait bouillir le résidu avec de l'eau pour dissoudre les matières solubles. Le résidu résineux est bouilli dans le benzol; on recueille alors une poudre jaune, dont 1 partie est soluble dans 30 parties d'alcool à 90 p. 100; cette solution sert d'indicateur. Une ou deux gouttes suffisent pour un titrage d'acide; il ne se manifeste aucune coloration jusqu'à ce que l'alcali prédomine, mais dès que l'alcali libre apparaît, il se produit une coloration rouge pourpre intense; on ne peut s'en servir pour le dosage de l'ammoniaque, ni en présence de l'acide carbonique.

9. **Eosine.** — Cette couleur se comporte dans ses réactions comme la tropéoline 000; elle est incolore avec les acides et passe au rouge au contact des alcalis.

10. **Acide rosolique, ou coralline.** — On obtient une solution suffisamment pure de cette substance en chauffant des quantités égales d'acides phénique, oxalique et sulfurique à 150° C. pendant quelque temps. Ce mélange est dilué avec de l'eau, l'acide libre est neutralisé avec de la chaux et le tout est évaporé à siccité; pour en séparer la matière colorante on traite le produit brut par l'alcool, et on rend le liquide sensible en l'additionnant d'une trace d'un acide ou d'un alcali. On se sert de cet indicateur comme du tournesol, il ne possède d'autre avantage sur ce dernier que son inaltérabilité quand on le conserve. Il se colore en rouge violet éclatant au contact des alcalis, il devient légèrement jaune ou incolore en présence des acides.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS NORMALES ACIDES ET ALCALINES.

§ 14. Il est absolument possible de pratiquer le titrage des acides et des alcalis avec une seule liqueur de chaque espèce; mais il arrive fréquemment que les solutions titrées acides ou alcalines sont employées à d'autres opérations de titrage par saturation, aussi est-il plus convenable d'en avoir une collection.

Par-dessus tout il est nécessaire d'avoir au moins une solution titrée acide et une autre alcaline, préparées toutes deux

avec la plus rigoureuse exactitude, qui servent à contrôler toutes les autres.

Je préfère l'acide sulfurique pour la solution normale acide, d'autant plus qu'elle n'offre pas de difficulté dans sa préparation avec l'acide très pur du commerce. L'acide normal préparé avec l'acide pur n'est pas altéré quand on le fait bouillir, même s'il est au plus haut degré de concentration, ce que l'on ne saurait dire ni de l'acide azotique ni de l'acide chlorhydrique. On peut d'ailleurs toujours vérifier la force de la solution en précipitant l'acide à l'état de sulfate de baryum, en prenant toutes les précautions bien connues aujourd'hui pour assurer la pureté du précipité. Si l'acide est pur, ces précautions seront réduites d'ailleurs à leur minimum.

Le carbonate sodique, d'autre part, mérite la préférence pour les solutions alcalines, parce qu'il est aisé de se le procurer dans un parfait état de pureté, ou de l'obtenir en chauffant au rouge du bicarbonate sodique.

La principale difficulté jusqu'ici signalée dans l'emploi du carbonate sodique, en se servant du tournesol comme indicateur, est la nécessité de faire bouillir le liquide pour chasser l'acide carbonique qui masque la couleur bleue de l'indicateur, bien que l'alcali puisse être en notable excès. Cette difficulté est aujourd'hui vaincue par l'emploi de la tropœoline OO. Si l'opérateur n'a pas cet indicateur sous la main, le tournesol donne des résultats exacts, si la saturation est effectuée après que le liquide a été tenu en pleine ébullition dans un vase mince pendant une minute, après chaque addition d'acide, jusqu'à ce que l'on ait atteint le point cherché ; dès qu'il y a une goutte d'acide en excès, la coloration rouge n'est plus modifiée par une nouvelle ébullition du liquide.

Il a déjà été dit que ces deux solutions doivent être préparées avec les soins les plus rigoureux, puisque de leur exacte préparation et de leur bonne conservation va dépendre la vérification de toutes les autres solutions.

Il est bon de faire remarquer aussi qu'à la place d'une solution titrée de carbonate sodique, dont l'emploi est très borné dans les opérations générales, on peut se servir du sel pur pour le titrage exact de l'acide normal. Dans ce but, on chauffe à peu près 2 ou 3 grammes de carbonate sodique pur au rouge sombre pendant quelques minutes dans un creuset de platine d'un poids connu, on laisse refroidir sur le dessiccateur,

on note le poids exact, on vide le creuset dans un flacon à l'aide d'un entonnoir, on le lave sur l'entonnoir avec de l'eau distillée chaude, on ajoute du tournesol. Puis, à l'aide d'une burette divisée en $\frac{1}{5}$ de c.c., on fait couler l'acide de force inconnue, par petite quantité, et l'on fait bouillir, après chaque écoulement, jusqu'à la saturation exacte. L'ébullition est inutile si l'on se sert de la tropœoline OO à la place du tournesol.

On pèse une seconde quantité de carbonate sodique, de la même façon que précédemment, mais il n'est pas nécessaire que ce soit le même poids. On note le poids exact trouvé; on opère la saturation précise comme la première fois. Les éléments nécessaires pour calculer la force exacte de la solution acide sont maintenant acquis.

Un acide rigoureusement normal doit, à la température de 16° C., sous le volume de 100 c.c., saturer exactement 5^{sr},3 de carbonate sodique.

Supposons que dans la première expérience il ait fallu 41,5 c.c. d'acide pour 2^{sr},46 de carbonate sodique, on en conclut :

$$2,45 : 5,3 :: 41,5 : x = 89,4 \text{ c.c.}$$

2^o essai : 2^{sr},153 de carbonate sodique exigent 36,32 c.c. d'acide, d'où

$$2,153 : 5,3 :: 36,32 : x = 89,4 \text{ c.c.}$$

Pour amener l'acide au titre voulu, ou en mesure 890 c.c. dans un cylindre gradué d'un litre; à l'aide d'une burette ou d'une petite pipette on en fait encore couler 4 c.c., enfin on remplit le cylindre avec de l'eau distillée jusqu'au trait qui indique un litre.

Enfin, pour vérifier la force de l'acide ainsi préparé on prend une nouvelle quantité de carbonate sodique, ou bien on effectue un dosage avec la solution normale de carbonate sodique obtenue en dissolvant 53 grammes de ce sel pur pour 1 litre de solution, et l'on opère sur 50 c.c. au moins de cette liqueur afin d'éviter autant que possible les erreurs personnelles dans la mesure de petites quantités. Si les instruments de mensuration sont d'accord, et si les opérations sont conduites avec les soins requis, une ou deux gouttes en excès soit d'acide soit d'alcali sur 50 c.c. doivent suffire à faire virer la couleur de l'indicateur.

1. Carbonate sodique normal.

= 53 gr. Na^2CO^3 par litre.

Cette solution est préparée en dissolvant 53 grammes de protocarbonate de sodium pur et sec dans de l'eau distillée, et portant le volume de la solution à 1 litre à la température 16° C. Si l'on n'a pas de sel pur sous la main, on chauffe au rouge sombre 85 grammes de bicarbonate sodique pur, en évitant la fusion, dans un creuset de platine, d'argent ou de porcelaine, pendant dix minutes, de façon à chasser la moitié de l'acide carbonique; puis on laisse refroidir le produit dans un dessiccateur, après quoi on le pèse sur la balance : celle-ci doit indiquer un peu plus de 53 grammes. On enlève l'excédent aussi exactement que possible, après quoi le contenu du creuset est lavé dans un verre à précipité, enfin dissous et versé dans le flacon d'un litre; on remplit le flacon avec de l'eau distillée jusqu'au trait (1 litre) à la température de 16° C.

2. Carbonate potassique normal.

= 60 gr. K^2CO^3 par litre.

On préfère quelquefois cette solution à celle du carbonate sodique dans le dosage des acides, dans certaines combinaisons, quand il s'agit d'obtenir un double échange de base et d'acide en faisant bouillir ce mélange avec le carbonate potassique. On ne peut obtenir cette liqueur par un titrage direct sur la balance, aussi faut-il la préparer en titrant une solution d'une richesse indéterminée avec l'acide normal.

3. Acide sulfurique normal.

= 49 gr. H^2SO^4 par litre.

On mélange environ 30 c.c. d'acide sulfurique pur de densité 1,840 ou à très peu près, avec trois ou quatre fois ce volume d'eau distillée et on laisse refroidir, puis on verse le tout dans un cylindre gradué et on dilue jusqu'au volume d'un litre. Cette solution doit être essayée avec la solution normale alcaline, ou semi-normale d'ammoniaque; dans ce but, on en verse 10 ou 20 c.c. dans un petit verre ou dans un flacon, on ajoute du tournesol, et on fait couler la liqueur acide à l'aide d'une pipette de 10 à 12 c.c. divisée en dixièmes de centimètre cube, jusqu'à ce que la neutralité soit obtenue. S'il faut plus de 10 c.c. la solution acide est trop faible; s'il en faut moins, elle

est trop forte. Si l'acide qui a servi à préparer la solution a la densité indiquée, la solution est ordinairement trop forte, ce qui est préférable. Pour terminer la préparation avec du carbonate sodique, on procédera comme il a été dit précédemment. Le titrage de la solution peut aussi être contrôlé par précipitation avec le chlorure de baryum : dans ce cas, on doit obtenir un poids de sulfate de baryum correspondant à 0^{gr},49 d'acide sulfurique ou à 49 grammes par litre.

4. Acide oxalique normal.

= 63 gr. C²O⁴H², 2 H²O par litre ou 45 gr. C²O⁴H² par litre.

Cette solution présente l'avantage de pouvoir être préparée directement en pesant 63 grammes d'acide pur cristallisé pour un litre de solution ou 45 grammes d'acide desséché.

L'acide oxalique doit avoir été cristallisé plusieurs fois, à l'abri de l'air sec, et n'offrir pas le moindre degré d'efflorescence. Cette solution est sujette à déposer une petite quantité de son acide à une basse température, mais d'un autre côté elle se conserve bien et peut être chauffée sans perte d'acide. Il est très difficile d'obtenir de l'acide cristallisé absolument libre d'humidité étrangère sans s'exposer à une efflorescence partielle. Aussi peut-il être avantageux de la préparer avec de l'acide oxalique desséché à 100° et dont le poids ne diminue plus par un nouveau séjour à l'étuve. Les solutions d'acide oxalique très diluées sont très instables; en conséquence, les solutions $\frac{N}{10}$ ou $\frac{N}{100}$ ne doivent être préparées qu'au moment du besoin.

5. Acide chlorhydrique normal.

= 36^{gr},5 d'HCl par litre.

Il a été démontré par ROSCOE et DITTMAR (*J. C. S.* XII, p. 128, 1860) qu'une solution d'acide chlorhydrique qui renferme 20,2 p. 100 de ce gaz, mise en ébullition à une pression voisine de 760 millim., perd de l'eau et de l'acide dans la même proportion; le résidu conserve une richesse constante, 20,2 p. 100 ou la densité 1,10. A très peu près 181 grammes d'un acide de cette densité, dilués au volume d'un litre, donnent presque exactement l'acide normal.

La force réelle peut être déterminée par la solution d'argent à $\frac{1}{10}$, ou par titration avec un poids exact de protocarbonate sodique pur. L'acide chlorhydrique est d'un usage

fréquent parce qu'il forme des composés solubles avec les terres alcalines, mais il a le désavantage de se volatiliser quand on le porte à l'ébullition. DITTMAR dit que l'on peut éviter cet inconvénient en ajoutant quelques grammes de sulfate sodique; dans beaucoup de cas cela n'est pas admissible, pour la même raison que l'on ne peut pas employer d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique qui sert à la préparation de l'acide normal doit être libre de gaz chlore et de chlorures métalliques, et ne laisser aucun résidu quand on l'évapore dans une capsule de platine.

6. Acide azotique normal.

= 63 gr. HAzO^3 par litre.

Pour obtenir un acide normal rigoureusement exact, on pourrait se servir du carbonate sodique, mais dans le but de vérifier les autres solutions il convient de le titrer avec du carbonate de calcium pur, soit sous la forme de spath d'Islande très pur, comme le recommande PINCUS, soit sous celle de carbonate artificiel, préparé soigneusement en précipitant du chlorure de calcium pur avec du carbonate d'ammoniaque, puis faisant bouillir le précipité jusqu'à ce qu'il soit devenu lourd; après quoi on le lave à l'eau chaude, on le dessèche, on le chauffe modérément, et on le conserve dans un flacon bien fermé.

Au moyen de l'une ou l'autre de ces formes du carbonate calcique, il est possible de titrer en peu de temps un acide chlorhydrique ou azotique dilué, pour l'amener à l'état normal, mais comme il faut employer une plus grande quantité d'acide que celle qui est nécessaire à la saturation de la chaux et à l'expulsion de l'acide carbonique, cet excès d'acide doit être dosé à l'aide de l'alcali normal, ou de l'ammoniaque semi-normal.

On s'est demandé si cette méthode est plus exacte dans ses résultats que celle qui consiste à titrer directement l'acide azotique au moyen du carbonate sodique. Si l'on se sert de carbonate sodique très pur et que l'on ait pris toutes les précautions voulues pour le chauffage au rouge et la pesée, il n'y a guère de chance d'erreur; néanmoins il convient de contrôler les résultats par tous les moyens possibles, et comme le carbonate calcique pur n'est pas difficile à obtenir, et qu'il n'attire pas l'humidité comme le carbonate sodique, il convient très bien à ce dosage.

L'acide azotique doit être incolore, exempt de chlore et d'acide nitreux, de densité 1,35 à 1,4. S'il est coloré par les acides nitreux ou hypoazotique, il faut l'étendre de deux fois son volume d'eau et le faire bouillir jusqu'à ce qu'il soit incolore. Après son refroidissement, on le dilue et on le titre comme il vient d'être dit. 1 gramme de spath d'Islande en petits fragments exige 20 c.c. d'acide au titre exactement normal.

7. Alkali caustique normal.

= 40 gr. NaHO ou 56 gr. KHO par litre.

On peut avoir de la soude caustique pure avec le sodium métallique que l'on obtient à bas prix dans le commerce, et d'ailleurs il est facile d'obtenir une solution titrée d'une extrême pureté en dissolvant la matière dans l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle renferme environ 50 grammes par litre (densité = 1,05 environ); on essaye approximativement sa force à l'aide de l'acide normal et du tournesol; finalement on fait un nouveau titrage sur 50 c.c. en se servant de l'acide normal, de l'orangé 3 ou de la tropéoline 00 comme indicateur, afin d'éviter toute cause d'erreur provenant de l'acide carbonique.

Les solutions caustiques de soude et de potasse sont toutes deux sujettes à absorber de l'acide carbonique, mais l'on n'a pas besoin de faire bouillir le liquide quand on se sert du tournesol comme indicateur. Les indicateurs azo rendent possible l'usage de ces liqueurs caustiques à la température ordinaire, malgré la présence de l'acide carbonique.

La soude et la potasse se trouvent dans le commerce dans un état de pureté qui suffit à toutes les opérations ordinaires de dosage, mais dans le cas où on ne les aurait pas sous la main, on les préparera de la façon suivante :

Deux parties de carbonate sodique ou potassique pur sont dissoutes dans 20 parties d'eau distillée, et la solution est portée à l'ébullition dans un vase de fer bien propre; pendant l'ébullition on ajoute peu à peu une partie de chaux vive mise en bouillie avec de l'eau; on maintient l'ébullition jusqu'à ce que l'acide carbonique soit complètement absorbé par la chaux, ce que l'on reconnaît parce que le liquide clair n'est plus effervescent quand on y verse un acide dilué; le vase est soigneusement fermé, on laisse refroidir et déposer; après le refroidissement le liquide clair surnageant est décanté ou soutiré et

titré à l'aide de l'acide normal, enfin amené à une force égale à celle qui a été prescrite pour l'acide sulfurique.

Les solutions de soude doivent être exemptes de toutes traces de chlore, d'acides sulfurique, silicique, carbonique, quand on les agite avec le trimercure-ammonium de Millon (C. N. XIII, p. 8).

Pendant la préparation de ces solutions alcalines, il faut autant que possible éviter l'accès de l'air, et quand le titrage définitif est terminé, on les conserve dans l'un des flacons représentés par les figures 16 et 17.

8. Ammoniaque demi-normale.

= 8^{gr},5 AzH³ par litre.

Depuis quelques années je me suis servi de cette solution dans les analyses par saturation, et j'ai été très satisfait des résultats; car elle n'absorbe pas rapidement l'acide carbonique, et conserve sa force pendant deux ou trois mois quand on la garde dans un lieu froid et dans un flacon bien bouché. On peut la préparer en tout temps dans l'espace de quelques minutes en étendant d'eau récemment distillée une solution concentrée d'ammoniaque.

Une solution normale ne peut pas donner des résultats certains à cause de l'évaporation du gaz à la température ordinaire.

Il est absolument nécessaire de dire que même en se servant de la solution $\frac{N}{2}$, il faut en vérifier le titre de temps en temps avec de l'acide normal.

9. Solution titrée de baryte caustique (Pettenkofer), spécialement destinée à l'acide carbonique libre, aux liquides acides colorés, comme les vinaigres du commerce, etc.

On prépare la solution de baryte caustique avec l'hydrate de baryte cristallisé. Il n'est pas prudent de la faire trop concentrée, parce que, si elle est presque saturée, elle est exposée à déposer de l'hydrate cristallisé quand la température s'abaisse. L'acide correspondant peut être l'acide $\frac{N}{10}$ oxalique, azotique ou chlorhydrique. L'acide oxalique est recommandé par PETTENKOFER pour le dosage de l'acide carbonique, parce qu'il est sans action sur le carbonate de baryum en suspension dans une liqueur étendue; mais les solutions diluées d'acide oxalique offrent le grave inconvénient de se décomposer assez

rapidement; et mes expériences m'ont prouvé que l'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$ n'a pas d'effet sur le carbonate barytique en suspension dans des liqueurs diluées et qu'il est préférable d'en faire usage.

En raison de la facilité avec laquelle la solution de baryte absorbe l'acide carbonique, son titre est facilement modifié, mais cette altération peut être considérablement évitée en la conservant dans le flacon (fig. 17). Une mince couche de pétrole à la surface du liquide conserve sa force à la solution de baryte pour un long temps.

La réaction entre la baryte et le curcuma est très délicate, si bien que la plus faible trace de baryte en excès donne une teinte brune marquée aux bords de la tache que l'on produit en portant, à l'aide d'une baguette de verre, une goutte de liquide sur un papier de curcuma. Si la substance à titrer n'est pas trop colorée, on peut se servir du tournesol comme indicateur approximatif : cela rendra plus facile à l'opérateur la détermination du point exact de la saturation.

10. Solution normale ammonio-cuprique pour l'acide acétique et les acides et les bases libres dans des solutions terreuses ou métalliques.

Cette solution acidimétrique se prépare en dissolvant du sulfate de cuivre pur dans de l'eau chaude, ajoutant à cette solution limpide de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité bleu-verdâtre qui se forme tout d'abord soit presque entièrement redissous; cette solution est filtrée dans un cylindre gradué. Cela fait, on titre la liqueur en la versant à l'aide d'une pipette graduée en $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{10}$ c.c. dans 10 ou 20 c.c. d'acide sulfurique normal ou d'acide azotique normal (et non d'acide oxalique); tant que l'acide est en excès, le précipité bleu-verdâtre qui se forme à mesure qu'une goutte de liquide cuivrique arrive dans la liqueur acide disparaît aussitôt; mais dès que l'on a atteint le point exact de la saturation, la solution encore limpide se trouble par l'apparition d'un précipité stable dans le liquide neutre.

Ce procédé trouve spécialement son application quand il s'agit de doser un acide libre dans certaines solutions métalliques, par exemple dans des liqueurs mères, etc., quand les composés neutres métalliques ont une réaction acide au tournesol; tels sont ceux des oxydes de zinc, de cuivre, de magné-

sium, et des protoxydes de fer, manganèse, cobalt et nickel; il peut aussi servir pour l'acide acétique et les acides minéraux.

Quand on substitue l'azotate au sulfate de cuivre dans la préparation de cette liqueur, la présence du baryum, du strontium, ou des métaux précipitables par l'acide sulfurique n'a plus d'importance. La solution est titrée avec l'acide sulfurique ou l'acide azotique normal. Elle s'altère un peu à la longue, ce qui exige qu'on l'essaye de temps en temps avec l'acide normal, afin de pouvoir calculer les résultats systématiquement. Les oxydes ou les carbonates de magnésie, de zinc et des autres métaux de même ordre, sont d'abord dissous dans un excès d'acide azotique, et l'excès d'acide est déterminé à l'aide de la solution de cuivre.

Exemple : 1 gramme d'oxyde de zinc pur a été dissous dans 27 c.c. d'acide normal, et 2,3 c.c. de solution de cuivre ont été nécessaires pour l'apparition du précipité = 24,7 c.c. ; ce nombre $\times 0,0405$ (coefficient pour l'oxyde de zinc) = 1^{re},001.

3^{es},9 de magnésie calcinée d'HOWARD ont été dissous dans 220 c.c. d'acide sulfurique normal, et il a fallu 30 c.c. d'une solution de cuivre, dont le facteur pour la force normale était 0,909 = 27,27 c.c. de solution normale ; en appliquant cette déduction à 220 c.c., il reste 192,73 c.c. = 3,86 de magnésie pure ou 99 p. 100. Les liqueurs mères contenant des sels métalliques mélangés à des acides et provenant des batteries galvaniques peuvent être examinées par ce procédé pour leur teneur en acide libre. On s'en sert également pour l'acide acétique ou le vinaigre, la seule condition nécessaire étant la grande dilution du liquide, car le précipité est soluble dans les solutions concentrées d'acétate de cuivre ; si les premières gouttes de la solution de cuivre produisent un trouble qui disparaît en agitant le liquide, la dilution est suffisante. Afin de mieux saisir le moment où le précipité permanent apparaît, il est avantageux de placer une feuille de papier de couleur foncée sous le verre.

Ce procédé est particulièrement applicable à l'essai des vinaigres du commerce, d'autant plus qu'une extrême dilution n'a pas d'inconvénient.

APPRÉCIATION DE LA VALEUR EXACTE D'UNE SOLUTION TITRÉE NON STRICTEMENT NORMALE OU SYSTÉMATIQUE.

§ 15. En décrivant la préparation des solutions normales, il a été admis qu'elles devaient être strictement et absolument correctes, et qu'en remplissant une même mesure successive-

ment avec une liqueur alcaline, puis avec une liqueur acide, le mélange des deux liquides donnerait une solution parfaitement neutre, si bien qu'une ou deux gouttes de l'une ou l'autre liqueur renverseraient l'équilibre.

Quand il est possible de peser directement une substance sèche et pure, cette approximation peut être très exactement déterminée. Le monocarbonate sodique, par exemple, et l'acide oxalique peuvent être exactement pesés. D'autre part, on ne peut pas peser rigoureusement ni les alcalis caustiques ni les liquides acides. Une quantité approximative de ces substances peut donc seule être prise, et la valeur exacte de la solution est ensuite fixée expérimentalement. Quand on titre de telles solutions, il est excessivement difficile de leur donner une valeur si exacte que sous un volume donné, à une goutte ou deux près, un volume de l'une neutralise le même volume de l'autre. Dans le dosage des matières industrielles une grande approximation peut suffire, mais dans les recherches scientifiques il est de la plus haute importance d'atteindre à une extrême exactitude ; il est donc utile de déterminer la différence réelle et de l'inscrire sur le flacon qui contient la solution, afin qu'un petit calcul fasse connaître le résultat exact.

Supposons, par exemple, qu'on ait préparé un échantillon d'acide sulfurique qui ne soit pas absolument d'accord avec la solution normale de carbonate sodique, il faut la titrer comme il est dit au § 14. Supposons que le poids du carbonate sodique soit 1^{er},9, on le dissout et on le titre avec la liqueur sulfurique titrée, et l'on constate qu'il en faut 36,4 c.c. pour arriver à la neutralité.

Si la solution acide avait été rigoureusement dosée, il en eût fallu 35,85 c.c.; donc, pour trouver le facteur nécessaire à la transformation de la quantité d'acide employée dans une analyse en une quantité équivalente d'acide normal, on prendra le nombre de c.c. réellement employés pour dénominateur, et le nombre de c.c. qui devraient avoir été employés s'il se fût agi d'acide exactement normal, pour numérateur, d'où

$$\frac{35,85}{36,4} = 0,993;$$

0,993 est, en conséquence, le facteur qui servira à multiplier le nombre de c.c. de cet acide particulier employé dans toute analyse en vue de la force normale; on l'inscrira sur la bouteille qui renferme la solution.

D'autre part, supposons que l'acide soit trop fort, et qu'il n'en ait fallu que 35,2 c.c. au lieu de 35,85 c.c.,

$$\frac{35,85}{35,2} = 1,0184;$$

1,0184 est, en conséquence, le facteur qui servira à multiplier le nombre de c.c. de cet acide particulier en vue de le réduire à la force normale. Ce mode opératoire est préférable à des additions indécisées d'eau ou d'acide.

Dans quelques circonstances, il faut démontrer expérimentalement la force d'une solution titrée, alors même que ses éléments constitutifs auraient été pesés exactement secs et purs.

De plus, supposons que la solution de soude caustique ait été préparée avec de la chaux, comme il a été dit précédemment, et qu'après avoir décanté le liquide clair, on ait ajouté de l'eau au sédiment pour en extraire la liqueur alcaline; par ces traitements, nous aurons obtenu deux solutions, l'une d'elles plus concentrée qu'il ne convient, l'autre trop faible. Au lieu de les mélanger en des proportions variées et de multiplier les essais, nous pouvons déterminer par deux expériences et un calcul les quantités de chacun de ces deux liquides qu'il faut prendre pour avoir une solution normale. Ainsi :

La force exacte de chacune des liqueurs est d'abord fixée, en les faisant couler séparément dans 10 c.c. de solution acide normale jusqu'à une neutralité exacte. Nous avons donc, dans le cas de la solution alcaline trop forte, un nombre de c.c. inférieur à 10. Appelons ce nombre V.

Pour la solution trop faible, ce nombre de c.c. sera supérieur à 10 et représenté par v. Un volume de la solution forte = x pourra saturer 10 c.c. de l'acide normal autant de fois que V est contenu dans x.

Un volume de la solution faible = y, de la même manière, sature $\frac{10 y}{v}$ c.c. d'acide normal; tous les deux ensemble satureront $\frac{10x}{V} + \frac{10y}{v}$, et le volume de la solution acide neutralisée est précisément celui des deux liquides. Donc

$$\frac{10x}{V} + \frac{10y}{v} = x + y,$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad 10 v x + 10 V y &= V v x + V v y \\ v x (10 - V) &= V y (v - 10), \end{aligned}$$

et enfin,
$$\frac{x}{y} = \frac{V(v-10)}{v(10-V)}$$

Un exemple rendra ce point plus clair : 5,8 c.c. d'une solution de soude caustique sature 10 c.c. d'acide normal; il faut 12,7 c.c. d'une autre solution pour produire le même effet. Les volumes de chacun de ces liquides nécessaires pour former une solution normale sont déterminés comme il suit :

$$5,8(12,7 - 10) = 15,66$$

$$12,7(10 - 5,8) = 53,34$$

Donc, en mélangeant 15,66 c.c. de la liqueur forte avec 53,34 c.c. de la liqueur faible, on aura une solution correcte. Le même principe de rectification est naturellement applicable aux solutions titrées de toutes espèces.

D'autre part, supposons qu'une solution titrée d'acide sulfurique ait été préparée à un titre aussi voisin que possible de la force normale, et que sa valeur exacte ait été déterminée par précipitation avec le chlorure de baryum ou une solution titrée d'acide chlorhydrique avec l'azotate d'argent, et qu'une telle solution ait été reconnue avoir le coefficient 0,995 pour être convertie en une solution normale, à l'aide de cette solution, bien qu'elle ne soit pas strictement normale, nous pouvons titrer approximativement une solution normale alcaline. Ainsi : — Deux essais des solutions acides et alcalines montrent que 50 c.c. d'alcali = 48,5 c.c. d'acide, celui-ci ayant le coefficient 0,995 = 48,25 c.c. d'acide normal; puis, d'après l'équation, $x \cdot 50 = 48,25$ est le coefficient de l'alcali,

$$\frac{48,25}{50} = 0,965.$$

Et si cette solution alcaline contient du carbonate sodique, nous l'amènerons au titre normal par un calcul fondé sur le poids équivalent de ce sel. Ainsi :

$$1 : 0,965 :: 53 : 54,445$$

La différence entre les deux derniers nombres est 1^{re},855; c'est le poids du carbonate sodique pur qu'il faut ajouter à 1 litre de solution pour l'amener au titre normal.

TITRAGES DES SELS ALCALINS

1. Soude ou potasse caustique, et leurs carbonates neutres ou acides.

§ 16. La quantité nécessaire de substance étant pesée ou mesurée, suivant le cas, et mélangée à l'eau distillée pour

obtenir un degré convenable de dilution, on ajoute une suffisante quantité de tournesol pour colorer la liqueur en rouge ou en bleu, et on la place devant la burette. Supposons qu'il s'agisse de titrer du carbonate sodique : on laisse couler l'acide de la burette jusqu'à l'apparition d'une teinte rouge de vin de Bordeaux. Cette coloration se manifeste avant que l'acide soit complètement versé, elle résulte de la mise en liberté de l'acide carbonique. Pour chasser l'acide carbonique, on chauffe le liquide sur une lampe à gaz ou à alcool, et l'on voit réapparaître la coloration bleue. On recommence l'écoulement de l'acide goutte à goutte de temps en temps, et l'on chauffe pour expulser l'acide carbonique; on fait tomber de nouvelles gouttes d'acide jusqu'à ce qu'enfin une dernière goutte ait coloré le liquide en rouge. En se servant de tropœoline, l'ébullition du liquide est inutile. Il est toujours sage de faire un deuxième et concluant essai de l'alcali; le premier essai a fait connaître la quantité d'acide nécessaire, il rend plus facile et plus exact la détermination du moment précis où l'opération est terminée.

Quand on opère sur des échantillons de soude ordinaire ou de potasse perlée, il convient d'opérer comme il suit :

On pulvérise et on mélange intimement tout l'échantillon, on en pèse 10 grammes dans un creuset de platine ou de porcelaine, on chauffe doucement au rouge sur une lampe à gaz ou à alcool, et on laisse refroidir le creuset dans le dessiccateur. On pèse de nouveau, la perte de poids fait connaître la quantité d'eau; on lave le contenu du creuset dans un verre, on filtre après dissolution si cela est nécessaire et on dilue au volume exact de 500 c.c. avec de l'eau distillée, dans un flacon d'un demi-litre. Après avoir rendu le liquide homogène en l'agitant, on en mesure 50 c.c. = 1 gramme d'alcali; à l'aide d'une pipette, on les introduit dans un petit flacon, que l'on met au-dessous d'une burette contenant de l'acide normal, et gradué $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{10}$ de c.c. On fait alors couler l'acide avec prudence comme il vient d'être dit, jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la neutralité; l'opération est recommencée plusieurs fois, pour assurer la parfaite exactitude de l'analyse.

La fin de l'opération est toujours difficile à saisir avec le tournesol, on tourne cette difficulté en laissant couler dans l'alcali plus d'acide qu'il n'en faut, on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, puis on verse avec précaution l'alcali normal caustique, goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide passe subitement au bleu violet; en déduisant la quantité d'alcali caustique de la quantité

d'acide primitivement employée, on connaît le volume exact de l'acide nécessaire à la saturation de 1 gramme d'alcali.

Cette méthode inverse de titrage conduit à un résultat très sûr et très approché, car ici il n'y a plus d'acide carbonique qui s'oppose au changement de coloration du liquide. Un exemple rendra cet exposé plus clair.

Exemple : 50 c.c. d'une solution alcaline préparée comme il a été dit, représentant 1 gramme de l'échantillon original, sont introduits dans un flacon dans lequel on fait couler 20 c.c. d'acide normal ; on fait bouillir et l'on agite encore pour chasser complètement l'acide carbonique, puis on verse l'alcali caustique normal jusqu'à ce que la neutralité soit obtenue : la quantité nécessaire est 3,4 c. c., qu'il faut déduire de 20 c.c., il reste donc 16,6 c.c. Le calcul suivant va donner en centièmes la quantité réelle de l'alcali, que nous supposerons être de la soude : — 31 est la moitié du poids moléculaire de la soude sèche, NaO (1), et 1 c.c. de l'acide est égal à 0 gr. 031, d'où 16,6 c.c. \times 0,031 donnent 0,5146 ; et comme on a pris 1 gramme, la virgule est à déplacer de 2 rangs sur la droite, ce qui indique 51,46 p. 100 d'alcali réel ; si l'on calcule en carbonate, 16,6 \times 0,053 donne 0^{rs},8798, = 87,98 p. 100.

2. Mélanges d'alcalis caustiques et carbonatés.

Les sels alcalins du commerce, comme aussi les lessives alcalines employées dans les fabriques de savon, de papier, de féculé, sont généralement un mélange d'alcali caustique et de carbonate alcalin. Quand on désire connaître les proportions d'un pareil mélange, on détermine la richesse totale d'alcali d'une quantité mesurée ou pesée de la matière (pas au delà de 3 ou 4 grammes) à l'aide de l'acide normal, et on note cette richesse. Puis on dissout une égale quantité de matière dans 150 c.c. d'eau environ, dans un flacon de 300 c.c. et l'on y verse une suffisante quantité de chlorure de baryum pour enlever tout l'acide carbonique de la soude ou de la potasse. Il reste un excès de chlorure de baryum dans le mélange, mais cet excès n'a pas d'importance, car il ne trouble pas l'exactitude de l'opération.

On verse alors de l'eau distillée dans le flacon jusqu'au trait 300 c.c., on le bouche et on le laisse reposer. Quand le liquide qui surnage est clair, on en prend 100 c. c. avec une pipette,

(1) Le type commercial souvent usité est 32, il provient d'une erreur jadis commise sur l'équivalent du sodium.

et on le titre avec l'acide azotique normal jusqu'à la neutralité. On multiplie par 3 le nombre des c.c. d'acide nécessaires au titrage de l'alcali caustique, parce que dans cet essai on n'a opéré que sur $\frac{1}{3}$ de la matière. La différence est calculée comme carbonate; ou bien le précipité de carbonate de baryum est recueilli sur un filtre, lavé rapidement à l'eau bouillante et titré avec l'acide azotique normal, cette opération peut être substituée à l'analyse primitive pour l'alcalinité totale. Ces deux manières d'opérer peuvent être mises en pratique pour leur contrôle réciproque.

Cette méthode repose sur ce principe : quand on ajoute le chlorure de baryum à un mélange d'alcali caustique et carbonate, l'acide carbonique de ce dernier est précipité en quantité équivalente de carbonate de baryum, tandis qu'une proportion équivalente de l'alcali caustique reste en solution comme hydrate de baryte. En multipliant le nombre de c.c. d'acide nécessaire à la saturation de l'alcali libre par le $\frac{1}{1000}$ du poids atomique de la potasse ou de la soude caustique, suivant la nature de l'alcali présent, on est assuré de connaître la quantité de substance primitivement en cet état.

La baryte caustique absorbe très facilement l'acide carbonique de l'air, ce qui oblige à laisser le dépôt de carbonate barytique se faire en vase clos, comme cela a été dit, plutôt que de filtrer la liqueur (ce que recommandent quelques opérateurs), et aussi parce que le filtre retient obstinément un peu d'hydrate de baryte.

Il y a une petite cause d'erreur constante dans tous les cas, elle tient à la nécessité de comprendre le volume du précipité dans la mesure du liquide.

3. Dosage de la potasse dans les sels neutres exempts de soude.

STOLBA précipite la potasse d'une solution moyennement concentrée de la matière par l'acide hydrofluosilicique et l'alcool. La méthode s'applique aussi au dosage de la potasse dans le chlorure double de platine et de potassium. Pour assurer la complète décomposition, il est bon de chauffer pendant quelque temps avant d'ajouter l'alcool dont le volume doit à peu près égaler le volume du liquide lui-même. Après quelques heures de repos, quand le précipité s'est rassemblé, la solution est filtrée, le vase et le précipité sont rincés avec un mélange d'alcool et d'eau, le tout est versé dans une capsule de porcelaine blanche. On ajoute une assez

notable quantité d'eau, on fait bouillir, on ajoute quelques gouttes de tournesol et on verse la solution normale ou semi-normale alcaline jusqu'à saturation exacte ; ou bien on verse un excès déterminé d'alcali, et l'on titre la totalité par titrage inverse du résidu avec l'acide normal. Les résultats sont généralement trop bas de 1 p. 100, en raison de la résistance à la décomposition qu'offre le précipité.

2 éq. d'alcali = 1 éq. de potasse.

Ce procédé est peu employé, il n'est pas applicable en présence des sulfates, ni en présence d'une grande quantité d'acide libre. Mais il est possible de se débarrasser préalablement de l'acide sulfurique par l'acétate de calcium et l'alcool, et des autres acides en chauffant doucement jusqu'au rouge avant la précipitation. Il faut aussi chasser les sels ammoniacaux s'ils sont en grande proportion, et naturellement toutes les autres matières précipitables par l'acide hydrofluosilicique, spécialement la soude.

4. Dosage direct de la potasse en présence de la soude.

FLEISCHER recommande la méthode suivante, et mes expériences personnelles confirment ses assertions, tout au moins quand les sels sont purs.

La solution ne renfermera que des alcalis et nul autre acide que les acides azotique, chlorhydrique et acétique. Ces conditions peuvent toujours être remplies. On se débarrasse des terres alcalines par le carbonate ou le phosphate d'ammoniaque, des acides sulfurique, chromique, phosphorique et arsénique par le chlorure de baryum, puis par le carbonate d'ammoniaque.

La solution doit être modérément concentrée et son volume de 25 à 30 c.c. ; on l'additionne de 10 à 15 c.c. d'une solution neutre d'acétate d'ammoniaque de densité 1,035 ; puis d'acide tartrique en poudre fine en quantité suffisante pour convertir la potasse en tartrate acide, avec un léger excès d'acide tartrique qui produira du bitartrate d'ammoniaque, mais non assez pour la décomposition complète de l'acétate. Ce point est le côté faible de la méthode ; on peut se guider sur cette donnée qu'il ne faut pas employer plus de 5 grammes d'acide tartrique pour 10 c.c. d'acétate d'ammoniaque. Si la quantité de potasse est approximativement connue, il est bien d'ajouter environ un tiers de plus que la quantité suffisante pour convertir le tout en tartrate acide.

Quand tout l'acide tartrique a été introduit dans le mélange, on agite celui-ci pendant 5 ou 10 minutes, sans rayer les parois du verre ; on verse un égal volume d'alcool à 95 p. 100 et l'on agite

encore. Le précipité contient toute la potasse à l'état de bitartrate et une certaine quantité de tartrate d'ammonium. Après un repos d'une demi-heure et quelques agitations, on recueille le précipité sur un filtre poreux, et on répète les lavages avec un mélange d'eau et d'alcool (à volumes égaux) jusqu'à ce que les liquides de lavages ne donnent plus de résidu.

Quand le lavage est terminé, le précipité est exempt de soude ; on met le filtre et le précipité dans une capsule de porcelaine, on ajoute de l'eau chaude en quantité suffisante pour dissoudre les tartrates, puis du tournesol, enfin de l'alcali normal, et l'on note la quantité de ce dernier nécessaire à la saturation. On ajoute alors un égal volume d'alcali normal, ou mieux une quantité plus grande et déterminée, on fait bouillir pour chasser l'ammoniaque. On reconnaît la fin de cette opération en tenant un papier de tournesol dans la vapeur qui se dégage. On détermine l'excès de l'alcali normal avec l'acide normal ; la quantité ainsi reconnue doit être défalquée de celle qui a été ajoutée en excès après le dosage des tartrates ; la différence représente l'ammoniaque volatilisée. En déduisant cette différence du volume de l'alcali normal tout d'abord nécessaire, on a le volume correspondant à la potasse.

Exemple. — 29,4 c.c. d'alcali normal sont tout d'abord nécessaires à la neutralisation d'un précipité donné ; on ajoute alors 40 c.c. du même alcali, on fait bouillir, et il faut 22,5 c.c. d'acide normal pour neutraliser l'excès ; d'où $40 - 22,5 = 17,5$ c.c., et encore $29,4 - 17,5 = 11,9$ qui, multiplié par le facteur de KHO = 0,56, donne 0^{gr},6664.

La soude se retrouve dans le liquide filtré ; on l'obtiendra à l'état de chlorure de sodium en évaporant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, et on la dosera comme il est dit au § 38.

5. Mélanges de potasse et de soude caustiques.

Ce procédé repose sur ce fait que le bitartrate de potasse est presque insoluble dans une solution de bitartrate sodique.

Ajoutez à la solution contenant le mélange salin, une solution dosée d'acide tartrique jusqu'à la neutralisation ou mieux jusqu'à ce que le mélange soit faiblement acide, ce qui transformera les alcalis en tartrates neutres. Cela fait, ajoutez à la liqueur un volume de solution d'acide tartrique égal au précédent, pour transformer les alcalis en bitartrates ; le bitartrate potassique se dépose presque entièrement ; on le recueille sur un filtre. La liqueur filtrée renferme le bitartrate sodique, on la titre avec la soude caustique normale ; la quantité nécessaire représente la soude que contenait le mélange

primitif. La quantité d'acide tartrique nécessaire à la formation du bitartrate avec la soude déduite de la quantité totale ajoutée au mélange des deux alcalis, donne la quantité nécessaire à la formation du bitartrate potassique, et en conséquence la quantité de potasse est trouvée.

Ce procédé n'est applicable qu'à des besoins techniques.

EXAMEN TECHNIQUE DES COMPOSÉS ALCALINS DU COMMERCE.

6. Cendres de soude, cendres noires, liqueurs mères, etc.

Pour déterminer l'humidité de l'alcali raffiné, on en chauffe 5 ou 10 grammes au rouge sombre pendant dix minutes, dans un petit creuset de platine, d'argent, de fer ou de porcelaine, on laisse refroidir le creuset sous une cloche de verre en présence de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium : la différence entre les deux pesées représente la perte due à l'humidité.

On dissout le contenu du creuset dans 150 c.c. d'eau distillée chaude, on reçoit sur un petit filtre les matières insolubles, on lave le filtre à l'eau chaude, et, s'il est nécessaire, on le dessèche, on le brûle et l'on pèse la matière insoluble. Il est important de se débarrasser de la matière insoluble avant le dosage, car la chaux et d'autres composés pourraient absorber une certaine portion d'alcali normal, ce qui conduirait à noter une quantité d'alcali plus grande que celle qui existe réellement.

On détermine la quantité totale d'alcali sur une quantité mesurée du liquide filtré (et des eaux de lavage), que l'on a préalablement porté au volume de 1/2 ou d'un litre, au moyen de l'acide normal, sulfurique, azotique ou oxalique, comme au § 16. 1. Il y a une petite cause d'erreur dans la présence de traces d'alumine, de soude et de chaux, qui consomment une certaine quantité d'acide. La quantité d'alcali caustique contenu dans l'échantillon est appréciée comme il est dit au § 16. 2.

Dans le commerce de la soude, on a l'habitude de prendre pour le poids atomique de la soude 24 et non pas 23, ce qui entraîne à compter plus de soude que l'échantillon n'en contient ; cette pratique conduit à une erreur de 1 à 2 p. 100 dans une cendre qui contient 50 p. 100. Cette anomalie tend à disparaître.

La présence des sulfures est dénoncée par la petite quantité d'hydrogène sulfuré qui se dégage quand on sature l'alcali avec un acide, ou par la coloration bleue ou violette que prend un papier plongé d'abord dans la solution alcaline, puis dans une solution de nitroprussiate de soude.

On peut déterminer la quantité de sulfure et d'hyposulfite en saturant une solution étendue d'alcali avec un léger excès d'acide acétique, ajoutant un peu d'eau amidonnée, et titrant avec la solution décime d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste. La quantité d'iode employée fait connaître la quantité d'hydrogène sulfuré et d'acide hyposulfureux. La quantité de chacun d'eux peut être obtenue en ajoutant une solution de sulfate de zinc à une égale quantité d'alcali, filtrant pour séparer les carbonates et les sulfures ; l'acide hyposulfureux seul reste dans le liquide, on le dose avec l'iode comme il vient d'être dit. La quantité de solution d'iode nécessaire à cette dernière opération sera défalquée de la quantité totale. Dans le calcul, on compte, pour le sulfure et l'hyposulfite de sodium, que 1 c.c. $\frac{N}{10}$ de solution d'iode = 0^{sr},0248 d'hyposulfite, ou 0^{sr},0039 de sulfate de sodium ; le bon alcali anglais est rarement souillé par une quantité notable de ces substances.

Le chlorure de sodium (sel de cuisine) peut être dosé en neutralisant 0^{sr},585 ou 5^{sr},85 de l'alcali avec l'acide azotique, et titrant ensuite avec la solution $\frac{N}{10}$ d'argent et le chromate de potassium. Chaque c.c. correspond à 1 p. 100 de sel commun, si l'on a pris les poids indiqués. Quand on a déjà déterminé la quantité d'acide nécessaire à la neutralisation de l'alcali, on ajoute cette quantité d'acide azotique $\frac{N}{10}$ d'une seule fois.

Le sulfate de sodium est déterminé soit directement soit indirectement comme au § 73. Chaque c.c. de chlorure de baryum normal = 0^{sr},071 ou 0^{sr},71 de sulfate de sodium sec.

Les cendres noires, les liqueurs mères et les lessives sont dosées par les procédés précédents. Si ces matières contiennent de l'oxyde de fer, on le dose comme au § 59 ; la chaux est précipitée à l'ébullition à l'état de carbonate après addition de carbonate sodique. On lave le précipité exactement à l'eau bouillante et l'on titre avec l'acide normal et l'alcali normal comme au § 17.

MOHR donne les résultats suivants de l'analyse volumétrique de la soude.

(1) Densité 1,252.

(2) 10 c.c. évaporés à siccité laissent après l'action de la chaleur rouge 3^{sr},11 = 311 grammes par litre.

(3) Les résidus de deux titrages avec l'acide azotique normal exigent 56,2 c.c. ; ces résidus comprennent les sulfures sodiques.

(4) 10 c.c. de liqueur brute neutralisée par l'acide acétique exigent 6,82 c.c. $\frac{N}{10}$ iode.

(5) 10 c.c. sont précipités par le sulfate de zinc pour séparer les sulfures ; puis le liquide filtré exige 2,44 c.c. de $\frac{N}{10}$ iode.

(6) 10 c.c. de liqueur brute sont à peu près neutralisés par l'acide

acétique, le chlore titré avec la solution $\frac{N}{10}$ argent et le chromate exige 11,4 c.c.

(7) 10 c.c. de liqueur brute sont saturés par l'acide chlorhydrique, le titrage de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum normal exige 0,4 c.c.

La composition de cette liqueur est déduite de la façon suivante :

(de 5) Le poids moléculaire de l'hyposulfite sodique anhydre est 158 ; 1 c.c. $\frac{N}{10}$ iode = 0^{sr},0158 ; il a fallu 2,44 c.c., d'où = 0^{sr},0385 d'hyposulfite.

(de 4) Les 2,54 c.c. nécessaires en 5 étant déduits des 6,82 c.c. en 4, laissent 4,38 c.c. qui représentent le sulfure de sodium. 1 c.c. $\frac{N}{10}$ iode = 0,0039 sulfure, d'où 4,38 c.c. = 0^{sr},01708.

(de 3) Les 4,38 c.c. d'iode de 4 déduits de 56,2 c.c. d'acide normal laissent 55,76 c.c., lesquels \times le facteur du carbonate sodique 0,053 donnent 2^{sr},9553.

(de 6) 11,4 c.c. $\frac{N}{10}$ argent \times $\frac{N}{10}$ facteur pour le sel 0,005837 = 0^{sr},0667.

(de 7) 0,4 c.c. normal BaCl² \times 0,071 facteur pour Na²SO⁴ = 0^{sr},0284.

Les résultats peuvent être représentés comme il suit :

	Grammes
Carbonate sodique.....	2,9553
Chlorure.....	0,0667
Sulfate.....	0,0284
Hyposulfite.....	0,0386
Sulfure.....	0,0171
	<hr/>
	3,1061

L'évaporation avait laissé..... 3,1100

Dans les cas où une analyse complète des éléments contenus dans une cendre noire est demandée, la méthode suivante donne des résultats qui méritent toute confiance, et dans un assez court espace de temps.

La plupart de ces procédés de dosages sont également applicables aux échantillons de déchets secs de cuve (WRIGHT, *C. N.* xvi, p. 151).

(a) Une quantité pesée est dissoute dans l'acide chlorhydrique, le coke insoluble et le sable sont recueillis sur un filtre taré et le carbone brûlé plus tard.

(b) Dans le liquide filtré provenant de (a) on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum normal.

(c) On en dissout un poids connu dans l'acide azotique ; le chlore est titré volumétriquement avec la solution normale d'azotate d'argent, ou bien neutralisé et titré par la méthode du chromate.

(d) Un poids connu est titré dans l'appareil à CO^2 de MOHR (§ 27, 2), le carbonate d'ammonium est bouilli avec du chlorure de calcium ; le précipité, lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres, est dissous dans un faible excès d'acide chlorhydrique normal, et l'excès d'acide est mesuré avec la solution normale alcaline ; d'où CO^2 peut être calculé.

(e) Un poids connu est fondu avec un mélange de 3 parties de carbonate sodique sec et 1 partie d'azotate de potasse (tous les deux exempts de sulfates). Du poids total de sulfate qui a été déterminé par le chlorure de baryum, on déduit celui qui provient de Na^2SO^4 , et le reste est calculé comme soufre.

(f) Un poids connu est traité par l'acide chlorhydrique, le liquide filtré est oxydé par l'acide azotique, les oxydes Fe^2O^3 , Al^2O^3 et PhO^3 sont précipités par l'ammoniaque.

(g) Le liquide filtré de (f) est traité par l'oxalate d'ammoniaque, le précipité est volumétriquement dosé par le permanganate ou gravimétriquement comme CaCO^3 , puisque Ca est connu.

(h) Une quantité pesée est épuisée par l'eau chaude, et dans le liquide filtré, exempt de produits insolubles, on dose l'acide silicique par évaporation à siccité avec de l'acide chlorhydrique ; dans le liquide filtré on précipite l'alumine qui existe à l'état d'aluminate par une addition d'ammoniaque.

(i) Un poids connu est traité avec précaution par l'acide sulfurique dans un grand creuset de platine, et chauffé jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ; le résidu est traité par l'eau, filtré, bien lavé, puis on ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque au liquide filtré ; enfin on pèse Na total à l'état de Na^2SO^4 .

En calculant les résultats avec les données précédentes, le Cl trouvé est calculé comme NaCl, le SO^3 comme Na^2SO^4 , le SiO^3 comme Na^2SiO^3 , et Al^2O^3 (soluble dans l'eau) comme $\text{Na}^2\text{Al}^2\text{O}^4$; le reste du sodium est calculé comme Na^2CO^3 , et le reste CO^3 comme CaCO^3 . Le soufre est calculé comme CaS et le reste du calcium comme CaO. Du total $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{P}^2\text{O}^5$ on déduit l'alumine à l'état d'aluminate ; le coke, le sable, etc., sont directement déterminés. Dans une analyse bien conduite, la différence avec 100 parties ne dépasse pas quelques centièmes qui sont représentés par le cyanogène, des traces d'humidité, etc., et la perte.

↳ Dans les cendres chauffées à une haute température, les sulfures alcalins ne peuvent être dosés sûrement que par digestion avec de l'alcool presque absolu, l'oxydation par le chlore pour transformer les sulfures en sulfates et la précipitation par le baryum. Le Na contenu comme polysulfure ou mono-

sulfure peut être dosé volumétriquement par $\frac{N}{10}$ acide dans la solution alcoolique, il doit être soustrait de celui qui a été précédemment calculé comme Na^2CO^3 : le S qui existe comme polysulfure ou monosulfure de sodium sera déduit du soufre total trouvé, la différence étant calculée comme CaS . (Pour plus amples renseignements consultez WRIGHT, J. C. S. xx, p. 407.)

7. Salt Cake (sel en pains).

On nomme ainsi le sulfate sodique impur des manufactures de soude, ou celui qui reste dans la cornue dans la fabrication de l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique et le sel, ou celui qui résulte de la fabrication de l'acide azotique avec l'azotate de sodium. Il contient généralement de l'acide sulfurique à l'état de bisulfate, on en déterminera la proportion par un dosage avec l'alcali normal.

On y dose le sel commun avec la solution décimale d'argent et le chromate : on sature d'abord l'acide libre avec le carbonate de soude pur, 1 c.c. de solution d'argent = $0^{\text{sr}},005837$ ou $0^{\text{sr}},05837$ de sel.

L'acide sulfurique combiné avec la soude est dosé soit directement soit indirectement comme au § 73 ; 1 c.c. de solution normale de baryum = $0^{\text{sr}},071$ ou $0^{\text{sr}},71$ de sulfate sodique sec.

On précipite le fer d'une solution de sel en pains par l'ammoniaque en excès, le précipité d'oxyde ferrique est redissous dans l'acide sulfurique, réduit à l'état ferreux par le zinc, enfin titré avec le permanganate.

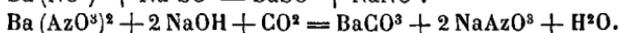
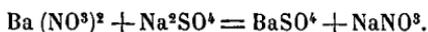
GROSSMANN a adopté une méthode proposée par BOHLIG (voyez § 29) et il l'a appliquée au sel en pains (*C. N.* XII, p. 114) comme il suit :

La solution neutre du sel en pains ($3^{\text{sr}},55$) est versée dans un flacon de 500 c.c., on y ajoute une quantité mesurée d'hydrate de baryte (250 c.c. de solution saturée à froid) en excès, on remplit le flacon avec de l'eau, et on l'agite. 250 c.c. du liquide filtré et parfaitement clair sont versés dans un flacon, on y fait passer de l'acide carbonique pendant dix minutes, et l'on porte le contenu du matras à l'ébullition jusqu'à la décomposition complète du bicarbonate de baryum. Après le refroidissement, le contenu est versé dans un flacon et le volume du liquide porté à 500 c.c. par une addition d'eau ; on agite, on filtre. On prend 250 c.c. du liquide filtré, c'est-à-dire un quart de la quantité primitive, et on titre avec l'acide sulfurique $\frac{N}{4}$. Le nombre trouvé de c.c. de cet acide quart normal $\times 2$ exprime en centièmes la quantité de sulfate sodique.

Quelques erreurs à la vérité peuvent résulter des manipulations, aussi des corrections deviennent nécessaires. Elles proviennent :

- (1) Des impuretés de la baryte caustique ;
- (2) Du précipité qui se produit dans les liquides mesurés ;
- (3) De certaines pertes constantes.

La baryte caustique du commerce renferme toujours de l'azotate de baryum, et quelquefois du chlorure du baryum. Il est évident qu'en versant une solution d'hydrate de baryte contenant de l'azotate de baryum dans une solution de sulfate sodique, une quantité de ce dernier, équivalente à la quantité présente d'azotate de baryum, sera convertie en azotate de sodium, et échappera par conséquent à l'essai alcalimétrique, ce que démontrent les équations suivantes :



Il est donc nécessaire de connaître à peu près exactement la quantité d'eau de baryte employée et la quantité d'azotate de baryum introduite par l'opération. Cette dernière quantité peut être obtenue en faisant passer de l'acide carbonique en excès dans la solution saturée à froid d'hydrate de baryte, faisant bouillir, filtrant, et précipitant la baryte restée en solution par l'acide sulfurique comme on le fait habituellement. 250 c.c. d'une solution de baryte donnaient 0^{gr},0280 BaSO⁴, correspondant à 0^{gr},0171 Na²SO⁴, ou 0,96 c.c. de solution normale acide au quart ; d'où il suit que pour chaque 250 c.c. de solution de baryte, on a trouvé 0^{gr},0171 Na²SO⁴ en moins ; ce qui conduit à ajouter 0,24 c.c. d'une solution normale acide au quart au résultat du titrage final. Si la baryte contient de l'alcali caustique, on trouvera moins d'azotate de baryum par cet essai ; mais il est aisé de comprendre que le calcul ne sera pas influencé tant que l'azotate de baryum sera en excès sur l'alcali caustique, ce qui est toujours le cas d'une bonne baryte commerciale.

La seconde erreur provient de ce que le sulfate et le carbonate de baryum occupant un peu d'espace dans les 500 c.c. du flacon, le résultat final est un peu trop élevé. S'il est admis qu'une solution de baryte saturée à froid contient environ 23 grammes BaO par litre, et que dans une opération ordinaire on emploie 3^{gr},55 de Na²SO⁴ et 250 c.c. de solution de baryte, on soustraira 0,4 p. 100 au résultat final pour corriger cette erreur.

Trois expériences faites avec 3^{gr},55 de sulfate sodique pur chauffé au rouge ont donné les résultats suivants :

I. Acide normal au quart employé..	49,37 c.c.
Addition pour Ba(AzO ³) ²	0,24 c.c.
	49,61 c.c.
	= 99,22 p. 100 Na ² SO ⁴ .

II. Acide normal au quart employé..	49,21 c.c.
Addition pour $Ba(AzO^3)^2$	0,24 c.c.
	<u>49,45 c.c.</u>

= 98,90 p. 100 Na^2SO^4 .

III. Acide normal au quart employé.	49,37 c.c.
Addition pour $Ba(AzO^3)^2$	0,24 c.c.
	<u>49,61 c.c.</u>

= 99,22 p. 100 Na^2SO^4 .

La moyenne de ces trois expériences donne 99,1 p. 100; et si l'on retranche 0,4 pour le précipité, il reste 98,7 au lieu de 100.

GROSSMANN dit qu'il a observé une perte constante de 1,3 p. 100 en opérant sur 3,55 de sulfate sodique, et que l'on obtient un résultat exact en divisant tous les résultats par 0,987.

Il reste à montrer les applications de cette méthode au sel en pains et aux produits analogues. Voici une analyse complète d'un échantillon de sel en pains faite par les moyens ordinaires :

Humidité.....	0,49
Insoluble.....	0,29
Acide sulfurique hydraté libre.....	0,38
Sulfate d'aluminium.....	0,23
Sulfate ferrique.....	0,42
Sulfate de calcium.....	1,17
Chlorure de sodium.....	2,00
Sulfate sodique (par différence).....	<u>95,02</u>
	100,00

En vue de faire un bon essai de sel en pains, il faut maintenant doser sept substances, et trouver par différence le poids réel du sulfate sodique qui est le seul constituant utile.

En ajoutant de l'hydrate de baryte à la solution de salt cake, on précipite l'acide libre, et en même temps le fer et l'alumine et une partie de la chaux qui lui sont combinés. La chaux est partiellement précipitée dans cette opération, celle qui reste en solution à l'état de chaux est précipitée à l'état de carbonate dans la deuxième opération. Aussi, bien qu'il y ait d'autres sulfates, celui de soude seul est mis de côté; et par un simple essai nous sommes à même d'obtenir un résultat qui jadis ne pouvait être atteint que par une analyse complète et fort ennuyeuse.

Le sel en pains, duquel l'analyse complète vient d'être donnée, a été essayé par la méthode alcalimétrique : 38,55 ont requis :

Acide normal au quart.....	46,93 c.c.
Addition pour $Ba(AzO^3)^2$	0,24 c.c.
	<u>47,17 c.c.</u>

= 94,34 p. 100. Na^2SO^4 .

$$(94,34 - 0,40) = 93,94.$$

$$93,94 : 0,987 = 95,2 \text{ p. } 100. \text{Na}^2\text{SO}^4.$$

Ainsi, l'essai alcalimétrique indique 95,2 p. 100 Na^2SO^4 , tandis que l'analyse donne 93,02 p. 100. Si l'on considère combien il est difficile de séparer par les lavages les sels sodiques des précipités, il n'est pas surprenant d'obtenir par l'analyse complète un résultat un peu trop faible, puisque pour cinq précipités la perte n'est que 0,2 p. 100.

Il est absolument nécessaire de noter qu'aucune des formules de la correction des erreurs précédentes ne peut être appliquée par un opérateur suivant cette méthode, car elles doivent être précisées dans chaque cas particulier. Il faut de toute nécessité s'assurer qu'après la première opération il n'y a plus de sulfate, et qu'après la seconde (et avant le titrage) il ne reste plus de baryte en solution.

8. Sel brut. Saumure.

On dose la chaux par précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque, et l'on titre le précipité avec le permanganate comme au § 40.

L'acide sulfurique comme au § 73.

On précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniacal, par une solution de phosphate sodique chargée d'ammoniaque, on sépare d'abord la chaux à l'état d'oxalate, on reçoit sur un filtre le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, on le lave à l'eau chargée d'ammoniaque, puis on le dissout dans l'acide acétique, et on le titre avec une solution d'uranium ou par le procédé décrit pour P^2O^5 (§ 25, 2).

On détermine la quantité réelle de sel de l'échantillon en traitant une quantité pesée en solution par la baryte caustique, on laisse reposer pour que l'excès de baryte se dépose spontanément à l'état de carbonate; on obtient plus rapidement ce résultat en ajoutant du carbonate d'ammoniaque, filtrant, évaporant la solution à siccité, chauffant graduellement jusqu'au rouge, — le résidu est du sel pur. La différence entre cette dernière pesée et le poids de l'échantillon primitif indique la quantité d'impuretés.

9. Savon.

La seule méthode volumétrique qui semble avoir quelque valeur dans l'examen du savon du commerce, repose sur le principe de l'essai au savon de CLARK qui est employé pour mesurer la dureté de l'eau. Il faut tout d'abord un savon type qui serve de terme de comparaison pour déterminer le pouvoir saponifiant d'un autre savon.

Le savon marbré de Marseille, généralement désigné sous le nom de savon de Castille, peut servir de type. Ce savon contient 30 pour cent d'eau, il est exempt d'additions minérales frauduleuses; sa composition est, en nombres ronds :

Soude.....	6
Acides gras.....	64
Eau.....	30
	100

Un gramme de ce savon est exactement neutralisé par 0^{gr},1074 de chlorure de calcium pur. Par conséquent une solution de 1^{gr},074 de CaCl² dans un litre d'eau suffira pour neutraliser 10 grammes du savon type en dissolution dans le même volume d'eau, ou mieux d'un mélange d'alcool et d'eau. Le plus léger excès de savon donne une mousse persistante comme dans l'essai de CLARK.

PONS (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, avril 1865, p. 290) s'est servi du procédé suivant :

10 c.c. de solution type de chlorure de calcium sont introduits dans un flacon fermé pouvant contenir 70 à 100 c.c., avec 20 c.c. d'eau distillée; d'autre part, on dissout 10 grammes de savon dans 100 c.c. d'alcool (D = 0,825) en s'aidant d'une douce chaleur et de l'agitation. Le savon se dissout, les matières minérales et étrangères restent indissoutes, on peut les recueillir sur un filtre et les examiner si cela est nécessaire; on étend d'eau distillée la solution de savon de manière à avoir un litre de solution, et à l'aide d'une burette on fait couler cette solution dans le flacon constamment agité. Cet écoulement doit avoir lieu dans la solution de chaux, lentement et avec agitation fréquente, tant que la mousse se reproduit; les 10 c.c. de solution calcaire divisés par le nombre des c.c. de la solution de savon indiquent la richesse du savon comparée au savon type. S'il a fallu 10 c.c. seulement, c'est que le savon examiné est de même qualité que le savon type; s'il a fallu 15 ou 20 c.c. de solution savonneuse, $\frac{10}{15} = 66\ 0/0$, ou $\frac{10}{20} = 50\ 0/0$ exprimeront la richesse correspondante.

La valeur alcalimétrique totale d'un échantillon sera appréciée en dissolvant 50 grammes de savon dans de l'eau et diluant au volume de 1 litre; 50 c.c. seront titrés avec l'acide normal et l'éosine ou la coralline.

L'alcali non combiné avec les acides gras sera dosé en ajoutant 50 c.c. de la solution précédente à 300 c.c. d'une solution saturée de chlorure de sodium neutre; le mélange est dilué à 400 c.c.; Après avoir séparé la matière grasse, on titre une partie du liquide filtré avec l'acide, et la quantité d'alcali ainsi trouvée indique celle qui est en excès pour former le savon véritable.

On détermine également la quantité d'alcali en chauffant au rouge un poids donné de savon sec, on titre avec l'acide normal. Si la cendre contient du chlorure de sodium, on le dose avec la solution $\frac{N}{10}$ d'argent et le chromate.

10. Potasse caustique brute; cendres perlées; Kainite, etc.

L'examen de la potasse brute et des liqueurs mères, soit que l'alcali soit libre ou carbonaté, se pratique exactement de la même manière que celui de la soude.

Dans les cas où la potasse est en combinaison à l'état de sel neutre, comme dans la Kainite ou Kieserite, etc., ou comme principe constituant d'un minéral, il faut d'abord l'isoler à l'état de chloroplatinate de potassium. La méthode généralement adoptée consiste à recueillir le sel double sur un filtre taré, et du poids du sel double desséché on déduit par le calcul le poids de la potasse.

On peut aussi parvenir à ce résultat par la méthode volumétrique.

La potasse est convertie en chlorure double de platine et de potassium par la méthode ordinaire, puis ce sel desséché est mélangé au double de son poids d'oxalate sodique pur et graduellement chauffé jusqu'à fusion dans un creuset de platine; cette opération produit du platine métallique, des chlorures de sodium et de potassium, et un peu de carbonate sodique. La quantité de potasse présente n'est, il est vrai, appréciée que par le chlore auquel elle est combinée; en vue de ce résultat, on dissout dans l'eau distillée la masse fondue, on filtre, on neutralise à peu près avec de l'acide acétique et l'on dose le chlore avec la liqueur $\frac{N}{10}$ d'argent et le chromate. Le nombre de c.c. de la solution d'argent \times le facteur 0,00457 donne le poids de la potasse. On se sert de ce facteur parce qu'une molécule de chlorure double contient 3 atomes de chlore, et que la quantité de la solution $\frac{N}{10}$ d'argent est trois fois plus grande que celle qui correspond au chlorure de sodium et au chlorure de potassium.

11. Séparation de la potasse à l'état de bitartrate.

Le mélange des sels étant rendu aussi neutre que possible, on ajoute un excès d'une solution saturée de bitartrate sodique, et l'on évapore le tout à siccité au bain-marie. On débarrasse la masse sèche de l'excès de bitartrate sodique en la lavant sur le filtre avec une solution saturée de bitartrate potassique; quand tout le sel sodique a été enlevé, on dissout le sel potassique dans l'eau chaude, et on le titre avec l'alcali normal, dont 1 c.c. représente 0^{gr},039 de potassium. Si la potasse doit être séparée à l'état de bitartrate, l'opérateur consultera le § 26, 2 et 3.

TERRES ALCALINES.

§ 17. L'acide azotique normal et l'acide chlorhydrique sont les meilleurs agents pour le titrage des terres alcalines caustiques ou carbonatées, d'autant meilleurs que les produits qui en proviennent sont tous solubles. L'acide azotique est préférable parce qu'il ne se volatilise pas quand on le chauffe, et parce que tous les corps insolubles peuvent être dosés comme résidus, ce qui veut dire qu'on les dissout d'abord dans un excès d'acide normal, puis on les chauffe pour dégager l'acide carbonique des carbonates, enfin on détermine l'excédent d'acide avec la solution normale alcaline. Le volume de l'acide normal est en même temps la mesure de l'acide carbonique qu'il déplace.

Sels solubles des terres alcalines.

On peut doser la baryte, la strontiane et la chaux dans leurs sels solubles, en pesant une quantité définie de ce composé solide ou mesurant un volume de sa solution, ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque, chauffant vers 50 ou 60° C. pendant quelques minutes. Le précipité de carbonates est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée chaude qui enlèvera toutes les parties solubles, puis le précipité et le filtre réunis sont titrés avec l'acide normal, ainsi que cela a déjà été dit.

Les sels de magnésium exigent l'emploi de la potasse ou de la soude caustique au lieu du carbonate d'ammoniaque; l'opération donne un rendement un peu trop faible, en raison de la solubilité de l'hydrate de magnésie.

La chaux, la magnésie, la baryte et la strontiane caustiques ou combinées avec l'acide carbonique sont dissous à chaud dans un excès d'acide normal, puis titrées avec l'alcali normal. Les chlorures et les azotates des mêmes bases sont précipités à chaud par un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique, les précipités sont exactement lavés à chaud sur les filtres; le filtre et le précipité encore humides sont introduits par l'entonnoir dans un flacon et titrés comme précédemment. On déduit le nombre de c.c. d'alcali de la quantité d'acide primitivement employée pour avoir la quantité de base pure ou de ses composés.

Carbonates terreux dans les eaux. — La quantité de carbonate calcique ou magnésien ordinairement en dissolution dans

l'eau ordinaire peut être appréciée assez rigoureusement en prenant 200 ou 300 c.c. de cette eau, ajoutant 1 c.c. environ de teinture de cochenille, et titrant avec soin avec l'acide nitrique $\frac{N}{10}$ ou l'acide sulfurique $\frac{N}{10}$ jusqu'à ce que la coloration originale violette soit devenue jaune.

Exemple : Une expérience a été faite en faisant digérer du carbonate calcique pur dans de l'eau chargée de gaz acide carbonique; par titration on a trouvé 1^{er},05 par litre, et par évaporation 1^{er},09; avec des mélanges de carbonate de calcium et de magnésium, sans que naturellement on ait pu faire la distinction entre les deux sels, on a obtenu, exprimés en carbonate de calcium, les mêmes résultats qu'en employant l'essai par le savon de CLARK.

AMMONIAQUE.

$$\text{Az H}^3 = 17.$$

§ 18. Pour apprécier la valeur d'une solution d'ammoniaque par la méthode alcalimétrique, il est bon d'éviter le fatigant procédé qui consiste à en peser un poids exact, et de substituer à la pesée la méthode suivante qui s'applique à la plupart des liquides dont on veut vérifier le poids absolu et le poids spécifique.

On prend un petit flacon exactement taré, ou un vase à précipité, ou tout autre vase pouvant être commodément placé sur une balance et on y fait couler 10 c.c. d'une solution d'ammoniaque à l'aide d'une pipette graduée en dixièmes de c.c. Le poids trouvé est évidemment celui du liquide exprimé en grammes; supposons que ce poids soit 9^{es},65, on en conclut que le poids spécifique (l'eau = 1) est 0,965.

Il est bien entendu que ce système n'a toute sa valeur qu'autant qu'il est pratiqué avec une balance suffisamment sensible et avec des pipettes très exactes. Ces dernières doivent avoir été vérifiées par des pesées avec de l'eau à 16° C.

Ces 10 c.c., représentant 9^{es},65, sont alors titrés avec l'acide normal; il en faut 49 c.c., d'où $49 \times 0,017 = 0^{\text{es}},833 \text{ AzH}^3 = 8,64$ p. 100 d'ammoniaque réelle; d'après les tables d'OTTO, la densité 9,65 correspond à 8,50 p. 100. Le carbonate d'ammoniaque et le mélange commercial ordinaire du carbonate et du bicarbonate d'ammoniaque peuvent être titrés directement avec l'acide normal pour la valeur en centièmes d'ammoniaque réelle. L'acide carbonique peut être dosé par précipitation avec le chlorure de baryum à chaud; ce précipité bien lavé est dissous dans un excès d'acide normal, puis on pratique le titrage inverse avec l'alcali normal; le nombre de c.c. d'acide $\times 0,22$ (la moitié du poids moléculaire de CO_2) donne le poids de l'acide carbonique de l'échantillon.

1. Dosage de l'ammoniaque combinée par distillation avec les alcalis ou les terres alcalines.

Cette méthode convient au déplacement de l'ammoniaque de toutes ses combinaisons salines. La potasse, la soude, la chaux, à l'état caustique, dégagent l'ammoniaque de ses combinaisons quand il n'existe pas de composés nitrogénés dans la substance; dans ce dernier cas, il vaut mieux se servir de magnésie récemment calcinée. On aura un appareil distillatoire convenable en reliant une petite cornue ordinaire munie d'un bon bouchon avec un petit condensateur de Liebig; on reçoit le gaz distillé dans un vase contenant un excès d'alcali normal. A la fin de l'opération, on titre l'excès d'acide avec l'alcali normal ou $\frac{N}{2}$ ammoniaque, et on en conclut la quantité d'ammoniaque déplacée.

La cornue aura son col dirigé en haut pour que toute matière alcaline mécaniquement entraînée ne puisse arriver au condensateur. Un angle de 30° est suffisant; et, en vue d'assurer l'exacte connexion de la cornue avec le condensateur, on les relie par un tube de caoutchouc. De la même façon l'extrémité du condensateur est prolongée par un tube de verre et un tube de caoutchouc, de façon que l'allonge pénètre dans un flacon ou dans une boule à deux compartiments contenant la quantité mesurée d'acide normal; l'extrémité de ce tube doit être coupée obliquement et s'approcher autant que possible de la surface de l'acide, sans pourtant la toucher. Le condensateur est terminé par un tube qui contient du verre filé, ou du verre broyé, ou de l'asbeste fibreuse humectée avec une partie de l'acide normal, pour que les traces d'ammoniaque qui auraient échappé à la condensation dans la boule soient complètement retenues.

La cornue qui renferme le composé ammoniacal en solution étant solidement fixée, et toutes les pièces de l'appareil exactement reliées entre elles, on enlève le bouchon de la cornue, et l'on y introduit une solution concentrée de potasse caustique, et mieux, dans le cas des composés dont l'ammoniaque est rapidement dégagée, des fragments d'alcali solide, et ce, aussi rapidement que possible; on remplace le bouchon, et la distillation commence aussitôt. La chaux ou la magnésie en suspension dans l'eau doivent être versées par un petit entonnoir; la distillation est continuée jusqu'à ce que la vapeur ait entraîné toute l'ammoniaque du condensateur dans l'acide

normal. Comme d'habitude, l'eau froide doit continuellement refroidir le condensateur. Finalement, les tubes reliés au récipient sont bien lavés et leur contenu réuni au gros de l'acide normal, on ajoute du tournesol et l'on titre le tout avec l'alcali normal ou $\frac{N}{2}$ ammoniacale.

Chaque c.c. d'acide normal neutralisé par l'ammoniaque déplacée représente $0^{\text{sr}},017$ d' AzH^3 .

L'appareil (fig. 19) a une grande valeur pour la détermination exacte de l'ammoniaque sous toutes les formes où elle peut être déplacée par la soude, la potasse ou la chaux, et le gaz recueilli dans un excès connu d'acide normal, l'excès de cet acide étant consécutivement fixé par un titrage inverse par l'alcali normal ou $\frac{N}{2}$ ammoniacale.

Le petit matras, de 200 c.c. environ de capacité, placé sur une toile métallique, contient la substance ammoniacale. Le tube *d* renferme une solution concentrée de soude et de potasse caustique. Le grand matras contient environ 1 pinte (567 c.c.), il renferme une quantité mesurée d'acide normal, une partie de ce dernier humecte dans le tube *c* du verre filé ou du verre en petits fragments; c'est par ce tube que l'on a versé l'acide normal. Les matras sont fermés par des bouchons de caoutchouc, à défaut desquels on peut employer de bons bouchons de liège préalablement imbibés de paraffine fondue.

La substance à examiner est pesée ou mesurée et introduite dans le matras distillatoire avec un peu d'eau, puis l'appareil est fermé exactement; on fait couler un peu d'alcali caustique en ouvrant la pince, et on allume la lampe.

On porte graduellement le liquide à l'ébullition en prenant garde que la mousse, s'il s'en produit, ne pénètre dans le tube. Il est bon de se servir d'un brûleur à gaz mobile ou d'une lampe à alcool ordinaire tenue à la main; afin que si l'ébullition devenait trop vive on pût immédiatement enlever la source de chaleur et souffler sur le matras pour réduire rapidement la pression. Avec le guano et d'autres substances contenant des sels ammoniacaux et des matières organiques, on observe une grande tendance à la production de la mousse, et, malgré les précautions que l'on prend, on court le risque qu'elle trouble les résultats.

Le tube qui relie les deux matras a ses deux extrémités coupées obliquement; l'extrémité inférieure est très voisine de la surface de l'acide, mais ne la touche pas; on peut ajouter un peu de tournesol à l'acide. La quantité de ce dernier qui est mise en expérience doit naturellement être beaucoup plus grande que celle qui saturera l'ammoniaque; l'excès d'acide sera consécutivement titré avec la solution normale alcaline ou $\frac{N}{2}$ d'ammoniacale.

Il est bon de continuer l'ébullition pendant 10 ou 15 minutes, puis

d'attendre une ou deux minutes pour que l'absorption de l'ammoniaque soit complète ; alors on ouvre la pince, et l'on souffle dans la pipette pour chasser le reste du gaz dans l'acide. Le tube *c* doit être bien lavé avec de l'eau distillée, et son contenu doit tomber dans le grand matras avec l'acide qui a absorbé le gaz ; le tube qui relie les

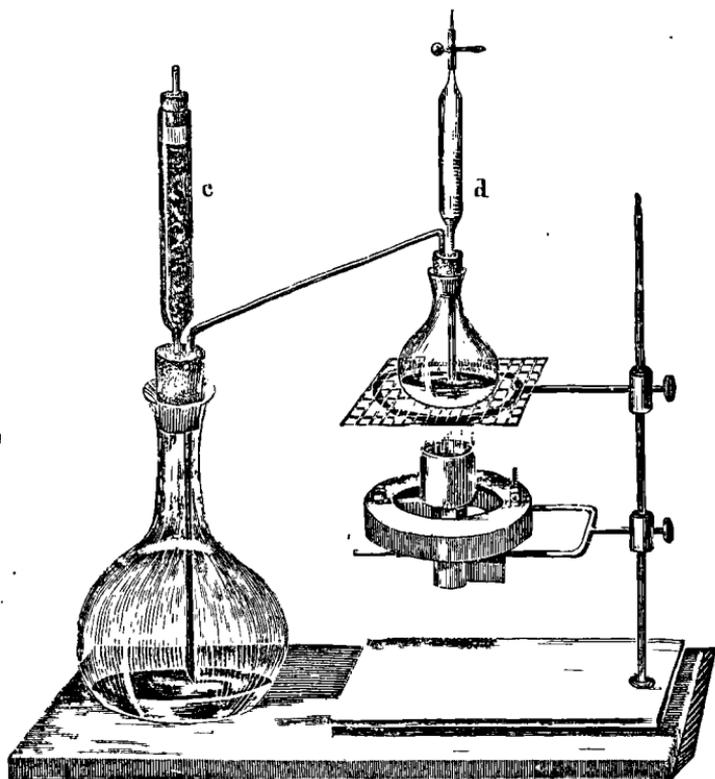


Fig. 19.

deux matras sera aussi lavé sur le matras à acide. On procède au titrage comme à l'ordinaire. Ce mode opératoire est surtout pratiqué pour le dosage des sels ammoniacaux du commerce, des eaux du gaz, etc. (Voir plus bas.) Les résultats sont extrêmement exacts.

2. Méthode indirecte.

Quand on opère sur des sels ammoniacaux à peu près purs, exempts d'acide, on peut recourir à la méthode indirecte que voici :

On fait bouillir le sel d'ammoniaque dans un vase ouvert avec de l'alcali normal caustique, on met en liberté toute l'ammoniaque, l'alcali caustique retient l'acide. Si donc on connaît la quantité de liqueur alcaline, on pourra déterminer par la méthode ordinaire la

quantité d'alcali qui a été nécessaire pour dégager l'ammoniaque. L'ébullition du mélange sera prolongée jusqu'à ce qu'une feuille de papier de tournesol rougie, tenue dans la vapeur qui se dégage du matras, ne soit plus ramenée au bleu.

Exemple : On a introduit dans un matras à large ouverture 1^{sr},5 de chlorhydrate d'ammoniaque parfaitement pur avec 40 c.c. de soude normale, on a maintenu l'ébullition tant qu'il y a eu dégagement d'ammoniaque, puis on a opéré le titrage inverse avec l'acide sulfurique normal ; il a fallu 11,9 c.c. de cet acide ; 28,1 c.c. d'alcali normal avaient donc été neutralisés, lesquels $\times 0,05337$, le facteur normal du chlorhydrate d'ammoniaque, donnent 1^{sr},499 au lieu de 1^{sr},5 mis en expérience.

3. Analyse technique des eaux du gaz, du sulfate d'ammoniaque, du sel ammoniac, etc., à l'usage des manufactures.

Cette opération repose sur ce fait, qu'en chauffant les sels ammoniacaux avec de la soude, ou de la potasse, ou de la chaux caustique, toute l'ammoniaque est mise en liberté, et que l'on peut, à l'aide de l'appareil spécial fig. 20, la doser avec une très grande précision. (Voir § 18, 1.)

L'ensemble de l'appareil consiste en un matras distillateur B, en un autre matras condensateur F, reliés l'un à l'autre de façon qu'aucune perte d'ammoniaque ne puisse avoir lieu ; toute l'ammoniaque mise en liberté se rend du matras distillateur dans une quantité mesurée d'acide libre contenue dans le matras condensateur, et dont on apprécie la richesse après l'opération par la méthode suivante.

Analyse des eaux du gaz. — Ce liquide est un mélange d'une solution de carbonates, sulfates, hyposulfites, sulfures, cyanures et d'autres sels d'ammonium. Le but du fabricant est de transformer tous ces sels en sulfates ou en chlorures le plus économiquement possible. Toute l'ammoniaque libre ou carbonatée peut être distillée en soumettant ces eaux à un courant de vapeur ; les sels fixes ne sont décomposés par la chaleur qu'après une addition de soude, de potasse ou de chaux (c'est la chaux que l'on emploie dans les grandes usines comme plus économique), qui met l'ammoniaque en liberté.

La valeur des eaux du gaz est presque partout déterminée à l'aide de l'hydromètre de TWADDLE, dont chaque degré représente ce que l'on nomme techniquement « deux onces de force » [two ounce strenght], ce qui veut dire qu'un gallon (4 litres, 54) d'une telle liqueur doit exactement neutraliser deux onces (poids) d'acide sulfurique concentré, aussi 5 degrés

TWADDLE sont appelés liqueur de « *dix onces* ». L'expérience a nettement démontré que bien que l'hydromètre de TWADDLE soit un très convenable instrument pour apprécier la valeur des eaux du gaz, il n'a pas une sensibilité suffisante pour les fabricants qui veulent travailler avec une très grande économie. Parfois les eaux contiennent une grande quantité d'ammoniaque libre, et alors l'hydromètre indique une quantité trop faible; d'un autre côté, accidentellement la liqueur peut contenir d'autres matières solides que les sels ammoniacaux, et l'hydromètre indique une richesse trop grande. La méthode de saturation, en ajoutant de l'acide normal à la liqueur ammoniacale, est peut-être plus exacte que l'hydromètre; mais elle est tout à fait en défaut vis-à-vis des sels ammoniacaux fixes, et elle est, en outre, une opération très désagréable et même toxique.

L'appareil qui est ici figuré est exactement la reproduction en petit de celui qui sert à traiter de grandes quantités de sulfate d'ammoniaque dans les manufactures. Il fait connaître à tout manufacturier, sur une petite quantité d'eau de gaz, combien il obtiendra de sulfate d'ammoniaque d'une quantité donnée de ces eaux. Il lui fait aussi connaître exactement combien il retirera d'ammoniaque par la chaleur seule, et combien il en existe à l'état de sels fixes pour lesquels la chaux sera nécessaire.

Les mesures dont on fait usage dans ce procédé sont métriques; cela peut paraître étrange tout d'abord aux manufacturiers anglais; mais comme ce procédé n'a d'autre objet que de faire connaître la richesse en centièmes d'ammoniaque d'une substance donnée, le système des poids et des mesures est d'une importance secondaire, puisque, dès que l'on connaît le pourcentage, des tables traduisent immédiatement les résultats en poids ou mesures d'Angleterre.

a est une petite pipette qui contient 10 c.c. jusqu'au trait marqué sur la tubulure: cette quantité est invariablement prise pour l'essai, quelle que soit la force de la liqueur. Cette mesure est remplie par succion, jusqu'au trait, et transportée, sans en verser une goutte, dans le matras B dont les parties accessoires ont d'abord été séparées. Puis on remplit le tube C de la même manière, avec la solution concentrée de soude caustique avec un vase quelconque; pour y parvenir on ouvre la pince de l'extrémité supérieure; on remet ensuite le bouchon en place et l'on assujettit solidement le matras B sur un bain de sable bien sec D. Cela fait, on remplit la

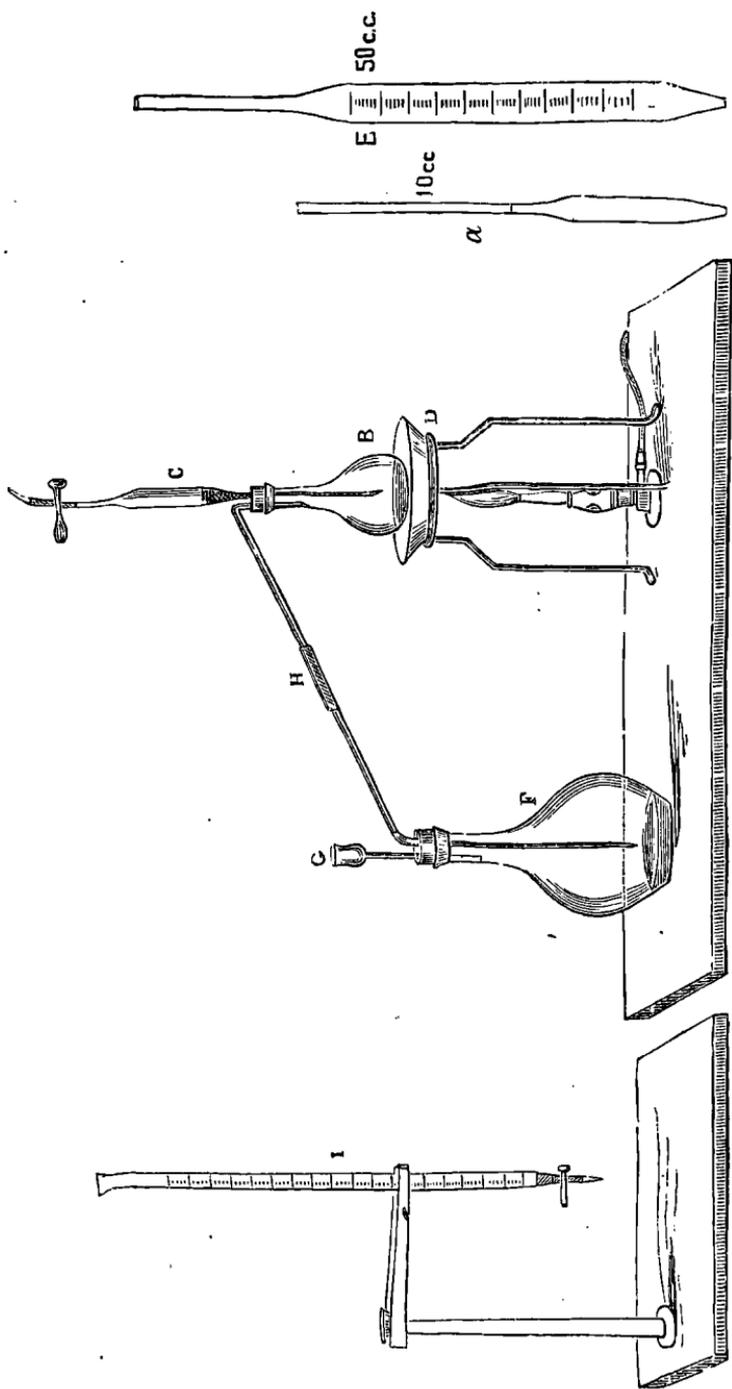


Fig. 20. — L'expérience a démontré qu'il était avantageux de souffler une petite boule sur le tube H au-dessus du bouchon du matras B, afin de prévenir tout entraînement en F des traces d'alcali fixes engagées dans ce tube.

pipette graduée E de la même manière jusqu'à la marque zéro avec l'acide type, et l'on en fait couler dans le matras F 20, 30, 40, ou 50 c.c. (suivant la force de la liqueur à titrer), par l'entonnoir G qui est rempli de verre filé ou d'asbeste fibreuse. Ce verre filé est parfaitement mouillé par l'acide, afin que les vapeurs ammoniacales échappées à la condensation dans le matras soient complètement absorbées. La quantité d'acide type à employer est indiquée par la valeur approximative de la force de la liqueur déjà connue par l'essai à l'hydromètre de TWADDLE : ainsi, pour une liqueur qui marque 3° TWADDLE = liqueur de 6 onces, 20 c.c. suffisent ; 25 c.c. pour 8 onces, et 30 c.c. pour 10 onces ; mais dans tous les cas il doit y avoir un excès d'acide. On sait toujours la quantité approximative, puisque chaque 10 c.c. représentent 1 p. 100 d'ammoniaque. Quand l'acide type a été mesuré et versé sur le verre filé (en G), l'appareil est assemblé à l'aide d'un tube de caoutchouc en H et les bouchons de caoutchouc soigneusement fixés sur chacun des matras ; après quoi, on allume la lampe sous le bain de sable, au même moment on ouvre la pince qui termine le tube C et l'on fait écouler en B à peu près les deux tiers de la soude caustique, le reste s'écoulera spontanément pendant l'ébullition. On élève la température jusqu'à l'ébullition et l'on maintient l'ébullition jusqu'à ce que la plus grande portion du liquide de B soit passée en F. Un quart d'heure suffit généralement, mais si l'ébullition est prolongée jusqu'à ce que le liquide ne recouvre plus que le fond du matras, toute l'ammoniaque sera passée en F. Pendant toute la durée de l'opération, le tube qui amène les produits distillés ne doit pas plonger dans l'acide du matras F. Pour chasser de B les dernières traces d'ammoniaque, on enlève la lampe, on applique la bouche sur le tube qui fait suite à la pince, on ouvre celle-ci, et l'on souffle. Cela fait, on démonte l'appareil en H ; on verse de l'eau distillée ou de l'eau bouillie à plusieurs reprises par G, par petites quantités, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus la moindre trace d'acide dans le tube ; on rince également le tube H avec de l'eau distillée pour entraîner dans le matras F les dernières traces d'ammoniaque qu'il pourrait retenir. Le matras F renferme alors toute l'ammoniaque de l'échantillon du liquide, et un excès d'acide qu'il s'agit maintenant de déterminer. Cette opération a lieu à l'aide de la burette I et de la solution type d'ammoniaque. Cette dernière liqueur est exactement de même force que la liqueur acide. Pour savoir combien de liqueur acide normale a été neutralisée par l'ammoniaque de la liqueur distillée, on remplit la burette I jusqu'au zéro avec l'ammoniaque type, on ajoute 2 ou 3 gouttes de teinture de tournesol au contenu du matras F et l'on fait écouler l'ammoniaque de la burette, lentement, goutte à goutte, en agitant sans cesse le matras, jusqu'à ce que le tournesol rougi passe au bleu. Le nombre des c.c. d'ammoniaque déduit du nombre des c.c. de l'acide type employés indique le nombre des c.c. d'acide neutra-

lisés par l'ammoniaque de la liqueur distillée; par conséquent, si le nombre des c.c. d'ammoniaque nécessaires pour faire apparaître la coloration bleue est déduit du nombre des c.c. d'acide type employés primitivement, on connaît le nombre des c.c. d'acide type neutralisés par l'ammoniaque mise en liberté par la distillation de la liqueur, et par conséquent la force des solutions est ainsi indiquée sans calcul. L'exemple suivant en donne la preuve. — Supposons qu'une eau de gaz marque 5° TWADDLE (liqueur de 10 onces); 10 c.c. de cette eau ont été distillés dans 30 c.c. d'acide type; le titrage consécutif a exigé 6 c.c. d'ammoniaque type pour la neutralisation, d'où 24 c.c. d'acide avaient été saturés par l'ammoniaque distillée, lesquels représentent 2,4 p. 100. En consultant la table, on voit que ce nombre correspond à un peu plus de 11 onces; le rendement exact eût été 2,384 p. 100 pour 11 onces.

La force de l'ammoniaque type et celle des solutions acides types sont telles que 10 c.c. de la solution acide représentent 1 p. 100 d'ammoniaque dans la liqueur. De cette façon, 13 c.c. d'acide doivent représenter 1,3 p. 100 d'ammoniaque correspondant à une liqueur dite de 6 onces. Au lieu de tournesol, on peut se servir comme d'indicateurs de l'acide rosolique, de l'hématine, de la tropœoline, ou de tout autre indicateur usité dans l'alcalimétrie.

La burette est divisée en dixièmes de c.c., aussi ceux qui sont familiarisés avec le calcul décimal peuvent atteindre à une extrême exactitude; le calcul indique que chaque centième d'ammoniaque exige 4,61 onces d'acide sulfurique concentré ($D=1,845$) par gallon, pour être converti en sulfate: supposons donc que 10 c.c. d'une liqueur donnée aient été distillés et que la quantité d'acide nécessaire à la saturation s'élève à 18,6 c.c. ou 1,86 p. 100, la valeur en onces et dixièmes d'once est donnée par le calcul suivant: $4,61 \times 1,86 = 8,5746$ onces d'acide sulfurique.

La liqueur correspond donc à un peu plus de $8\frac{1}{2}$ onces.

Liquides épuisés. — Il est souvent nécessaire de déterminer la quantité d'ammoniaque dans des liquides déjà traités, en vue de connaître si l'ouvrier en a extrait toute l'ammoniaque. On prend 10 c.c. de cette liqueur et on dirige l'opération comme s'il s'agissait des eaux du gaz.

Exemple: 10 c.c. de liquide déjà traité ont été distillés, on constate qu'ils neutralisaient 3 c.c. d'acide; ce qui représente $\frac{3}{10}$ d'un centième ou $\frac{4}{10}$ once, et d'une once ou environ $\frac{1}{2}$ once. Une telle liqueur a une trop grande valeur pour être rejetée, on doit la soumettre à un nouveau traitement pour en extraire une plus grande quantité.

Analyse du sulfate d'ammoniaque et du sel ammoniac. — On prend un

échantillon moyen de l'un de ces sels, ou le pulvérise et on le rend homogène par trituration dans un mortier, on en pèse 10 grammes, que l'on introduit dans un vase à précipité ou dans un matras qui porte un trait indiquant une capacité de 100 c.c., on y ajoute de l'eau distillée ou de l'eau récemment bouillie, on agite pour obtenir une solution complète, enfin on verse de l'eau jusqu'au trait. On remplit de cette solution une mesure de 10 c.c. et on la vide dans le matras distillatoire B; on verse 30 c.c. de la liqueur type dans le matras F et l'on procède à la distillation comme s'il s'agissait des eaux du gaz. Le nombre des c.c. de l'acide nécessaires à la saturation de l'ammoniaque fait directement connaître en centièmes la quantité de l'ammoniaque; par exemple, s'il a fallu 24,6 c.c. pour un échantillon de sulfate d'ammoniaque, ce sel contient 24,6 p. 100 d'ammoniaque.

A chaque essai les liqueurs doivent être mesurées à la température ordinaire, c'est-à-dire aussi près que possible de 16°. Les solutions types sont conservées en vases clos et dans un lieu froid.

Le tableau suivant évite les calculs: naturellement il est entendu que les nombres donnés représentent la totalité de l'ammoniaque contenue dans la liqueur, comme si l'extraction industrielle était aussi parfaite que celle du laboratoire. Mais ce résultat n'est point obtenu même avec les appareils les plus perfectionnés.

QUANTITÉ approximative mesurée d'acide sulfurique type.	QUANTITÉ d'ammo- niaque Az H ³ (en cent.).	ONCE de force par gallon.	POIDS DE L'ACIDE SULFURIQUE exprimé en livres et décimales nécessaires pour chaque gallon de liqueurs.			QUANTITÉ de sulfate par gallon exprimée en livres et décimales.
			C. O. V. 169° Tw.	R. O. V. 144 Tw.	ACIDE des chambres 120° Tw.	
2,2	0,2168	1	0,0625	0,0781	0,0893	0,0841
4,3	0,4336	2	0,1250	0,1562	0,1786	0,1682
6,5	0,6504	3	0,1875	0,2343	0,2679	0,2523
8,7	0,8672	4	0,2500	0,3124	0,3572	0,3364
10,1	1,0840	5	0,3125	0,3905	0,4465	0,4205
13,0	1,3000	6	0,3750	0,4686	0,5358	0,5046
15,2	1,5176	7	0,4375	0,5467	0,6251	0,5887
17,3	1,7344	8	0,5000	0,6248	0,7144	0,6728
19,5	1,9512	9	0,5625	0,7029	0,8037	0,7569
21,7	2,1680	10	0,6250	0,7810	0,8930	0,8410
23,8	2,3840	11	0,6875	0,8591	0,9823	0,9251
26,0	2,6016	12	0,7500	0,9372	1,0716	1,0092
28,2	2,8184	13	0,8125	1,0153	1,1609	1,0933
30,4	3,0350	14	0,8750	1,0934	1,2502	1,1774
32,5	3,2520	15	0,9375	1,1715	1,3395	1,2615
34,7	3,4688	16	1,0000	1,2496	1,4288	1,3456
36,9	3,6856	17	1,0625	1,3277	1,5181	1,4297
39,0	3,9024	18	1,1250	1,4058	1,6074	1,5138
41,2	4,1192	19	1,1875	1,4839	1,6967	1,5979
43,3	4,3360	20	1,2500	1,5620	1,7860	1,6820

Le poids d'acide sulfurique étant donné en décimales rendra très facile le calcul du poids nécessaire pour chaque millier de gallons de liquide, puisqu'il suffira de déplacer la virgule des décimales; ainsi une liqueur de 8 onces exige 500 livres d'acide sulfurique concentré, 625 livres d'huile brune de vitriol, et 714,5 livres d'acide des chambres pour 1000 gallons, et elle produira 672,8 (ou 673) livres de sulfate.

4. Azote des substances organiques.

Le procédé consiste à chauffer une quantité convenable de substance sèche dans un tube à combustion avec de la chaux sodée, qui convertit l'azote en ammoniacque; celle-ci est condensée dans une quantité mesurée d'acide sulfurique ou d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique normal contenue dans un tube à boules de Will et Varrentrapp, enfin l'excès d'acide est dosé avec l'alcali normal, ce qui fait connaître la quantité d'ammoniacque.

Comme le tube à combustion et sa disposition pour l'analyse organique sont bien connus et décrits dans tous les traités généraux ou spéciaux d'analyse, il n'est pas nécessaire de les décrire ici.

Au lieu de faire arriver l'ammoniacque dans l'acide normal, on peut se servir d'acide chlorhydrique d'une force inconnue; puis ce liquide est traité dans l'appareil distillatoire, et le chlorure d'ammonium dosé comme il est dit § 18,1.

Quand il s'agit du dosage de très minime quantité d'ammoniacque, on peut la transformer en chlorhydrate, et la doser avec la solution d'argent $\frac{N}{10}$ (§ 38); ou, dans quelques cas, par l'essai de NESSLER, décrit pour l'analyse de l'eau.

ACIDIMÉTRIE OU TITRAGE DES ACIDES.

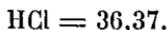
Cette opération est l'inverse de celle qui est pratiquée pour les alcalis; elle est soumise aux principes qui ont été déjà décrits pour l'alcalimétrie.

Quand un liquide contient un acide libre (acides chlorhydrique, sulfurique ou azotique), la force de cet acide est généralement déterminée par l'hydromètre ou par le flacon à densité, et la quantité réelle d'acide est déduite des tables dressées par OTTO, BINEAU et URE. Le poids spécifique est aisément fixé à l'aide d'une pipette, comme cela a été recommandé pour l'ammoniacque, et la quantité réelle d'acide est rapidement estimée par l'alcali caustique normal.

TABLEAU POUR SERVIR A L'ANALYSE SYSTÉMATIQUE DES
ALCALIS, DES TERRES ALCALINES ET DES ACIDES.

SUBSTANCE.	FORMULE.	POIDS ATOMIQUE.	QUANTITÉ à peser pour que 1 c.c. de solution normale = 1 p. 100 de substance.	FACTEUR normal(1).
Soude.....	Na ² O	62	3 ^{rr} 1	0,031
Hydrate sodique.....	NaHO	40	4, 0	0,040
Carbonate sodique.....	NaHCO ^s	106	5, 3	0,053
Bicarbonate sodique.....	NaHCO ^s	84	8, 4	0,084
Potasse.....	K ² O	94	4, 7	0,047
Hydrate potassique.....	KHO	56	5, 6	0,056
Carbonate potassique...	K ² CO ^s	138	6, 9	0,069
Bicarbonate potassique..	KHCO ^s	100	10, 0	0,100
Ammoniaque.....	AzH ³	17	1, 7	0,017
Carbonate d'ammoniaque.	(AzH ⁴) ² CO ^s	96	4, 8	0,048
Chaux (oxyde calcique)..	CaO	56	2, 8	0,028
Hydrate calcique.....	CaH ² O ²	74	3, 7	0,037
Carbonate calcique.....	CaCO ^s	100	5, 0	0,050
Hydrate de baryte.	BaH ² O ²	171	8, 55	0,0855
— cristallisé.....	BaO ² H ² (H ² O) ^s	315	15, 75	0,1575
Carbonate de baryum....	BaCO ^s	197	9, 85	0,0985
Strontiane.	SrO	103,5	5, 175	0,05175
Carbonate de strontium.	SrCO ^s	147,5	7, 375	0,07375
Magnésie.....	MgO	40	2, 00	0,020
Carbonate de magnésium.	MgCO ^s	84	4, 20	0,042
Acide azotique.	HAzO ³	63	6, 3	0,063
Acide chlorhydrique .. .	HCl	36,37	3, 637	0,03637
Acide sulfurique.....	H ² SO ⁴	98	4, 9	0,049
Acide oxalique.....	C ² O ³ H ² (H ² O) ^s	126	6, 3	0,063
Acide acétique.....	C ² O ² H ²	60	6, 0	0,060
Acide tartrique.....	C ⁴ O ⁶ H ⁶	150	7, 5	0,075
Acide citrique.....	C ⁶ O ⁷ H ⁸ +H ² O	210	7, 0	0,070
Acide carbonique	CO ²	44		0,022

§ 19. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.



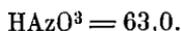
Exemple : 5 c.c. d'acide chlorhydrique incolore et à peu près pur sont versés dans une petite bouteille tarée, le poids de cet acide s'élève à 5^{rr},6 ; ce poids divisé par 5 donne le poids spécifique 1,12. Ce même acide est dilué et titré avec l'alcali normal, 37,1 c.c. sont nécessaires ; ce nombre \times 0,03637 donne 1, 349 grammes = 24,1 0/0. La table d'Ure indique 21,46 pour cette densité.

En vue de préciser la quantité pour cent d'acide chlorhy-

(1) Ce facteur est le coefficient par lequel le nombre de c.c. de la solution normale employés dans une analyse doit être multiplié pour avoir la quantité de substance pure contenue dans la matière examinée.

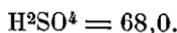
drique dans un échantillon, il est seulement nécessaire de multiplier le poids de gaz trouvé par l'alcali normal par 100 et de diviser par le poids de l'acide originairement pris pour l'analyse; le quotient est le pourcentage. Et, plus simplement encore, si $\frac{1}{10}$ d'équivalent en grammes (3,677 grammes) est pesé, le nombre de c.c., ou dixièmes, est respectivement le pourcentage.

§ 20. ACIDE AZOTIQUE.



Exemple : 5 c.c. azotique pur pèsent 6,075 grammes; le poids spécifique est en conséquence 1,215; la quantité d'alcali normal nécessaire à la saturation est 33 c.c., ce nombre $\times 0,05\frac{1}{2}$ donne 1,782 grammes $\text{AzO}^5 = 29,3$ p. 100. La table d'URE indique 29,5 p. 100 pour la même densité.

§ 21. ACIDE SULFURIQUE.



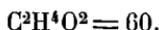
Exemple : 10 c.c. d'acide sulfurique incolore concentré ont été pesés; leur poids est de 18,25 grammes; d'où la densité 1,825.

En raison de la grande concentration et de la densité élevée de cet acide, il est préférable de n'employer à son analyse que 1 ou 2 c.c.; après avoir déterminé la densité, on titre 1 c.c. en ayant la précaution d'employer une pipette très fine et soigneusement graduée; si l'on n'a pas cet instrument à sa disposition, il vaut mieux avoir recours à la pesée directe sur la balance.

On peut aussi mesurer exactement 10 ou 20 c.c. de l'acide, et les diluer au volume d'un litre par addition d'eau distillée; enfin, après refroidissement, on opère le titrage sur 50 ou 100 c.c.

2 grammes de l'acide précédent ont été titrés, ils ont exigé 37 c.c. d'alcali normal = 90,65 p. 100 d'acide hydraté, ce qui correspond exactement aux tables de BINEAU.

ACIDE ACÉTIQUE.



§. 22. Comme conséquence de l'anomalie qui existe entre la densité de l'acide acétique et sa force, l'hydromètre ne donne pas des indications régulières, et la méthode volumétrique est tout particulièrement propre à la détermination de la richesse de l'acide acétique sous toutes ses formes. Pour la plupart des usages techniques, la solution alcaline normale caustique peut être usitée comme agent de saturation; mais cette méthode donne lieu à une petite erreur qui a pour cause la réaction alcaline sur le tournesol des acétates neutres; cette erreur, en

réalité, est très faible, si l'on a soin d'ajouter l'alcali jusqu'à ce que la coloration bleue soit bien nette. Comme l'acide acétique est volatil à une température élevée, le carbonate sodique normal ne peut être employé à son titrage, parce qu'il serait nécessaire de recourir à la chaleur pour expulser l'acide carbonique.

Exemple : 5 c. c. d'acide acétique de BEAUFOY pèsent 5,206 grammes et la densité = 1,041. La quantité d'alcali normal nécessaire à la saturation est 27,1 c. c., ce poids $\times 0,06 = 1,626$ gr. d'acide acétique ou 31,23 p. 100. Pour les vinaigres ordinaires, il est inutile de faire intervenir la densité dans la question ; 5 ou 10 c. c. ou 5 ou 10 grammes sont pris pour l'essai. Le vinaigre de malt et les vinaigres colorés doivent être dilués suffisamment pour que le changement de coloration du tournesol puisse être saisi ; si la coloration est assez intense pour rendre la fin de l'opération douteuse, il faut recourir au papier de tournesol, sur lequel on trace des raies de temps en temps avec une fine baguette de verre ou une petite plume.

Divers modes opératoires ont été imaginés pour arriver à la détermination rapide du titre de l'acide acétique, parmi lesquels je citerai celui de C. GREVILLE WILLIAMS, au moyen d'une solution titrée de sirop calcaire ; les résultats fournis par cette méthode paraissent très satisfaisants ; mais si l'on veut obtenir un titrage absolument exact avec toutes les formes et les colorations de l'acide acétique, le procédé de MOHR est assurément le meilleur.

1. Acides minéraux libres dans le vinaigre. — HEINER a imaginé une excellente méthode (*Analyst.*, I, p. 105).

On trouve toujours des acétates alcalins dans le vinaigre du commerce ; et quand ces vinaigres sont évaporés à siccité, puis incinérés, les alcalis sont transformés en carbonates ayant une franche réaction alcaline sur le tournesol. Si donc la cendre est neutre ou acide, c'est que le liquide renfermait un acide minéral libre. L'alcalinité de la cendre est diminuée exactement en proportion de la quantité d'acide minéral ajouté au vinaigre en vue de le frauder. De là le procédé suivant :

50 c. c. de vinaigre sont additionnés de 25 c. c. solution $\frac{N}{10}$ soude ou potasse, évaporés à siccité, chauffés au rouge sombre pour opérer la transformation des acétates en carbonates, puis après le refroidissement on ajoute 25 c. c. d' $\frac{N}{10}$ acide ; on chauffe pour chasser le CO_2 , on filtre ; et après avoir lavé le résidu, on titre exactement le

liquide filtré réuni aux eaux de lavage avec $\frac{N}{10}$ alcali ; le volume de liqueur alcaline indique la quantité d'acide minéral contenue dans 50 c.c. de vinaigre.

1 c.c. $\frac{N}{10}$ alcali = 0^{re},0049 grammes H²SO⁴ ou 0,003637 HCl.

Si le vinaigre contient plus de 0,2 p. 100 d'acide minéral, il faut verser plus de 25 c.c. de $\frac{N}{10}$ alcali pour 50 c.c. de vinaigre avant l'évaporation et l'incinération.

2. Acétates alcalins et terreux. — Ces sels sont chauffés au rouge pour les transformer en carbonates, puis titrés avec l'alcali normal ; il ne peut y avoir de mélange avec d'autres acides organiques, non plus que des azotates, ni d'autres composés destructibles par la chaleur.

3. Acétates métalliques. — Les solutions neutres d'acétates de fer et de plomb peuvent être précipitées par un excès de carbonate neutre de potassium ou de sodium ; le précipité est bouilli, recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chaude ; le liquide filtré et les eaux de lavage sont amenés à un volume déterminé, et l'on en titre une portion avec l'acide normal ou décime ; la différence entre la quantité mise en expérience et celle qui est calculée d'après le volume primitif de l'alcali représente le poids de l'acide acétique.

Quand ces solutions contiennent de l'acide acétique libre ou un acide minéral libre, il faut les neutraliser exactement avant tout traitement.

S'il y a d'autres sels que les acétates, le mode opératoire doit être modifié comme il suit :

On précipite avec un excès de carbonate alcalin, on neutralise exactement avec l'acide chlorhydrique, on dessèche le tout, puis on chauffe au rouge pour opérer la transformation des acétates en carbonates, enfin on titre avec l'acide normal. Tout autre acide que l'acide acétique se comporte comme l'acide acétique.

4. Acétate de calcium commercial. — Les méthodes décrites sont souvent sans valeur en raison des matières goudroneuses, lesquelles donnent lieu à un excès de carbonates.

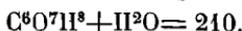
FRESENIUS (*Z. a. C.* t. XIII, p. 153) a adopté le procédé suivant pour les échantillons modérément purs : on en pèse 5 grammes que l'on verse dans un matras de 250 c.c., on ajoute 150 c.c. d'eau et 70 c.c. d'acide oxalique normal ; le matras est agité puis rempli d'eau jusqu'au trait ; on ajoute encore 2 c.c. d'eau pour tenir compte du volume occupé par le précipité, on agite encore et on laisse reposer. Puis on filtre la liqueur sur un filtre sec, on reçoit le liquide dans un flacon sec, jusqu'à ce que l'on ait plus de 200 c.c.

On titre d'abord 100 c.c. de ce liquide avec le tournesol et l'alcali normal ; ou bien, si la coloration est trop intense, à l'aide du papier de tournesol ou de curcuma ; le volume d'alcali normal $\times 2,5$ donne le volume pour 5 grammes.

D'autre part 100 c.c. sont précipités avec un faible excès d'une solution d'acétate calcique pur, on chauffe un peu, et on laisse le précipité se rassembler, on filtre on lave le précipité, on le dessèche, on le chauffe au rouge vif pour transformer l'oxalate en carbonate ou en chaux caustique, ou en leur mélange. Ce résidu est décomposé avec un excès d'acide normal, et l'excès de l'acide normal à son tour est titré avec l'alcali normal. On déduit le volume de l'acide employé à neutraliser le précipité de celui de l'alcali employé pour les 100 premiers c.c., et on multiplie par 2,5 pour avoir le volume d'alcali qui correspond au poids de l'acide acétique de 5 grammes d'acétate.

Quand l'échantillon est très impur et très coloré, il n'est possible d'apprécier la quantité d'acide acétique qu'après des distillations répétées avec de l'acide phosphorique pur et de l'eau presque jusqu'à siccité. Puis on titre l'acide distillé directement avec l'alcali normal, dont chaque c.c. représente 0^{sr},06 d'acide acétique ou 0^{sr},079 d'acétate calcique anhydre.

ACIDE CITRIQUE.



§ 23. A l'état de liberté, cet acide peut être titré avec la soude normale et le tournesol ; la réaction n'est pas très satisfaisante en raison d'un peu d'incertitude dans la coloration. Il est préférable de vérifier l'exacte valeur de la liqueur alcaline par rapport à l'acide citrique en se servant d'une solution de cet acide pur, et de tournesol sans mélange de rouge (§ 13, 1, c), enfin d'adopter la coloration bleue sur la fin. 2 c.c. d'alcali normal = 0,07 d'acide citrique cristallisé.

1. **Citrates alcalins et terreux.**— Ces citrates peuvent être traités par une solution neutre d'azotate ou d'acétate de plomb, en l'absence de tout acide précipitable par le plomb. On lave le citrate de plomb avec un mélange d'une partie d'alcool et d'une partie d'eau, on divise le citrate de plomb dans l'eau et l'on fait passer dans le mélange un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le plomb soit complètement transformé en sulfure. On fait bouillir le liquide limpide pour chasser l'excès d'HS et l'on titre avec l'alcali normal comme précédemment.

2. **SUCS DE FRUITS, ETC.** — Si le mélange contient à la fois de

l'acide tartrique et de l'acide citrique, on sépare l'acide tartrique à l'état de bitartrate potassique en opérant de la façon suivante :

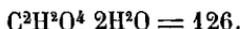
On ajoute une solution alcoolique saturée à froid d'acétate potassique à la solution alcoolique un peu concentrée du mélange des deux acides, en quantité suffisante pour séparer tout l'acide tartrique à l'état de bitartrate, on agite vivement et on laisse le précipité se former pendant quelques heures. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé d'abord avec de l'alcool (d'épreuve), séparé du filtre avec une solution saturée à froid de bitartrate potassique, puis, pendant quelques heures, agité de temps en temps ; ce traitement a pour objet d'enlever tout le citrate. On reçoit de nouveau le bitartrate sur un filtre, on le lave avec de l'alcool (d'épreuve), puis on le dissout dans l'eau chaude, on le titre avec l'acide normal, 1 c.c. = 0,075 d'acide tartrique.

Le premier liquide filtré contient l'acide citrique que l'on peut titrer après avoir chassé l'alcool par l'évaporation.

3. **Suc de citron et de limon.** — L'acide citrique contenu dans ces fruits et dans leurs sucs peut être dosé par la méthode de WARINGTON (*J. C. S.*, 1875, p. 934).

15 ou 20 c.c. de suc ordinaire ou 3 à 4 c.c. de suc concentré sont d'abord exactement neutralisés avec de la soude normale, et étendus, s'il le faut, à 50 c.c. environ, on chauffe jusqu'à l'ébullition au bain de sel, et l'on ajoute une solution de chlorure de calcium jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès par rapport aux acides organiques. On fait bouillir le mélange pendant une demi-heure, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau chaude, on réduit le liquide filtré et les eaux de lavage à 15 c.c. et on leur ajoute une goutte d'ammoniaque. On recueille à part le précipité produit par l'ammoniaque sur un très petit filtre et on le lave avec une petite quantité d'eau chaude. Les deux filtres et leurs précipités sont desséchés, chauffés au rouge sombre, et leurs cendres titrées avec l'alcali normal ou décime, dont chaque c.c. représente 0^{re},07 ou 0^{re},007 H³ Ci + H²O.

ACIDE OXALIQUE.



§ 24. L'acide libre est exactement titré avec l'alcali normal et le tournesol ou la tropæoline.

Combiné aux alcalis, l'acide peut être précipité par le chlorure de calcium à l'état d'oxalate, si le mélange ne contient aucune autre matière précipitable par le sel de calcium ; s'il existe dans le mélange une petite quantité d'acide acétique, cela n'a pas d'importance, d'autant plus que cet acide fait obstacle à la précipitation d'une

petite quantité de sulfates. Le précipité d'oxalate bien lavé, desséché, chauffé au rouge, est titré par l'acide normal dont 1 c.c. = 0^{rs},063 d'acide oxalique.

Les oxalates acides sont titrés directement pour l'acide libre. La réaction reste acide jusqu'à ce que l'alcali soit ajouté en quantité suffisante pour qu'il y ait 1 molécule d'acide pour 2 atomes de métal alcalin.

L'acide combiné peut être dosé en chauffant le sel au rouge; on titre le résidu de carbonate alcalin comme précédemment.

Le dosage de l'acide oxalique en combinaisons variées par le permanganate de potassium est décrit dans les §§ 31, 2 c et 48.

ACIDE PHOSPHORIQUE.



§ 25. L'acide phosphorique libre ne peut être directement titré avec l'alcali normal de la même façon que la plupart des acides libres, parce que si une base alcaline (la soude, par exemple) est ajoutée à cet acide, il en résulte une combinaison qui bleuit le papier de tournesol rouge, et rougit le papier bleu. Ce fait a été signalé dans quelques échantillons d'urine et de lait. Aussi, pour doser l'acide phosphorique et les phosphates alcalins, volumétriquement, il faut empêcher la formation d'un phosphate alcalin soluble et tout d'abord produire une combinaison définie de l'acide avec une terre alcaline. Cette méthode conduit à de bons résultats quand on la pratique comme il suit :

La solution d'acide libre ou ses combinaisons acides ou neutres avec les alcalis dans un état suffisant de dilution est introduite dans un flacon, on y ajoute un volume connu et en excès d'alcali normal, pour transformer la totalité de l'acide en sel basique; on ajoute 1 ou 2 gouttes de coralline (§ 13,10) et l'on verse du chlorure de baryum neutre en quantité suffisante pour s'emparer de l'acide phosphorique, on chauffe le mélange à une température voisine de l'ébullition, et dans la liqueur chaude on titre l'excès d'alcali avec l'acide normal. Le phosphate de baryum qui est en suspension et le liquide gardent une coloration rouge rosée jusqu'aux deux dernières gouttes d'acide, puis continuant l'agitation et l'action de la chaleur, le précipité devient blanc ou légèrement jaune, il a un aspect laiteux; l'opération est alors terminée.

Le volume de l'alcali, diminué du volume de l'acide, représente la quantité d'alcali nécessaire pour convertir l'acide phosphorique en un sel chimiquement neutre, le phosphate trisodique. 1 c.c.

alcali = 0^{sr}, 02366 P²O⁵. En opérant sur de petites quantités de matière, il est préférable de se servir des $\frac{N}{5}$ ou $\frac{N}{10}$ solutions.

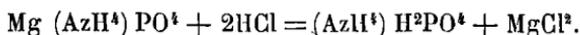
Dosage à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. — STOLBA (*Chem. Cent.* 1866, p. 727-8) applique l'alcalimétrie sur ce fait, qu'une molécule de ce sel double est saturée par 2 molécules d'acide minéral.

La précipitation est obtenue comme à l'ordinaire avec le mélange magnésien, le précipité est lavé à l'ammoniaque et l'excès d'ammoniaque chassé par des lavages à l'alcool à 50 ou 60 p. 100. Puis le précipité est dissous dans un excès mesuré de $\frac{N}{10}$ acide, on ajoute de la cochenille, et l'on apprécie la quantité d'acide par un dosage inverse avec $\frac{N}{10}$ alcali. Il faut que toute l'ammoniaque soit dégagée du filtre et du précipité et que la totalité du sel double ait été décomposée par l'acide avant le titrage, ce dont on peut toujours s'assurer en employant une plus grande quantité d'acide et chauffant. Ce dosage peut d'ailleurs être pratiqué à la température ordinaire.

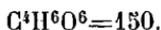
Cette méthode comparée à la méthode des pesées m'a donné de très bons résultats. Elle est applicable au dosage de l'acide arsénique et même à celui de la magnésie.

1 c.c. de $\frac{N}{10}$ acide	=	0 ^{sr} 00355	Ph ² O ⁵	
«	«	=	0,00575	AsO ⁵
«	«	=	0,002	MgO.

La réaction, dans le cas de l'acide phosphorique, peut être exprimée comme il suit :



ACIDE TARTRIQUE.



§ 26. Cet acide est aisément dosable par l'alcali normal et le tournesol, ou les couleurs azo, la réaction étant beaucoup plus régulière qu'avec l'acide citrique.

1. c.c. alcali = 0,0075 d'acide tartrique.

La quantité d'acide tartrique que renferme un liquide peut être obtenue par la précipitation à l'état de bitartrate potassique ; c'est aussi le cas des tartres bruts, des lies, etc. Les manufacturiers doivent une grande reconnaissance à WARINGTON et à GROSJEAN pour leurs profondes études sur ce sujet ; c'est à ces documents que devront recourir ceux qui veulent étudier les qualités et l'analyse des produits commerciaux qui renfer-

ment de l'acide citrique et de l'acide tartrique (WARINGTON, *J. C. S.* 1875, pp. 923-994; GROSJEAN, *J. C. S.* 1879, 341-356).

Leurs méthodes peuvent être résumées en ce qui suit :

1. Tartrates du commerce.

Quand ces tartres sont de bonne qualité, alors même qu'ils contiendraient des sulfates et des carbonates, on obtient par la méthode indirecte des résultats très exacts.

(a) L'échantillon réduit en poudre fine est d'abord titré avec l'alcali normal, d'où l'on conclut la quantité totale d'acide tartrique existant à l'état de bitartrate ; d'autre part, on calcine à une chaleur modérée une autre prise d'essai et l'on titre les cendres. En déduisant du volume d'acide employé le volume exigé pour le bitartrate, on connaît la quantité de base qui correspond aux tartrates neutres.

(b) Tout l'acide tartrique est exactement neutralisé avec de la soude caustique, évaporé à siccité, calciné, et la cendre titrée avec l'acide normal ; on déduit la quantité d'acide tartrique du volume de l'acide normal employé ; si le mélange contenait un autre acide organique, il serait naturellement compris dans le poids trouvé. Quand les tartres sont purs, cette erreur n'est point à redouter.

Le premier procédé de Warington est celui-ci :

5 grammes de tartre réduit en poudre fine sont chauffés avec une petite quantité d'eau qui dissout les carbonates, s'il en existe. Pour se tenir en garde contre la présence de carbonates cristallins, on ajoute 5 c.c. d'acide chlorhydrique normal à la prise d'essai et l'on chauffe dans un vase couvert. On verse de l'alcali caustique, à peu près les $\frac{3}{4}$ de la quantité nécessaire à un bon tartre de l'espèce que l'on examine, puis l'équivalent de la quantité d'acide chlorhydrique, et l'on porte le tout à l'ébullition ; quand le mélange est presque froid, on termine le dosage. De la quantité d'alcali employée, diminuée de celle qu'exige l'acide chlorhydrique, on déduit la quantité d'acide tartrique existant à l'état de bitartrate.

2 grammes de tartre pulvérisé sont pesés dans un creuset de platine muni d'un couvercle bien ajusté ; le creuset est placé sur un brûleur ; on chauffe d'abord doucement pour dessécher le tartre, et graduellement à une plus haute température jusqu'à ce que tout dégagement de gaz cesse. La température ne doit pas dépasser le rouge sombre. Le produit carbonisé est immédiatement introduit dans un verre à saturation. Si le tartre est de bonne qualité, à l'aide d'une pipette on fait couler 20 c.c. d'acide sulfurique dans le verre, en réservant une partie de l'acide au rinçage du creuset. On chauffe le contenu du verre jusqu'à l'ébullition, on filtre, et on détermine la quantité d'acide non neutralisée par l'alcali normal. Comme le charbon resté sur le filtre retient assez souvent une petite

quantité d'acide, même après des lavages bien faits, il est sage, après le titrage, de mettre le filtre et son contenu dans le liquide neutralisé, et d'ajouter au besoin une nouvelle quantité d'alcali. Du pouvoir neutralisant d'un gramme de tartre brûlé on soustrait l'acidité d'un gramme de tartre non brûlé, tous les deux exprimés en c.c. d'alcali normal; la différence des deux pouvoirs neutralisants des bases comme tartrates neutres sert ensuite à calculer le poids de l'acide tartrique (1).

Quand le tartre est de qualité inférieure, 5 c.c. d'eau oxygénée (1 vol. = 10 vol. d'oxygène) sont ajoutés à la cendre noire et de l'eau, puis on verse immédiatement l'acide sulfurique normal; on termine l'essai comme précédemment; la petite acidité que l'on constate d'ordinaire dans la solution du bioxyde d'hydrogène doit être déterminée pour que l'on en tienne compte dans le calcul. L'emploi de l'eau oxygénée a pour objet de transformer en sulfates les sulfures produits pendant la combustion, et d'éviter l'erreur en excès que leur présence ferait commettre.

La méthode précédente ne peut donner séparément la quantité d'acide et des tartrates neutres en présence des carbonates, mais elle fait connaître la quantité exacte d'acide tartrique; elle est encore exacte quand il existe de l'acide tartrique libre, alors même que le résultat final démontre qu'il y a peu d'acide à l'état de sel neutre. Toutes les fois que cette méthode montre que l'acidité de la substance primitive est plus grande que le pouvoir neutralisant de ses cendres il faut se servir de la méthode *b*, qui seule donnera de bons résultats quand l'échantillon renferme beaucoup d'acide tartrique libre.

Au lieu du dosage alcalimétrique par les deux méthodes précédentes, on peut obtenir de bons résultats du dosage de l'acide carbonique de la cendre en se servant de l'appareil de SCHEIBLER (§ 27, 6).

2. Eaux mères d'acide tartrique.

Les anciennes liqueurs de fabrication contiennent un grand nombre de substances peu à peu accumulées, dont on peut séparer l'acide tartrique à l'état de bitartrate par le procédé suivant :

(c) On prend une quantité de liquide contenant 2 à 4 grammes

(1) On peut objecter que le pouvoir neutralisant de la cendre d'un tartrate acide est exactement le même que l'acidité du même tartrate avant sa combustion. En faisant le calcul, il faut se rappeler que la valeur de l'alcali par rapport à l'acide tartrique est double de celle qu'indique le calcul d'après l'acidité du tartre non brûlé, parce que dans le calcul de l'acide on considère les tartrates comme neutres.

d'acide tartrique et du volume de 30 à 40 c.c., dans laquelle on verse goutte à goutte une solution saturée de citrate de potassium, en agitant constamment. Si le mélange contient de l'acide sulfurique, il ne se produit pas tout d'abord de précipité, mais dès que l'acide sulfurique est satisfait, le bitartrate apparaît sous la forme de bandes sur les parois du vase. Dès cette apparition, on mesure la solution de citrate pour éviter d'en verser en excès : 4 c.c. de la solution saturée de citrate de potassium suffisent à assurer la précipitation de 4 grammes d'acide tartrique, quantité maximum supposée en expérience. Si la liqueur contient une grande proportion d'acide sulfurique, un fin précipité de sulfate peut précéder la séparation du bitartrate, ces deux précipités ont un aspect très différent. Avec les liquides riches d'acide sulfurique, il est bon d'agiter vivement le mélange toutes les demi-heures, puis de procéder comme en 3 d.

GROSJEAN a modifié ce procédé : il précipite la liqueur avec un excès de carbonate calcique, puis il fait bouillir le mélange avec un excès d'oxalate potassique. Par ce moyen l'alumine, le fer, les acides sulfurique et phosphorique sont précipités avec l'oxalate calcique et le précipité devient facile à isoler par filtration, la séparation du bitartrate s'effectue comme en d.

3. Tartres et lies très impurs.

GROSJEAN (*J. C. S.* 1879, p. 341) a donné une méthode de traitement rapide de ces substances, fondée sur le procédé original de WARINGTON. En voici le principe :

L'échantillon finement pulvérisé (correspondant à environ 2 grammes d'acide tartrique) est humecté avec un peu d'eau, chauffé à 100° C., puis mis en digestion pendant 15 minutes avec un excès d'oxalate neutre de potassium (cet excès ne peut être inférieur à 1^{sr},5), puis exactement neutralisé avec de la potasse caustique. Après avoir fréquemment agité le mélange, on le reçoit sur un filtre et on lave le résidu ; le liquide filtré renferme tout l'acide tartrique à l'état de tartrate neutre potassique, on ajoute un excès d'acide citrique pour précipiter tout l'acide tartrique à l'état de bitartrate, on en détermine la quantité par un dosage à l'alcali normal comme à l'ordinaire.

Une des principales difficultés dans le traitement des qualités inférieures est la filtration de la liqueur à peu près neutre dont il vient d'être parlé. GROSJEAN adopte le principe du filtre de CASAMAJOR (*C. N.* xxxii, p. 45), il fait usage d'un entonnoir muni d'un disque de platine, de plomb, ou de pierre ponce ; mais soit que l'on emploie ce filtre, ou celui de BUNSEN ou un filtre de toute autre forme, le liquide filtré et les eaux de lavage (le tout ne devant pas excéder 50 c.c. pour 2 grammes d'acide tartrique) fourniront leur bitartrate par le procédé perfectionné qui va suivre.

(d) A 50 c.c. de solution on ajoute 5 grammes de chlorure de potassium pulvérisé, on agite jusqu'à solution complète : cette opération rend la précipitation du bitartrate très complète. On verse alors une solution d'acide citrique à 50 p. 100 en quantité telle qu'il y ait 2 grammes d'acide citrique pour 2 grammes d'acide tartrique et même un peu plus d'acide citrique. On continue l'agitation, tout le bitartrate se précipite en dix minutes (GROSJEAN) ; mais si la température est supérieure à 16°, il vaut mieux attendre une demi-heure avant de filtrer. Cette opération est mieux faite sur un filtre à l'aide du vide, on lave avec une solution à 5 p. 100 de chlorure de potassium saturée de bitartrate potassique à la température ordinaire. Si l'on a opéré avec soin on obtient l'acidité exacte avec $\frac{N}{10}$ alcali, on continue les lavages jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne soient plus acides, ce qui prouve l'absence de l'acide citrique. Finalement le précipité lavé est modérément pressé pour en chasser l'excès de liquide ; puis on le transporte dans un verre, on l'additionne d'eau chaude et on le titre avec l'alcali normal.

L'ennui de la filtration peut être évité dans beaucoup de cas ; dans ce but, on prend 30 à 40 grammes de matière, et après la décomposition par l'oxalate et la neutralisation par la potasse, on porte le volume à 150 ou 200 c.c., en ajoutant de l'eau en proportion du volume du résidu, puis on précipite une portion de la liqueur. Une expérience de GROSJEAN a donné 3,75 c.c. de résidu pour 10 grammes de lie. Toutes choses égales d'ailleurs, si l'on prend 30 ou 40 grammes de matière, on portera le volume à 161 et 215 c.c., et l'on prendra 50 c.c. de liquide pour effectuer la précipitation.

ACIDE CARBONIQUE ET CARBONATES.

§ 27. Tous les carbonates sont décomposés par les acides forts ; l'acide carbonique mis en liberté se partage en eau et anhydride carbonique CO_2 , ce dernier se dégage sous la forme gazeuse.

On peut immédiatement conclure de ce qui a été dit précédemment à propos des terres alcalines, que l'acide carbonique en combinaison peut être dosé volumétriquement dans un grand nombre de cas avec un très haut degré de précision (voir § 17).

L'acide carbonique à doser peut être fixé en combinaison avec le calcium ou le baryum, dont les carbonates neutres sont des combinaisons très stables.

Si l'acide carbonique existe sous la forme d'un mono-carbonate alcalin soluble, la décomposition est effectuée par l'addition du chlorure de baryum ou du chlorure de calcium comme il a été dit plus haut ; si c'est sous la forme d'un bicarbonate ou

d'un composé intermédiaire, il faut ajouter de l'ammoniaque à la solution du chlorure.

Comme la solution d'ammoniaque contient très fréquemment de l'acide carbonique, il faut s'en débarrasser en additionnant la solution d'ammoniaque de chlorure de baryum ou de calcium. On peut la conserver à l'abri de l'acide carbonique au moyen du tube décrit pour l'alcali normal.

1. Carbonates solubles dans l'eau.

Il est nécessaire de rappeler que lorsqu'on emploie le chlorure de calcium comme agent de précipitation à froid, il se fait tout d'abord du carbonate calcique amorphe, et, comme ce composé est sensiblement soluble dans l'eau, il est nécessaire de le convertir en carbonate cristallin. En l'absence de l'ammoniaque, ce résultat est atteint par une simple ébullition. Si le mélange contient de l'ammoniaque, on y parvient en abandonnant la liqueur au repos pendant 8 ou 10 heures dans un milieu froid, ou en la chauffant pendant une heure entre 70 et 80° C. Avec le baryum, la précipitation est régulière.

D'autre part, en présence de l'ammoniaque et si la précipitation est effectuée à la température ordinaire, il se fait du carbonate d'ammoniaque, et les carbonates de baryum et de calcium ne sont qu'en partie précipités. On se débarrasse de cette difficulté en chauffant le mélange à une température voisine de l'ébullition pendant deux heures.

Si le mélange à examiner contient de l'alcali caustique, il est préférable d'employer le chlorure de baryum comme agent de précipitation; d'un autre côté, pour tous les dosages volumétriques de CO_2 le sel de calcium est préféré, parce que le précipité se forme beaucoup plus rapidement et qu'il se lave mieux que le précipité de baryum.

Exemple : 1 gramme de carbonate sodique pur et anhydre a été dissous dans l'eau, la solution encore chaude a été précipitée par le chlorure de baryum, le précipité s'est rassemblé par le repos; le liquide décanté, clair, a été versé sur un filtre mouillé, on a versé une assez grande quantité d'eau chaude contenant quelques gouttes d'ammoniaque sur le précipité, de manière à le laver par décantation. Cela fait, les liquides de lavage ne contenant plus de chlore, on introduit le filtre et le précipité dans un flacon avec 20 c.c. d'acide azotique normal et l'on titre avec l'alcali normal, dont 7,2 c.c. exigent 18,8 c.c. d'acide; ce qui, multiplié par 0.022 coefficient de

l'acide carbonique monobasique, donne 0,4136 grammes $\text{CO}^2 = 41,36$ p. 100, ou multiplié par 0,053 (coefficient du carbonate sodique monobasique) donne 0,9964 gramme au lieu de 1 gramme.

1 gramme de bicarbonate sodique pur et sec en poudre a été dissous et chauffé pendant deux heures avec du chlorure de calcium additionné d'ammoniaque, le précipité a été lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'ammoniaque fût dégagée, le précipité et le filtre ont été titrés avec l'acide normal et l'alcali normal; la quantité d'acide employée est 23,5 c.c. = 52,1 p. 100 de CO^2 ; le pourcentage, en supposant le sel absolument pur, devrait être 52,3.

2. Carbonates solubles dans les acides.

On a quelquefois l'occasion d'examiner, au point de vue de l'acide carbonique, des substances qui ne peuvent être soumises au mode opératoire précédent; tels sont, par exemple, les carbonates des oxydes métalliques (blanc de plomb, calamine, etc.), les carbonates de magnésium, de fer, de cuivre, le dosage de l'acide carbonique des ciments, mortiers, et de quelques autres substances. Dans ces cas, on dégage l'acide carbonique de sa combinaison à l'aide d'un acide fort, on le reçoit dans un appareil d'absorption contenant de l'ammoniaque, on précipite la solution ammoniacale par le chlorure de calcium et l'on titre comme il a été dit plus haut.

L'appareil ci-dessous représenté donne des résultats satisfaisants.

La substance pesée de laquelle l'acide carbonique doit être dégagé est placée en *b* avec une petite quantité d'eau et de tournesol; le tube *d* contient de l'acide chlorhydrique concentré, et *c* des fragments de verre imprégnés d'ammoniaque exempte d'acide carbonique. (Cette ammoniaque doit avoir été chauffée dans un tube à essai avec un peu de chlorure de calcium; si elle est pure, elle reste liquide.) Le flacon *a* est rempli à peu près au huitième avec la même ammoniaque, le tube courbé ne doit pas plonger dans le liquide. Quand l'appareil est disposé et les bouchons serrés (après les avoir mouillés), on chauffe doucement le flacon *a* jusqu'à ce qu'il soit rempli de vapeur d'ammoniaque, puis on ouvre la pince (à la partie supérieure du tube à acide chlorhydrique) et on laisse couler modérément l'acide de la substance à essayer, laquelle doit être chauffée jusqu'à ce que le dégagement de l'acide carbonique soit complet; en portant le liquide à l'ébullition et l'agitant sur la fin de l'opération, on dégage les dernières traces de l'acide carbonique. Après le refroidissement, l'appareil est ouvert, l'extrémité du tube courbé est lavée dans le liquide *a* et une suffisante quantité d'eau

bouillie est passée dans le tube *c* pour entraîner les traces d'ammoniaque qu'il pourrait contenir. Après quoi, on ajoute une solution de chlorure de calcium, on fait bouillir, on filtre et l'on titre le précipité en suivant les indications qui précèdent.

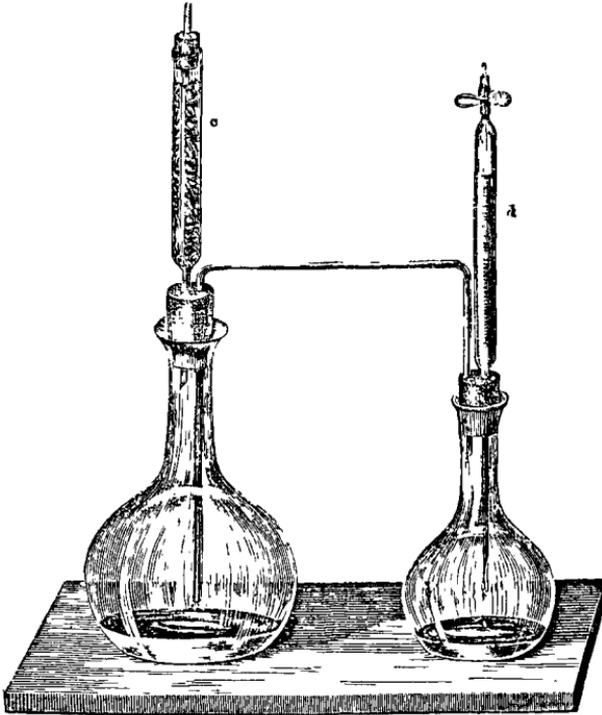


Fig. 21.

Pendant la filtration, et tant qu'il y a de l'ammoniaque libre, celle-ci jouissant d'une grande faculté d'absorption pour l'acide carbonique, il faut en conséquence n'employer aux lavages que de l'eau bouillie, et recouvrir l'entonnoir avec un disque de verre.

Dans quelques cas, CO_2 peut être dosé par son équivalent de chlore avec la solution décime d'argent et le bichromate de potassium comme il est dit au § 38.

3. Acide carbonique en solution dans l'eau, etc.

L'acide carbonique qui existe dans l'eau à l'état de carbonates neutres alcalins ou alcalino-terreux est élégamment et facilement titré par l'acide $\frac{\text{N}}{10}$ et la cochenille ou la tropéoline (Voir § 17, 1).

Les eaux de puits, de sources, les eaux minérales contiennent de l'acide carbonique libre; on en apprécie la quantité en recevant des volumes déterminés de ces eaux à leur source même dans des flacons contenant un mélange de chlorure de calcium et de chlorure d'ammonium, après quoi on chauffe le mélange pendant une ou deux heures dans l'eau bouillante et l'on titre le précipité comme il est dit plus haut.

La méthode de PETTENKOFER par la baryte caustique ou la chaux est préférable à toutes les autres. L'eau de chaux donne d'aussi bons résultats que l'eau de baryte, à la condition de rendre le précipité cristallin.

Le principe de cette méthode consiste à dégager tout l'acide carbonique d'une solution, ou de l'eau, par un excès d'eau de chaux d'une richesse connue; et, après l'absorption, de déterminer l'excès de baryte ou de chaux avec un acide type très faible.

La méthode suivante est préférable pour les boissons aqueuses qui ne contiennent pas de grandes quantités d'acide carbonique.

On verse 100 c.c. d'eau dans un matras avec 3 c.c. d'une solution concentrée de chlorure de baryum ou de calcium, et 2 c.c. d'une solution saturée de chlorure d'ammonium; puis on ajoute 45 c.c. d'eau de baryte ou de chaux dont on a préalablement déterminé la valeur par une solution acide normale décime, on ferme le matras et on l'abandonne au repos. Quand le précipité est complètement rassemblé, on prend, à l'aide d'une pipette, 50 c.c. du liquide clair, et on les titre avec la liqueur acide décimale. La quantité de cette liqueur acide exigée pour la saturation doit être triplée pour le total de la solution de chaux ou de baryte; le reste $\times 0,0022$ (l'acide étant décimale) donne le poids de l'acide carbonique libre et à l'état de bicarbonate de 100 c.c. d'eau.

L'addition du chlorure de baryum ou de calcium et du chlorure d'ammonium empêche toute irrégularité qui pourrait résulter de la présence des carbonates et des sulfates alcalins, comme aussi de la magnésie.

Pour transformer en poids le volume de l'acide carbonique on se rappelle que 1000 c.c. de gaz à 0°, sous la pression 0^m,76, pèsent 1^{gr},96663.

4. Acide carbonique dans les boissons gazeuses, etc.

Pour déterminer la quantité d'acide carbonique contenue dans une bouteille d'eau gazeuse, de soda, d'eau de Seltz et autres, on emploie l'appareil suivant.

La figure 22 représente un tube de cuivre pareil à un perce-bouchon de cinq pouces de longueur, percé de quatre petits trous, deux de chaque côté, à peu près à 2 pouces de l'extrémité ouverte ; l'extrémité inférieure est solidement fixée au tube courbé du matras d'absorption (fig. 23) à l'aide d'un tube de caoutchouc vulcanisé ; le matras contient une suffisante quantité d'ammoniaque pure dans laquelle plonge le tube à dégagement ; le tube *a* contient des fragments de verre imbibés d'ammoniaque.

Dans tous les cas, le tube de cuivre est graissé avec du suif ou de la paraffine, et la bouteille étant tenue de la main droite, le tube est vissé de biais dans le bouchon en faisant tourner la bouteille jusqu'à ce que les trous apparaissent au-dessous du bouchon et que le gaz se dégage dans le matras. Quand toute l'action apparente a cessé et que le matras a été agité deux ou trois fois pour chasser autant que possible tout le gaz, les vases sont doucement séparés, le tube *a* est lavé et le liquide introduit dans le matras avec le contenu de la bouteille ; le tout est alors précipité par le chlorure de calcium et porté à l'ébullition, enfin le précipité titré comme d'ordinaire. On obtient ainsi l'acide carbonique total (libre et combiné).



Fig. 22.

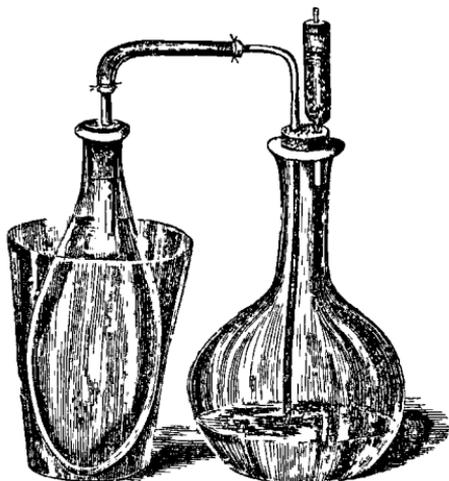


Fig. 23.

Après avoir déterminé la quantité totale d'acide carbonique, on prend une autre bouteille de la même fabrication, on l'évapore à siccité, on chauffe le résidu au rouge sombre, et on le titre avec l'acide et l'alcali normal ; la quantité d'acide carbonique provenant des monocarbonates est déduite de la quantité totale, ce qui donne le poids de l'acide carbonique en liberté.

On calcule le volume comme il suit : 1000 c.c. d'acide carbonique

à 0° et 760 millimètres pèsent 1^{er},96663. Supposons donc que le poids total de l'acide carbonique constaté dans une bouteille de soda-water soit 2^{er},8 et que le poids combiné aux alcalis soit 0^{er},42, il reste donc 2,38 d'acide libre.

$$1.96663 : 2,38 :: 1000 : x = 1210 \text{ c.c.}$$

Si le nombre de c.c. d'acide carbonique est divisé par le nombre de c.c. de *soda-water* contenus dans la bouteille examinée, le quotient exprime le volume du gaz comparé à celui du *soda-water*. On détermine le volume du contenu de la bouteille en marquant la hauteur du liquide avant de faire l'essai; après quoi on remplit la bouteille avec de l'eau jusqu'au trait, et on la vide dans un cylindre gradué; si ce volume est de 292 c.c. on en conclut :

$$\frac{1210}{292} = 4,14 \text{ vol. CO}^3.$$

5. Acide carbonique de l'air.

Un globe de verre (ou une bouteille) pouvant être hermétiquement fermé par un bouchon ou par tout autre moyen, d'une capacité de 4 à 6 litres, est rempli d'air au moyen d'un aspirateur; on y introduit de l'eau de baryte en quantité convenable et d'une richesse connue par rapport à $\frac{N}{10}$ acide. Le vase est exactement fermé, et l'on fait promener le liquide à la surface du globe pendant une demi-heure; si au bout de ce temps la solution de baryte ne s'est pas fortement troublée, il y a lieu de remplir le globe d'air nouveau encore une ou plusieurs fois. Cette opération peut être pratiquée comme la première fois avec un aspirateur, en agitant le vase, pour que la baryte soit exactement mise au contact de tous les points de sa surface pendant une demi-heure. Quand on a soumis à ce traitement une suffisante quantité d'air, on évacue rapidement la baryte dans un verre à saturation, on rince le globe ou la bouteille avec de l'eau distillée exempte d'acide carbonique, on ajoute de la baryte aux rinçures et l'on dose l'excès de baryte par $\frac{N}{10}$ acide chlorhydrique et le papier de curcuma (§ 14,9); ou bien, au lieu de prendre toute la baryte, on verse le liquide barytique et les eaux de lavage dans un cylindre fermé, on le dilue à un volume défini, et l'on prend $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{3}$ du liquide pour le dosage. Le calcul final porte naturellement sur la baryte totale employée et sur le volume exact de l'air introduit dans le globe.

Avant tout il faut éviter l'absorption de l'acide carbonique

par des sources étrangères pendant l'opération. L'erreur sera réduite au minimum si l'on opère le titrage dans le vase lui-même, en fixant solidement une pipette exactement graduée sur le bouchon de liège ou de caoutchouc du globe à air; à l'extrémité de cette pipette on fixe un fort tube élastique fermé avec une pince-robinet. Cette pipette remplie de la solution acide jusqu'au zéro fonctionne comme une burette. La solution de baryte est introduite dans la bouteille d'air avec une ou deux gouttes de coralline (§ 13, 10) et après l'absorption de tout l'acide carbonique, l'excès de baryte est déterminé en y versant l'acide jusqu'à disparition de la coloration.

Le liège ou le bouchon aura une seconde ouverture destinée à servir de ventilateur; un petit tube de verre remplit très bien ce but. On se servira de la solution $\frac{N}{100}$ acide; la force relative de la baryte sera déterminée par une expérience préalable.

Si l'on emploie une solution d'acide oxalique récente contenant 0^{gr},2863 par litre, chaque c.c. représente 1 milligramme CO². Ce liquide conserve bien sa force pendant un jour, on peut d'ailleurs le préparer avec une solution plus concentrée, par exemple une solution contenant 28^{gr},636 par litre.

On peut aussi convertir par le calcul le volume de la solution de baryte en son volume équivalent $\frac{N}{10}$ acide; 1 c.c. de ce dernier = 0^{gr},0022 CO², ou en volume de gaz à 0°C. et 760 millimètres de pression = 1,119 c.c.

AIR EXPIRÉ. — MARCET se sert d'un vase particulier pour le traitement de l'acide carbonique de l'air des poumons (*J. C. S.* 1880, p. 495). L'absorption par la baryte et l'analyse ne diffèrent guère de la méthode précédente.

6. Appareil de Scheibler pour le dosage de l'acide carbonique en volume.

Cet appareil destiné au dosage de l'acide carbonique contenu dans les carbonates naturels et dans les produits artificiels a été principalement construit en vue de doser l'acide carbonique des noirs d'os employés au raffinage du sucre. Voici sur quel principe on a fondé cet appareil; la quantité d'acide carbonique contenu dans le carbonate calcique peut, suivant les règles bien connues des combinaisons chimiques, servir à déterminer la quantité de ce sel. Aussi, au lieu de déterminer, comme on le fait ordinairement, la quantité d'acide carbonique par pesée, l'appareil donne ce dosage en volume; ce moyen

rend possible en quelques minutes d'obtenir un résultat que les autres méthodes ne donneraient qu'en plusieurs heures, et sans que l'opérateur ait besoin de connaissances chimiques. Les résultats fournis par cet instrument sont exacts, si l'on a pris toutes les précautions nécessaires.

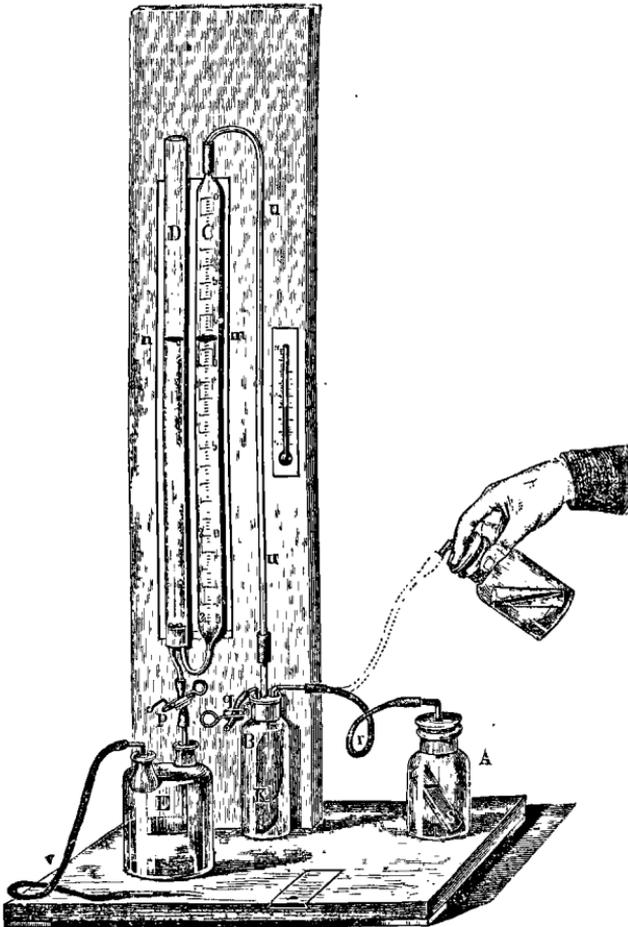


Fig. 24.

Cet appareil (fig. 24) est formé par un vase de verre A qui sert à la décomposition du produit à essayer qui donnera l'acide carbonique et que l'on traite dans ce but par l'acide chlorhydrique dilué; cet acide est renfermé, avant l'opération, dans le vase de gutta-percha s. Le bouchon de verre de A est

percé, un tube de verre solidement fixé le traverse et se termine par un tube de caoutchouc *r* bien serré qui fait communiquer A et B ; ce dernier vase B a trois ouvertures à son col. L'ouverture centrale de B laisse passage à un tube de verre *r* bien ajusté qui fait communiquer, d'une part B avec A au moyen d'un tube de caoutchouc flexible dont il a déjà été fait mention, et d'autre part, dans l'intérieur de B avec une très mince vessie de caoutchouc K (assez semblable quant à sa minceur aux ballons minces de caoutchouc vendus comme jouets). Le col *q* du vase B est tenu fermé pendant l'opération par un tube de caoutchouc, fortement serré par une pince à ressort. Le seul usage de cette ouverture du flacon B est de donner accès à l'air atmosphérique en cas de besoin. La seconde ouverture fait communiquer le flacon B avec l'appareil mesureur C qui consiste en un tube de verre cylindrique de 150 c.c. divisé en 0,5 c.c.; la partie inférieure de ce tube C communique avec le tube D, qui sert à contrôler la pression du gaz. La partie inférieure du tube D se termine par un tube de verre d'un petit diamètre, sur lequel vient s'ajuster le tube de caoutchouc *p*, qui conduit à E, mais la communication entre ces deux parties de l'appareil est fermée, comme on le voit en P, par une pince-robinet. E est un réservoir d'eau ; à l'aide d'un mouvement imprimé au robinet P l'eau contenue en C et D s'écoule en E ; quand on désire faire passer l'eau contenue en E dans C et D, on y parvient aisément en soufflant avec la bouche en V et ouvrant le robinet P.

La plus grande partie de cet appareil, à l'exception du vase A, est convenablement fixée sur une table de bois au moyen d'attaches de cuivre, dans la portion indiquée par la gravure ; un thermomètre est joint à l'appareil. On remplit aisément l'appareil avec de l'eau à l'aide d'un entonnoir particulier placé à l'extrémité ouverte du tube D, en ayant soin d'enlever ou tout au moins de desserrer la pince-robinet P ; de cette façon l'eau s'écoule en E et le remplit bientôt. L'eau distillée est préférable pour cette opération. Pour remplir d'eau les tubes C et D jusqu'au zéro de l'échelle, il vaut mieux enlever le bouchon de verre du vase A. On desserre immédiatement après la pince P et par la bouche on insuffle de l'air dans le tube V qui communique avec E ; par cette opération l'eau s'élève dans les tubes C et D qui se trouvent remplis de liquide à la même hauteur. On prendra garde d'introduire de l'eau

en C au delà du zéro de l'échelle et tout particulièrement d'introduire assez d'eau pour qu'il s'en écoule dans le tube *u*, et de là dans le vase B, ce qui nécessiterait la disjonction de toutes les parties de l'appareil. Si quelque accident avait porté l'eau au-dessus du zéro en C avant que l'opérateur eût fermé la pince P, il serait facile d'y porter remède en ouvrant doucement la pince qui donnerait une issue à l'eau en E en quantité suffisante pour que le niveau du liquide en C fût ramené au zéro de l'échelle. Le remplissage du tube C a pour effet de pousser l'air de ce tube en B, ce qui détermine la compression du ballon très mince de caoutchouc contenu dans B. Si ce ballon de caoutchouc n'était pas suffisamment comprimé et aplati, il serait nécessaire de desserrer la pince *q*, de souffler avec précaution de l'air dans B par le tube *q* pour amener l'évacuation complète de l'air du ballon ou vessie de caoutchouc placé en B. Cette opération n'est nécessaire qu'une fois parce que dans les opérations subséquentes la vessie de caoutchouc se vide spontanément. Il peut aussi se faire qu'au moment du remplissage des tubes C et D avec de l'eau, la vessie K de caoutchouc soit complètement vide d'air avant que l'eau soit arrivée au zéro de l'échelle dans le tube C. Dans ce cas les niveaux dans les tubes D et C ne sont plus les mêmes, ce niveau est plus élevé dans le tube D; il est évident qu'on remédiera immédiatement à ce petit inconvénient en desserrant momentanément la pince *q*.

L'appareil doit être autant que possible soustrait à l'action des rayons solaires, il sera même protégé de la chaleur du corps de l'opérateur par un écran de verre; il est mieux placé près d'une fenêtre du côté Nord, pourvu qu'il arrive assez de lumière pour lire la hauteur de l'eau dans les tubes.

Pour doser les carbonates, voici comment on procédera :

On met la prise d'essai de carbonate finement porphyrisée dans le vase à décomposition A parfaitement desséché, on remplit le tube de gutta-percha avec 10 c.c. d'acide chlorhydrique ($D = 1.12$), et on place ce tube avec précaution dans le vase à décomposition A, et l'on ferme le vase avec le bouchon bien suifé. En ce moment l'eau baisse un peu en C et monte en D; on ouvre *q* pendant un instant et l'équilibre se rétablit. Alors on note la température et la hauteur barométrique. On saisit la bouteille de la main droite par le col pour éviter l'échauffement, on la soulève et on l'incline pour que l'acide chlorhydrique se mélange peu à peu à la prise d'essai, en même temps que de la main gauche on règle le robinet *p*, de façon que l'eau dans les

deux tubes conserve la même hauteur. On continue ces opérations sans interruption, jusqu'à ce que le niveau en C ne change plus depuis quelques secondes. On met alors les deux colonnes C et D exactement de même hauteur, on lit la hauteur de l'eau, et on note la température dès qu'elle est constante. Le point obtenu, le nombre de c.c. noté représente le volume de l'acide carbonique mis en liberté : mais comme une partie de ce gaz a été dissoute par l'acide chlorhydrique, il est nécessaire de faire une correction. SCHEBLER a déterminé la petite quantité d'acide carbonique qui reste en dissolution dans les 10 c.c. d'acide chlorhydrique à la température moyenne, ce qui l'a conduit à ajouter 0,8 c.c. au volume d'acide carbonique noté. WARINGTON (*C. N.*, xxxi, p. 253) a constaté que cette quantité n'est pas constante, qu'elle dépend du volume du gaz dégagé et qu'elle peut être fixée à 7 p. 100. Enfin, le volume du gaz étant réduit à la pression 760 m.m. et à l'état de siccité, on en déduit le poids.

Pour éviter toute correction on fait précéder chaque série d'essais de la détermination de la relation qui existe entre l'acide carbonique obtenu dans l'opération (c'est-à-dire CO² réellement obtenu + 0,8 c.c.) et le carbonate calcique pur. Cette relation dépend naturellement de la température et de la pression au jour de l'expérimentation. Par exemple, de 0^{gr},2737 de carbonate calcique pur contenant 0^{gr},120428 CO², on a obtenu 63,8 c.c., y compris 0,8 c.c. ajouté ; et dans l'analyse d'une dolomite dans les mêmes conditions, de 0^{gr},2371 de matière on a obtenu 57,3 c.c. y compris 0,8 c.c.

D'où 63,8 : 57,3 :: 0,120428 : $x = 0,10816$, par conséquent la dolomite contient 45,62 p. 100 de CO².

Quant à la façon d'opérer dans l'essai du noir d'os des raffineries de sucre, il faut consulter la notice imprimée qui accompagne l'appareil.

WIGNER (*Analyst*, I, p. 158) a obtenu d'excellents résultats dans l'analyse du carbonate de plomb avec l'appareil à gaz de MC LEOD.

DOSAGE DES ACIDES COMBINÉS DANS LES SELS NEUTRES.

§ 28. Cette méthode générale de dosage de la quantité d'acide en combinaisons neutres (sans tenir compte de la nature de cet acide) n'est applicable qu'aux seuls cas où la base est entièrement précipitable par un excès d'alcali caustique ou carbonaté. Le nombre des matières qui peuvent être ainsi précipitées est très considérable, comme l'ont prouvé les

recherches de LANGER et de WAWNIKIEWICZ (*Ann. Chim. und Pharm.*, 1861, p. 239). Ces chimistes attribuent cette méthode à BUNSEN; mais on ne sait au juste à qui elle est due. La meilleure méthode d'opérer est la suivante :

La substance est pesée, dissoute dans l'eau dans un flacon de 300 c.c., et la solution portée à l'ébullition ou non, suivant le cas; on ajoute l'alcali caustique normal ou carbonaté, suivant la nature de la base, à l'aide d'une burette, jusqu'à ce que le mélange soit franchement alcalin. On étend l'eau jusqu'à 300 c.c., on laisse déposer, et l'on titre l'excès d'alcali en opérant sur 100 c.c. de liquide. Le reste $\times 3$ donne la quantité d'acide combiné dans le sel original, si la précipitation a été complète.

Exemple : 2 grammes de chlorure de baryum sont dissous dans l'eau, on chauffe la solution, on y verse 20 c.c. de carbonate sodique normal, et l'on dilue à 300 c.c. Cela fait, on titre avec l'acide azotique normal 100 c.c. du liquide décanté clair; il faut 1,2 c.c. de cet acide : d'où l'on conclut que 2 grammes ont exigé 16,4 c.c. d'alcali normal; ce nombre $\times 0,122$ donne 2^{es},0008 Ba Cl², au lieu de 2 grammes; ce nombre $\times 0,03537$ (le facteur du chlore) donne 0^{es},58008 de chlore. Théoriquement 0^{es},5809 de chlore.

Les substances suivantes soumises à ce mode d'examen ont donné des résultats satisfaisants :

Sels des terres alcalines précipités par un carbonate alcalin à la température de l'ébullition.

Sels de magnésium avec l'alcali caustique ou carbonaté.

Alun, avec les carbonates alcalins.

Sels de zinc, à l'ébullition, avec les carbonates alcalins.

Sels de cuivre, à l'ébullition, avec la potasse caustique.

Sels d'argent, mêmes conditions.

Sels de bismuth, une demi-heure d'ébullition avec le carbonate sodique.

Sels de nickel et de cobalt, même réactif.

Sels de plomb, même réactif.

Sels de fer, à l'ébullition, avec l'alcali caustique ou carbonaté.

Sels de mercure, avec l'alcali caustique.

Protosels de manganèse, à l'ébullition, avec le carbonate sodique.

Persels de chrome, à l'ébullition, avec la potasse caustique.

Si le composé examiné ne contient qu'une base précipitable par l'alcali, la détermination de la quantité d'acide fait connaître en même temps la quantité de la base.

WOLCOTT GIBBS (*C. N.*, I. 1868, p. 161) a formulé une nouvelle méthode acidimétrique applicable aux cas où une base est précipitable à l'ébullition par l'hydrogène sulfuré, et où l'acide devenu libre peut être dosé avec l'alcali normal. Naturellement cette méthode n'est applicable qu'autant que la séparation complète peut être obtenue et que le sel à analyser contient un acide fixe sur lequel l'hydrogène sulfuré n'ait pas d'action. Une quantité pesée est dissoute dans l'eau, le liquide chauffé à l'ébullition est traversé par l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le métal soit entièrement précipité; on a atteint ce but dès qu'une goutte du liquide clair mise en contact avec la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, sur une plaque de porcelaine, ne donne plus de précipité. On peut substituer à l'hydrogène sulfuré tel autre réactif suivant la qualité du sel métallique.

Le liquide est séparé du précipité par filtration, le précipité est bien lavé, et la solution portée à un volume défini. On en prend une portion que l'on titre avec l'alcali normal en se servant d'un indicateur dérivé du phénol.

Dans le cas des azotates ou des chlorures, où l'acide azotique et l'acide chlorhydrique peuvent réagir sur l'hydrogène sulfuré, on a reconnu que l'addition d'une certaine quantité d'un sel neutre à acide organique (par exemple de tartrate sodique ou potassique ou du tartrate double) lève toutes difficultés.

Les résultats constatés par GIBBS avec le cuivre, le plomb, le bismuth, le mercure, à l'état de sulfates, azotates, chlorures concordent très exactement avec la théorie; mais on reproche avec raison à ce procédé l'emploi d'un gaz désagréable et toxique pour la précipitation.

EXTENSION DE LA MÉTHODE ALCALIMÉTRIQUE.

§ 29. BOHLIG (*Z. a. C.*, 1870, p. 310) a décrit une méthode pour le dosage de l'acide sulfurique, de la baryte, du chlore, de l'iode et du brome, qui paraît digne d'être prise en considération, d'autant plus qu'il suffit d'un acide type et d'un alcali type.

On sait que les sulfates alcalins sont partiellement décomposés au contact du carbonate de baryum en carbonates alcalins et sulfate barytique. Cette décomposition est complète en présence de l'anhydride carbonique; les bicarbonates des métaux alcalins restent en solution, mélangés à du bicarbonate de baryum que l'on peut séparer en faisant bouillir la liqueur. La solution

filtrée, on titre les carbonates alcalins avec l'acide normal, et l'on calcule la quantité d'acide sulfurique ou de sulfate alcalin d'après la quantité d'acide normal exigé pour la saturation. Ce procédé a été pratiqué avec succès par HAUBST pour les sulfates dissous dans l'eau (*C. N.* XXXVI, p. 227) et par GROSSMANN pour le sel en pain (salt cake) (*C. N.*, XXII, p. 114). Voir aussi § 16, 7.

Les chlorures, les bromures, les iodures neutres, plus particulièrement ceux des métaux alcalins, sont plus aisément décomposés par l'oxyde d'argent pur en sels d'argent insolubles; le métal alcalin reste dissous à l'état d'oxyde hydraté (les sels ammoniacaux exceptés) que l'on dose comme à l'ordinaire avec l'acide normal.

L'auteur traite les solutions de sulfates des métaux lourds, de sulfates terreux ou alcalins (libres d'acides dont la présence pourrait exercer une influence sur la méthode, tels que les acides phosphorique, arsénique, oxalique, etc.), avec une solution de carbonate potassique de façon à précipiter toutes les bases et à laisser en solution une quantité double ou triple de carbonate alcalin. On opère sur 1^{er} à 1^{er},5 au plus de matière, dans un flacon; on porte le volume à 500 c.c., on agite bien et on laisse reposer. Puis on prend 50 c.c. du liquide filtré, on le titre avec l'acide normal et la tropœoline. D'autre part, 100 c.c. du liquide sont filtrés dans un flacon d'un quart de litre, et dilués avec 100 c.c. d'eau chaude; on verse à l'aide d'une burette la quantité voulue d'acide normal; on porte le volume du liquide à 250 c.c. et l'on ajoute environ 1 gramme de carbonate de baryum exempt d'alcali. Le flacon est immédiatement fermé et le liquide bien agité. La décomposition du sulfate alcalin est complète au bout de quelques minutes. On ouvre alors le flacon et l'anhydride carbonique se dégage. Finalement on ajoute environ 0^{er},5 d'hydrate de baryte pulvérisé, on agite le tout et l'on essaie le liquide qualitativement au double point de vue du baryum et de l'acide sulfurique. Le résultat doit être complètement négatif. 50 c.c. correspondant à 20 c.c. de la solution primitive sont filtrés et titrés avec l'acide normal et la quantité d'acide sulfurique (sulfate) calculée comme d'habitude.

La source d'anhydride carbonique peut être placée dans le liquide lui-même, pourvu que la quantité de carbonate potassique ne soit pas trop faible.

Des quantités équivalentes de $K^2SO^4 + 2K^2CO^3 + HCl + BaCO^3$ mélangées avec une suffisante quantité d'eau se changent en $BaSO^4 + 2KHCO^3 + 2KCl$, aussi est-il plus que suffisant d'ajouter une quantité de carbonate potassique double de celle du sulfate alcalin à produire.

L'hydrate de baryte est ajouté dans le but de s'emparer de l'anhydride carbonique que le liquide retient après l'ébullition, et qui dissout une petite quantité de l'excès de carbonate de baryum que renferme le précipité.

L'hydrate de baryte qui ne sert point à enlever l'acide carbonique réagit sur le carbonate potassique, mais le résultat final reste le même.

L'auteur propose d'éliminer l'acide phosphorique et l'acide oxalique à l'aide du chlorure de calcium; l'acide chromique par les agents désoxydants tels que l'alcool et l'acide chlorhydrique. BOHLIG recommande cette méthode pour le dosage de l'acide sulfurique dans les cendres, la soude brute, les sels de Stassfurth, etc.

Les solutions qui renferment de la baryte sont dosées de la même manière par précipitation à l'état de carbonate, et décomposition avec le sulfate potassique dans une solution contenant de l'acide carbonique libre. Le chlore est dosé en solution après qu'on a précipité tout le chlorure métallique par le carbonate potassique en faible excès. Le liquide filtré est porté au volume de 250 c.c. et l'excès de carbonate potassique est dosé sur 50 c.c. à l'aide d'une solution normale d'HCl. 125 c.c. de solution sont immédiatement soumis à l'action d'un excès d'oxyde d'argent et portés à 250 c.c., on agite (en évitant l'impression de la lumière) et l'on filtre. 100 c.c. du liquide filtré sont titrés avec l'acide chlorhydrique normal. La différence entre la quantité d'acide exigée par la dernière expérience et celle de la première $\times 5$ représente la quantité de chlore de la solution primitive. On recherchera le chlore dans une partie du liquide filtré au moyen de l'azotate mercurieux.

Le liquide n'est parfaitement clair qu'en présence d'un peu de carbonate potassique ou sodique, et en faisant usage d'oxyde d'argent exempt d'oxyde au minimum. Quelques gouttes de permanganate de potassium ajoutées à l'oxyde d'argent conservé dans l'eau empêche sa réduction. L'oxyde qui servira à chaque opération devra être parfaitement lavé sur un filtre au moment du besoin.

§ 30. ANALYSE PAR OXYDATION OU RÉDUCTION. 103

Le brome et l'iode sont dosés de la même manière. L'auteur n'a pas réussi à doser des mélanges de sels halogènes; mais il a fait l'intéressante observation que l'iodure potassique qui a été maintenu en ébullition avec du permanganate de potassium est totalement transformé en iodate. Cette réaction permet de découvrir de petites quantités de chlore et de brome en présence de beaucoup d'iode. La plus grande partie de l'iodate peut être aussi isolée par précipitation avec l'azotate de baryum avant le dosage du chlore. L'acide dont BOHLIG se servait ne contenait pas plus d'un tiers d'équivalent de HCl ou d' SO^3 par litre.

Pour plus amples renseignements consultez le mémoire original (*Archiv der Pharm.*, 3, CXLV, p. 113).

SIEBOLD (*Year Book of Pharmacy*, 1878, p. 518) décrit un très ingénieux procédé qu'il a imaginé pour le dosage des alcalis caustiques et carbonatés au moyen de l'acide cyanhydrique; le principe en sera donné au § 55. Ce procédé peut servir pour les carbonates, puisque CO^2 n'est pas un obstacle.

0^{sr},5 à 1 gramme d'alcali ou de carbonate alcalin est dissous dans 100 c.c. d'eau, on verse un excès (10 ou 20 c.c.) d'une solution d'acide cyanhydrique à 5 p. 100; puis on ajoute avec précaution la solution décimormale d'argent en agitant constamment jusqu'à ce que le trouble soit permanent. Chaque c.c. de $\frac{N}{10}$ argent = 0^{sr},0138 K^2CO^3 , ou 0^{sr}, 0106 Na^2CO^3 .

Quand le mélange contient des chlorures, on en détermine la quantité en réduisant à moitié par l'ébullition le volume du liquide pour chasser tout l'acide cyanhydrique libre, ajoutant une ou deux gouttes de chromate potassique comme indicateur, et titrant avec $\frac{N}{10}$ argent. Tout l'excédent sur la quantité exigée dans le premier dosage doit être rapporté au chlore, et sert à en déterminer la quantité par le calcul.

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE PAR OXYDATION OU RÉDUCTION.

INTRODUCTION.

§ 30. Les analyses qui font partie de ce groupe sont des plus nombreuses et la plupart ont un degré d'exactitude que l'analyse par la méthode des pesées ne saurait atteindre. La fin

des opérations est généralement indiquée par un changement de coloration; telle est, par exemple, l'apparition de la magnifique couleur rouge rosée du permanganate de potassium, ou de la coloration bleue de l'iodure d'amidon; et comme il suffit de minimes quantités de ces substances pour donner une coloration distincte à de grandes quantités de liquide, le plus faible excédent de l'agent d'oxydation suffit à la manifestation d'une coloration très appréciable.

Le principe sur lequel s'appuie ce procédé est extrêmement simple. On dissout les substances qui peuvent absorber l'oxygène et on les titre avec une substance d'un pouvoir oxydant connu, tel est, par exemple, le dosage des sels ferreux avec une solution d'acide permanganique. Le fer est très propre à absorber rapidement l'oxygène, et le permanganate non moins disposé à lui en céder; tandis que le fer absorbe l'oxygène, le permanganate se décolore presque en même temps qu'il est versé, et le mélange est incolore; mais dès que le fer est satisfait, la coloration rose se manifeste aussitôt, preuve que tout le fer est oxydé. Dans le cas du permanganate potassique la réaction est représentée par : $10 \text{FeO} + 2\text{MnKO}^4 = 5\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{MnO} + \text{K}^2\text{O}$. L'acide oxalique remplit le même rôle que le sel ferreux; sa composition est $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O} = 126$. Si l'on ajoute du permanganate à une solution acide d'acide oxalique, celui-ci est oxydé et se transforme en acide carbonique, et l'acide manganique devient oxyde manganoux : $\text{Mn}^2\text{O}^7 + 5\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{SO}^4 = 10\text{CO}^2 + 2\text{MnSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$. Dès que l'acide oxalique est entièrement décomposé, la couleur du permanganate disparaît aussitôt. D'un autre côté, les substances qui peuvent dégager de l'oxygène peuvent être désoxydées par une quantité connue d'un agent réducteur, l'excès de ce dernier est consécutivement déterminé par un dosage avec une solution oxydante connue, la quantité nécessaire de cette dernière exprime la quantité de la substance réduite.

Les agents d'oxydation les plus employés sont : le permanganate potassique, l'iode, le bichromate potassique, et le cyanoferride de potassium ou prussiate rouge.

Les agents réducteurs sont : l'acide sulfureux, l'hyposulfite de sodium, l'acide oxalique, l'oxyde ferreux, l'acide arsénieux, le chlorure stanneux, le cyanoferrure de potassium ou prussiate jaune, et le zinc.

A l'aide de ce grand nombre de substances il est possible de

faire des combinaisons qui étendent beaucoup ce système d'analyse; les suivantes suffisent à presque tous les cas. Ces corps peuvent être obtenus dans un grand état de pureté et de stabilité, aussi les résultats sont-ils extrêmement exacts :

1. Permanganate et sels ferreux (avec la couleur rose comme indicateur); permanganate et acide oxalique (avec la couleur rose comme indicateur).

2. Bichromate potassique et sels ferreux (avec cessation de la coloration bleue quand on porte le mélange au contact du cyanoferride de potassium, comme indicateur).

3. Iode et hyposulfite (avec l'amidon comme indicateur); iode et arsénite de sodium (avec l'amidon comme indicateur).

PRÉPARATION DES SOLUTIONS TITRÉES

ACIDE PERMANGANIQUE ET OXYDE FERREUX.

1. Permanganate potassique.

$Mn^2K^2O^8 = 315,6$. Solution décime = $3^{sr}, 156$ par litre.

§ 31. Pour préparer la solution de ce sel pour l'analyse il est préférable d'en dissoudre les cristaux purs dans l'eau distillée de façon que 17,85 c.c. puissent peroxyder 1 décigramme de fer. Cette solution est décime. Elle conserve toute sa force pendant plusieurs mois à l'abri des rayons solaires.

Quand ce sel est parfaitement pur et sec, $3^{sr}, 156$ dissous dans un litre d'eau à 16° C. donnent exactement la solution décinormale; mais néanmoins il convient dans tous les cas de la titrer avec un poids défini de fer ou d'acide oxalique.

La solution peut être également conservée dans toute bouteille bien bouchée, et tant qu'elle est exempte de sédiment, elle peut être considérée comme n'ayant subi aucune altération.

Toutes les fois que l'exactitude est de rigueur, il faut de toute nécessité que la force de la liqueur soit démontrée par un titrage par l'une des méthodes suivantes :

2. Titrage du permanganate.

(a) Avec le sulfate de fer et d'ammonium. — Dans le but de déterminer la valeur du permanganate, il faut le titrer soit avec un poids de fer métallique ou d'acide oxalique, soit avec le sulfate double de fer et d'ammonium.

Ce dernier sel est le meilleur agent que l'on puisse employer au titrage du permanganate, il épargne le temps et la peine de dissoudre

le fer, et comme il est parfaitement stable à l'état de pureté on ne court aucun risque à s'en servir. Pour le préparer on dissout séparément 139 parties de cristaux de sulfate ferreux très pur, et 66 parties de sulfate d'ammonium dans la plus petite quantité d'eau distillée à 40° C. environ, on filtre les solutions si elles ne sont pas parfaitement limpides; puis on les mélange à la même température dans une capsule de platine, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pur, on agite jusqu'à refroidissement. Pendant l'agitation le sel double se précipite sous la forme de fines granulations. On laisse reposer pendant quelques heures, après quoi l'on décante l'eau mère qui surnage, et l'on verse le sel dans un entonnoir bien propre dans la tubulure duquel on a engagé un petit tampon de coton, lequel permet l'écoulement de la liqueur mère; le sel est ensuite pressé rapidement entre des feuilles de papier à filtrer, ou mieux encore, comme MOHR l'a recommandé, desséché dans un appareil centrifuge. Comme ce dernier appareil n'est à la disposition que d'un petit nombre de personnes, bien qu'il soit très utile, le sel peut être divisé sur une auge de papier à filtrer, et l'humidité sera évaporée à l'aide d'un éventail ou d'un soufflet; finalement, on le laisse dans un courant d'air pour le sécher complètement, en évitant que les petits grains du sel n'adhèrent trop longtemps entre eux ni au papier qui les renferme, après quoi on les conserve dans un flacon bien fermé.

La formule de ce sel est $\text{Fe}(\text{AzH}^4)^3(\text{SO}^4)^2, 6\text{H}^2\text{O} = 392$.

En conséquence, il contient exactement 1/7 de son poids de fer, et 0^{sr},7 représente 0^{sr},1 de fer; c'est ce poids qu'il convient de peser pour titrer le permanganate.

On met dans un flacon ou un verre à saturation 0^{sr},7 de ce sel en solution diluée et 5 ou 6 c.c. d'acide sulfurique dilué (1 : 5) (le titrage du permanganate ou de toute autre substance par ce sel doit toujours être effectué en présence d'un acide libre et préféralement de l'acide sulfurique), le permanganate est versé à l'aide d'une burette de GAY-LUSSAC ou de la burette à robinet de verre divisée en 1/5 ou 1/10 de c.c., jusqu'à ce que l'on arrive à une coloration rosée qui ne disparaît plus par l'agitation. Une ou deux gouttes de permanganate en excès suffisent pour produire cet effet, mais il faut déterminer quelle est la quantité réelle nécessaire pour produire la même teinte avec de l'eau et déduire cette quantité du poids total de celle qui a été employée à l'analyse. Le titrage est maintenant rigoureusement correct, on inscrit sur le flacon le nombre de c.c. qui correspond à 0^{sr},1 Fe, ou le facteur qui indique de combien doit être réduite la liqueur pour être transformée en solution décimale, ou si elle est trop concentrée comment il faut la diluer pour la ramener au titre normal.

(b) *Par le fer métallique.* — Le fer le plus pur est le fil de fer très fin, recuit et exempt de rouille.

On dissout environ 0^{gr},1 de ce fer dans l'acide sulfurique dilué à l'aide de la chaleur, dans un petit flacon fermé avec un bouchon, dans lequel on a fait passer un fin tube de verre, pour donner issue à l'hydrogène sous pression, de façon à prévenir l'accès de l'air; on peut aussi se servir de l'appareil représenté au § 59. Dès que le fer est dissous on remplit le flacon aux deux tiers avec de l'eau distillée, on titre avec le permanganate et l'on conclut comme dans le cas du double sulfate.

La décomposition qui se passe pendant le titrage de l'oxyde ferreux par l'acide permanganique peut être représentée comme il suit :



(c) *Par l'acide oxalique.* — 0^{gr},63 d'acide pur sont pesés, 10 c.c. de la solution normale sont mesurés avec une pipette, introduits dans un matras avec de l'acide sulfurique dilué, comme dans le cas du sel de fer, puis on ajoute une quantité d'eau considérable, on chauffe vers 58° et l'on verse le permanganate à l'aide d'une burette. La couleur disparaît lentement tout d'abord, puis plus rapidement, elle devient d'abord brune, puis jaune, enfin la décoloration se produit. Il faut une plus grande attention avec l'acide oxalique qu'avec le fer parce que l'action est moins marquée et moins rapide.

(d) *Par l'oxalate de plomb.* — STOLBA préfère ce sel à l'acide oxalique, parce qu'il est anhydre, non hygroscopique, et qu'il possède un poids moléculaire élevé; 1 partie de ce sel représente 0,42799 d'acide oxalique, ou 63 d'acide oxalique = 147,2 d'oxalate de plomb.

Cette méthode de titrage ressemble à celle de l'acide oxalique; on se sert d'acide sulfurique, et l'on chauffe le mélange de façon à assurer la complète décomposition du sel en sulfate de plomb et d'acide sulfurique libre. L'oxalate de sodium, qui est aussi anhydre, servira dans le même but.

On obtient l'oxalate de plomb en précipitant l'acétate pur de plomb par un excès d'acide oxalique, on lave le précipité à l'eau chaude par décantation jusqu'à ce qu'il soit exempt d'acide, puis on dessèche le précipité à 120° et on le conserve pour l'usage.

(e) *Par le sulfocyanate d'ammonium.* — Une solution de sulfocyanate d'ammonium conserve sa force pendant une longue durée, elle convient surtout pour vérifier rapidement la solu-

tion de permanganate. La réaction est celle-ci : quand le sulfocyanate est ajouté à la solution de permanganate, il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide cyanhydrique, et il reste en solution un sel de manganèse incolore. La réaction est représentée par $\text{CAzSH} + 3\text{O} = \text{SO}^3 + \text{CAzH}$. Chaque c.c. de $\frac{N}{10}$ sulfocyanate = $0^{\text{sr}},0048$ oxygène.

La solution normale de sulfocyanate est décrite au § 39, mais pour ce sujet il est bon de se servir de la solution $\frac{N}{100}$.

10 c.c. de solution de permanganate sont dilués à volonté, étendus d'acide sulfurique, on ajoute le sulfocyanate en agitant le mélange, et l'on attend quelques secondes après chaque addition, jusqu'à ce que la coloration rouge ait entièrement disparu. Une solution décimale exacte exige 16,7 c.c. de solution centinormale exacte de sulfocyanate.

L'opération exige quelque habitude pour donner de bons résultats, parce que la coloration ne disparaît pas aussi rapidement ni aussi nettement qu'avec les sels ferreux. Les résultats les plus précis sont obtenus en versant le permanganate dans le sulfocyanate ; 50 c.c. de ce dernier exigent 30 c.c. $\frac{N}{10}$ de permanganate pour donner la coloration faible. A cause de la grande dilution des liqueurs et des quelques traces d'impuretés de l'eau et de l'acide sulfurique, on n'obtient pas rigoureusement ces nombres ; mais dès que l'on a déterminé la relation entre les deux solutions avec de l'eau pure et un volume connu d'acide sulfurique, une nouvelle opération de titrage dans les mêmes conditions indique si le permanganate a subi quelque changement,

(f) *Par le pentoxyde de vanadium.* — GERLAND (*C. N.*, XXXVI, p. 276) a adopté cette méthode de vérification du permanganate ; ce procédé est certainement élégant et facile. Il ne peut guère être recommandé que comme le précédent pour le titrage de la solution de permanganate, pour vérifier si elle a perdu de sa force et non pour titrer tout d'abord cette solution.

Il faut disposer tout d'abord d'une solution de 1 à 2 gr. de pentoxyde de vanadium pur ; la dissolution est obtenue à chaud dans l'acide sulfurique dilué ; la liqueur est d'un jaune clair. Si on la fait bouillir avec une solution aqueuse d'acide sulfureux elle passe à l'état de tétraoxyde de couleur bleue, qui reste inaltérable en solution acide, en l'absence de l'alcool et des matières carbonées ; on peut la faire bouillir pour en chasser l'acide sulfureux. L'addition du permanganate la ramène à l'état de pentoxyde ; on procède comme il suit :

On dissout le pentoxyde avec de l'acide sulfurique dans un flacon

de grande capacité, on ajoute un excès d'une solution d'acide sulfureux et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur passe au bleu et que tout l'excès d' SO_2 ait été volatilisé; on laisse refroidir et l'on titre avec le permanganate jusqu'à la réapparition de la coloration rouge.

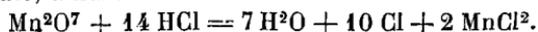
On note alors la quantité de permanganate sur le flacon que l'on conserve à part, parfaitement clos, à l'abri des poussières et de toute matière réductrice pouvant amener la formation du trioxyde.

Cette solution peut servir en tout temps par simple réduction avec l'acide sulfureux et l'ébullition, en prenant soin de chasser tout l'excès d'acide sulfureux; après refroidissement on titre comme précédemment.

GERLAND a constaté que des solutions de forces variées, qu'il conserve dans des flacons, et avec lesquelles il a répété des opérations de titrage pendant une année, ont donné la réaction aussi nettement qu'au moment où elles venaient d'être préparées.

3. Précautions à prendre pendant le titrage avec le permanganate.

Quand on titre une substance avec le permanganate, il faut toujours qu'il y ait un acide libre pour maintenir en solution l'oxyde manganoux. L'acide sulfurique en solution étendue n'exerce pas d'action fâcheuse sur le permanganate pur, même à une température élevée. Il n'en est plus de même des acides chlorhydrique et azotique; ce dernier, même très dilué, s'il renferme les composés oxygénés inférieurs de l'azote, décompose immédiatement la solution, aussi les plus minimes traces de ces produits doivent-elles être chassées par une ébullition préalable. Avec l'acide chlorhydrique la solution à titrer doit être très diluée et à basse température, autrement il se dégagerait du chlore et l'analyse serait perdue. Cet acide agit comme un agent réducteur sur la solution concentrée de permanganate, ainsi :



Dans quelques circonstances, en présence de ces acides, l'analyse est sujette à des corrections qui seront indiquées plus bas.

Beaucoup de matières organiques décomposent le permanganate, aussi la solution de ce composé ne peut-elle pas être filtrée sur du papier, elle ne peut pas non plus servir dans la burette de MOUR, parce qu'elle attaque le tube de caoutchouc. On la filtrera sur du coton poudre ou sur du verre filé.

Le dosage du fer par le permanganate, dans quelques conditions recommandées jusqu'à ce jour, est sujette à une grande erreur, à ce point grande que le résultat soit absolument sans valeur à moins qu'on ne le corrige.

LÖWENTHAL et LENSSEN (*Z. a. C.*, I, p. 329) ont fait des dosages de fer avec des quantités variées d'acides chlorhydrique et sulfurique libres, avec des quantités variées d'eau exempte d'air ou renfermant de l'air à des températures variées, la correction était faite pour la quantité de solution de permanganate nécessaire à la coloration des volumes variés de liquides.

Les résultats démontrent que le procédé n'est exact qu'autant que le fer est à l'état de sulfate, qu'une quantité modérée d'acide sulfurique est libre, et que la déduction relative à la coloration du liquide a été faite. FRESENIUS a aussi contrôlé avec beaucoup de soin les conclusions de LÖWENTHAL et de LENSSEN et a conclu dans le même sens. Il est inutile de donner ici le détail des expériences de Fresenius. La solution de permanganate était préparée avec des cristaux purs, et de telle force que 100 c.c. = 0^{sr},4 de fer. La solution de fer était préparée avec du sulfate pur. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étaient absolument purs, le premier de densité = 1,12 et le second de 1,23. On s'est servi d'eau récemment distillée pour les dilutions, et en vue de la débarrasser de toutes traces d'agents réducteurs elle a été acidifiée avec de l'acide sulfurique et additionnée d'une suffisante quantité de permanganate pour lui communiquer une couleur rosée. La correction due à la coloration du liquide devenait donc inutile.

La quantité de permanganate exigée par 10 c.c. de solution de fer a varié de 12,6 à 14,3 c.c., la différence étant surtout la plus grande quand la quantité d'acide chlorhydrique était accrue.

Ces expériences prouvent que le titrage avec le permanganate est loin d'être aussi constant en présence de l'acide chlorhydrique que de l'acide sulfurique, en raison, sans doute, de la réaction indiquée plus haut. Toutes ces recherches tendent à prouver que si une solution de substance à titrer avec de l'acide chlorhydrique est divisée en trois portions, et successivement titrée avec le même liquide, la moyenne du deuxième et du troisième titrages (le premier étant laissé de côté) doit inspirer toute confiance.

Il est à peine douteux que les différences que l'on observe dans l'emploi de l'acide chlorhydrique ne soient dues dans

une certaine mesure à un défaut de soin dans la méthode de Pelouze et des procédés similaires pour la recherche des azotates. Aussi est-il sage dans tous les cas d'acidifier les solutions avec l'acide sulfurique et d'en éviter tout excès.

Quand on se sert d'acide chlorhydrique, et que le bichromate potassique ne peut être utilisé pour le titrage, il faut faire un essai sur une fraction, et prendre le second essai, et mieux la moyenne du second et du troisième, comme correcte. Si cela n'est pas possible il vaut mieux faire un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique, d'y ajouter un peu de sulfate ferreux et de titrer avec le permanganate pour la teinte rouge, puis d'ajouter la substance et de titrer avec le permanganate. L'expérience a prouvé que cette méthode donne de bons résultats.

TITRAGE DES SELS FERRIQUES PAR LE PERMANGANATE.

§ 32. Tous les composés ferriques à titrer par le permanganate doivent préalablement être ramenés à l'état de composés ferreux. On se servira d'acide sulfureux ou de sulfite sodique, mais on réussit mieux encore avec du zinc métallique ajouté à une solution sulfurique. On peut aussi employer l'acide chlorhydrique en prenant les précautions déjà notées.

La réduction s'effectue en ajoutant à la solution chaude et diluée des petits fragments de zinc (exempt de fer ou n'en contenant qu'une quantité connue) jusqu'à la décoloration ; ou jusqu'à ce qu'une goutte de la solution mise au contact d'une goutte de sulfocyanure de potassium ne donne plus de coloration rouge. Le zinc doit être entièrement dissous avant le titrage :

La réduction peut être considérablement activée soit en se servant d'un flacon contenant assez d'amalgame de zinc (c'est-à-dire de zinc saturé de mercure) pour que cet amalgame occupe à peu près autant d'espace que le liquide, ou en plaçant le liquide dans un creuset ou dans une capsule de platine avec des petits morceaux de zinc. Dans ce dernier cas, il s'établit un circuit galvanique qui parfait la réduction avec une faible quantité de zinc : La capsule doit être couverte avec une plaque de verre ou avec un obturateur quelconque pendant toute la durée de l'opération.

Quand la réduction est complète, le titrage de la solution est immédiatement effectué.

CALCUL DES ANALYSES FAITES AVEC LES SOLUTIONS DU PERMANGANATE.

§ 33. Le calcul des analyses avec le permanganate, quand la solution n'est pas strictement décijnormale, peut être fait en déterminant son facteur, réduisant le nombre de c.c. employé pour la force décijnormale, et multipliant le nombre des c.c. trouvé par $\frac{1}{10000}$ du poids équivalent de la substance examinée; par exemple : — Supposons que 15 c.c. de solution de permanganate aient été trouvés correspondre à 0^{sr},4 de fer, il faut réduire ces 15 c.c. à la force décijnormale, celle-ci exige 1000 c.c. de permanganate pour chaque 5^{sr},6 de fer, en conséquence 5,6 : 1000 :: 0,4 : $x = 17,85$ c.c.; $17,85 \times 0,0056 = 0^{sr},09996$ de fer, nombre très voisin de 0^{sr},4. Le facteur nécessaire à la réduction du nombre de c.c. employés est trouvé comme il suit : — 0,4 : 15 :: 5,6 : $x = 84$ c.c., d'où $\frac{100}{84} = 1,19$.

En conséquence 1,19 est le facteur qui servira à réduire le nombre de c.c. de ce permanganate particulier employé dans l'analyse à la force décijnormale, avec laquelle le poids de la substance examinée sera déterminé comme à l'ordinaire.

Une autre manière de faire consiste à déterminer la quantité de fer ou d'acide oxalique représentée par le permanganate qui a servi dans une analyse donnée; cela fait, une simple équation donne le résultat désiré : —

Fe (56)	éq. de la	le poids de	le poids de
ou :	substance	:: Fe ou :	la substance
\bar{O} (63)	examinée	\bar{O} trouvé	examinée.

En d'autres termes, si le poids équivalent de la substance analysée est divisé par 56 ou 63 (poids équivalents du fer et de l'acide oxalique), on obtient un facteur que l'on multiplie par le poids du fer ou de l'acide oxalique égal à la quantité de permanganate employée, et le produit est le poids de la substance analysée.

Exemples : 1° L'hydrogène sulfuré est la substance examinée, le poids équivalent de H²S correspondant à 2 éq. Fe est 17; divisons donc ce nombre par 56, $\frac{17}{56} = 0,3036$, en conséquence si la quantité de fer représentée par le permanganate employé dans un dosage d'H²S est $\times 0,3036$, le produit sera le poids de l'hydrogène sulfuré cherché.

2° Dans le cas du peroxyde de manganèse dont le poids équivalent est 43,4.

$$\frac{43,4}{56} = 0,775$$

Le poids du fer trouvé par le permanganate dans une analyse \times le facteur 0,775 donne la quantité de peroxyde de manganèse MnO^2 .

3° Si m gramme de fer $= k$ c.c. de permanganate, c'est que 1 c.c. permanganate $= \frac{m}{k}$ gramme de fer métallique.

Les équivalents donnés ici ont l'hydrogène pour base, en concordance avec le système normal des solutions qui a été adopté; en conséquence, il est évident que deux équivalents de fer sont convertis de l'état ferreux à l'état ferrique par la même quantité d'oxygène qui suffit à l'oxydation d'un équivalent d'acide oxalique, d'hydrogène sulfuré, ou de peroxyde de manganèse.

1 c.c. de permanganate décimormal équivaut à

Gr.			
0,0056	Fe	dosé à l'état ferreux.	
0,0072	FeO	»	»
0,008	Fe ² O ³	»	»
0,003733	Fe	»	de FeS
0,0059	Sn	»	» SnCl ²
0,00295	Sn	»	» SnS ²
0,00315	Cu	»	» CuS
0,00274	Mn	»	» MnS
0,00315	Cu	»	» Cu + Fe ² Cl ⁶
0,0063	Cu	»	» CuO + Fe
0,0017	H ² S	»	»
0,008	O		
0,0063	O		
0,002	Ca	»	» CaC ² O ⁴
0,0120	Ur	»	» UrO, etc., etc.

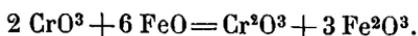
ACIDE CHROMIQUE ET OXYDE FERREUX.

Introduction.

§ 34. Le bichromate, qui semble avoir été d'abord proposé par PENNY, possède sur le permanganate l'avantage de donner une solution absolument stable; on peut en faire usage dans la burette de MOHR sans la modifier comme pour le permanganate. D'autre part, la fin de l'opération n'est indiquée que par un indicateur externe; ce qui veut dire qu'une goutte du mélange

est mise au contact d'une goutte d'une solution récente de cyanoferride de potassium (prussiate rouge) sur une plaque ou sur une soucoupe. Tant qu'il y a un excès d'oxyde ferreux une coloration bleue intense se manifeste aux points de contact des deux gouttes; quand cet excès a diminué parce que l'on a versé une plus grande quantité de bichromate, la coloration bleue devient un peu trouble, puis verte, puis grise, enfin d'un brun sombre. L'opération est terminée au moment où disparaît la teinte bleu-verdâtre. Avec un peu de pratique cette succession de changements de coloration permet une assez grande précision dans la lecture de la burette.

La réaction entre l'acide chromique et l'oxyde ferreux est représentée par la formule :



La décomposition est immédiate, à la température ordinaire, en présence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. L'acide azotique ne saurait être rencontré ici.

On transforme les composés ferriques en composés ferreux au moyen du zinc (1), du sulfite de sodium ou de l'acide sulfureux comme pour le permanganate; on peut aussi recourir au chlorure stanneux, qui agit très rapidement comme agent réducteur sur l'oxyde ferrique, la coloration jaune de la solution disparaissant presque instantanément.

Cette méthode est applicable à l'analyse des minerais de fer; il faut éviter avec soin un excès de chlorure stanneux, lequel absorberait le bichromate comme l'oxyde ferreux, ce qui fausserait les résultats.

La disparition de la couleur jaune de la solution du fer est un sûr indicateur du point précis de la réduction. La solution chlorhydrique du fer, dans un suffisant état de concentration, est chauffée dans ce but jusqu'à l'ébullition modérée, puis elle reçoit, à l'aide d'une pipette, la solution assez étendue du sel d'étain; on a soin d'attendre un instant après chaque addition jusqu'à ce que la décoloration soit complète; après quoi l'on verse la solution dans un verre à réaction, on ajoute de l'eau, et l'on titre avec le bichromate. Pour être encore plus certain de la complète réduction, on ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfocyanure potassique à la solution, la coloration rouge

(1) Quand on se sert du zinc, le ferricyanure de zinc gêne un peu la manifestation du point critique au moment de l'essai avec l'indicateur.

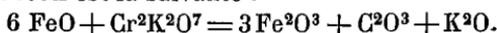
sang disparaît au moment où il n'y a plus d'oxyde ferrique.

Pour éviter toute cause d'inexactitude due à un excès de protosel d'étain, MOHR recommande d'ajouter goutte à goutte de l'eau de chlore au mélange jusqu'à ce qu'une baguette de verre trempée dans ce mélange puis portée sur un papier d'iode bleu d'amidon ne change plus de couleur ; à ce moment l'excès de chlorure stanneux est transformé en chlorure stannique, et l'on peut procéder au titrage avec le bichromate.

Il est de toute nécessité que la solution de ferricyanure qui sert d'indicateur pour le bichromate soit exempte de ferrocyanure ; et comme une solution de ferricyanure longtemps conservée se transforme partiellement en ferrocyanure, il est bon de n'employer qu'une solution récente.

1. Préparation de la solution décimale de bichromate.

La réaction qui se passe entre le bichromate potassique et l'oxyde ferreux est la suivante :



Il faut donc employer pour 1 litre de solution normale $\frac{1}{6}$ d'équivalent en grammes, et $\frac{1}{60}$ pour la solution décimale, et comme dans la plupart des cas il est préférable d'employer une liqueur diluée, cette dernière convient au plus grand nombre des cas.

D'après des recherches récentes, l'équivalent du chrome est 52,4, et par conséquent celui du bichromate potassique est 294,8 ; donc on dissout $\frac{1}{60}$ de ce dernier nombre = 4,913 dans l'eau pour avoir 1 litre de solution.

1 c.c. de cette solution dégage $\frac{1}{10000}$ d'équivalent en grammes d'oxygène, et par conséquent il faut prendre $\frac{1}{10000}$ d'équivalent d'une substance qui peut absorber 1 équivalent d'oxygène.

2. Solution de chlorure stanneux.

On met dans une grande capsule de platine 10 grammes d'étain pur en lames minces (les feuilles d'étain du commerce contiennent du plomb) avec environ 200 c.c. d'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution soit complète ; on opère la dissolution dans une capsule de porcelaine ou dans un matras de verre, en ajoutant quelques feuilles de platine pour produire un courant galvanique. Cette

solution est diluée au volume d'un litre avec de l'eau distillée récente, et conservée dans un flacon (fig. 17) dans lequel l'air ne pénètre qu'après avoir traversé une solution très alcaline d'acide pyrogallique. Conservée de cette façon, la liqueur reste inaltérée pendant un mois. Faute de ce soin, la force de la liqueur varie considérablement de jour en jour, aussi doit-elle être toujours titrée avant l'essai, comme il est dit § 60, 1.

Exemple de dosage de fer : 0^{sr},7 de sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque desséché = 0^{sr},1 de fer, ont été dissous dans environ 2 onces d'eau et titrés avec la solution décijnormale de bichromate ; il en a fallu 17,85 c.c. ; ce nombre $\times 0,0392$ donne 0^{sr},699 au lieu de 0^{sr},7.

0^{sr},56 de fil de fer exigent 99,8 c.c. = 0^{sr},5588 ; comme il est impossible d'obtenir du fil de fer parfaitement pur, la perte provient sans aucun doute des impuretés.

Si la solution de bichromate, par suite de quelque accident, n'est pas strictement normale, il y a lieu de déterminer le facteur en se conformant à ce qui a été dit précédemment.

Comme il n'est pas rare dans une analyse où les signes de la réaction finale ne se manifestent pas dans la solution même, de dépasser le point exact, il est bon d'avoir quelque méthode qui permette d'y revenir ; on y parvient dans le présent cas en ajoutant une quantité définie de sel double de fer au mélange, titrant de nouveau, et déduisant la quantité proportionnelle de bichromate de la quantité totale exigée par le titrage.

IODE ET HYPOSULFITE DE SODIUM.

Introduction.

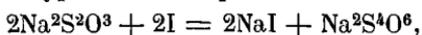
§ 35. Le principe de cette belle et exacte méthode d'analyse est dû à DUPASQUIER, qui se servait d'une solution d'acide sulfureux au lieu d'hyposulfite sodique. BUNSEN a apporté un grand perfectionnement à cette méthode en déterminant les causes d'erreur, qui provenaient surtout de l'emploi d'une solution trop concentrée d'acide sulfureux. La réaction entre l'iode et l'acide sulfureux très dilué est représentée par la formule :



Si l'acide sulfureux est plus concentré, par exemple, au delà de 0,04 p. 100, au bout d'un court espace de temps l'action inverse se produit ; l'irrégularité de la décomposition varie avec la quantité d'eau présente, et la rapidité avec laquelle l'iode est

ajouté (1). A l'aide d'un agent régulateur convenable, l'iode convertit l'acide sulfureux en acide sulfurique en décomposant l'eau, dont l'oxygène se fixe sur l'acide sulfureux et produit l'acide sulfurique, tandis que l'hydrogène s'empare de l'iode pour former de l'acide iodhydrique.

Mais la solution d'acide sulfureux subit des changements rapides quand on la conserve même avec les plus grands soins, et, comme elle a besoin d'être très diluée, elle nécessite des vases et des burettes de formes spéciales. Aussi, la substitution de l'hyposulfite sodique a-t-elle un grand avantage, d'autant plus que ce sel s'obtient facilement pur, et qu'il peut être pesé directement en vue de la liqueur normale. La réaction dans le cas de l'hyposulfite sodique est la suivante :



d'où il résulte que l'acide hyposulfureux se combine avec l'oxygène de l'eau, et qu'il y a production d'acide tétrathionique et d'acide iodhydrique en combinaison avec la soude.

Pour manifester la fin de la réaction dans les analyses par cette méthode il faut un indicateur; le plus sensible est l'amidon, qui produit avec la plus faible trace d'iode libre dans une solution froide l'iodure bleu d'amidon que tout le monde connaît. L'acide iodhydrique et les acides minéraux et les iodures n'exercent aucune influence sur cette couleur. Les alcalis caustiques la détruisent.

Le principe de cette méthode, tout particulièrement l'usage de l'iode comme un agent indirect d'oxydation par son action sur les éléments de l'eau, donnant lieu à la formation de l'acide iodhydrique avec son hydrogène et à la mise en liberté de l'oxygène actif, est applicable à la détermination d'un grand nombre de substances avec une très grande exactitude.

Les matières qui absorbent l'oxygène et qui décolorent la solution d'iode, tels sont l'acide sulfureux, les sulfites, l'hydrogène sulfuré, les hyposulfites et les arsénites alcalins, le chlorure stanneux, etc., sont dissoutes dans une grande quantité de liquide, on ajoute de l'amidon, puis on verse l'iode en agi-

(1) On évite cette irrégularité en se servant de sesquicarbonate d'ammonium, de bicarbonates sodique ou potassique. Mohr trouve que ces sels ajoutés en quantité modérée à la solution d'acide sulfureux, ou dans les solutions de sulfites alcalins, avant le titrage par l'iode, évitent complètement les difficultés jusqu'à ce jour signalées dans l'emploi des solutions concentrées. FLEISCHER recommande le borax dans le même but.

tant constamment le mélange jusqu'à ce qu'une goutte d'iode produise une coloration bleue; ce qui indique que la substance n'absorbe plus d'iode et que la dernière goutte a montré son effet caractéristique sur l'amidon.

Ni le chlore libre ni ses composés actifs ne peuvent être directement titrés avec l'hyposulfite, parce qu'au lieu de donner de l'acide tétrathionique comme avec l'iode, ils produisent de l'acide sulfurique, ce que démontre aisément le chlorure de baryum. Dans ces cas, il est vrai, le chlore peut être dégagé de ses composés et être reçu dans un excès d'une solution d'iodure de potassium pur, où il met en liberté son équivalent d'iode, lequel est à son tour dosé avec l'hyposulfite.

Toutes les matières qui contiennent de l'oxygène utilisable, et qui dégagent du chlore quand on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré, tels sont les chromates, les manganates, les peroxydes métalliques, sont aisément et très exactement dosées par cette méthode.

1. Préparation de la solution décimale d'iode.

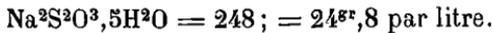
I = 126,5 ; 12^{gr},65 par litre.

L'iode chimiquement pur peut être obtenu en mélangeant intimement de l'iode du commerce avec un quart de son poids d'iodure de potassium, chauffant doucement le mélange entre deux verres de montre ou deux capsules de porcelaine; la capsule inférieure repose sur une plaque de fer chauffée. L'iode se sublime en plaques brillantes d'une pureté absolue. L'iode bisublimé du commerce n'est pas toujours exempt de chlore, aussi est-il quelquefois nécessaire de procéder à une seconde sublimation comme il vient d'être dit.

Le verre de montre ou la capsule qui contient l'iode est placée dans un dessiccateur pendant son refroidissement, afin de le priver de toute trace de vapeur d'eau. On en pèse 12^{gr},65 très exactement que l'on dissout avec 18 grammes d'iodure de potassium pur et blanc (exempt d'iodate) dans environ 250 c.c. d'eau, et l'on dilue au volume exact d'un litre. Il ne faut pas chauffer le matras pour hâter la dissolution, afin d'éviter la volatilisation de l'iode.

Cette solution est conservée dans l'obscurité dans des flacons fermés; ceux-ci doivent être complètement remplis; et comme dans certaines circonstances cette liqueur perd de sa force, il faut la titrer avant l'analyse.

2. Solution décimale d'hyposulfite de sodium.



Comme il n'est pas difficile de faire ou de se procurer de l'hyposulfite sodique pur, on pèse directement cette quantité de ce sel pur, pulvérisé et desséché entre des feuilles de papier à filtrer, on la dissout pour obtenir un litre de solution dans l'eau distillée et on la titre avec la solution d'iode et un peu d'eau amidonnée. On peut aussi essayer la liqueur avec $\frac{N}{10}$ bichromate, comme l'a conseillé MOHR, en en faisant digérer un excès de bichromate, d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique dans un flacon fermé (fig. 25) ou dans quelque autre vase bien fermé. Après le refroidissement du mélange, l'iode mis en liberté est dosé avec la solution d'hyposulfite et sa force déterminée. Si l'on s'est servi d'hyposulfite impur, ou bien si le produit n'était pas absolument débarrassé de toute humidité étrangère, il devient nécessaire de trouver le facteur qui ramène cette solution à la force décimale, ce qui a été dit déjà pour les solutions précédentes; ou bien, la quantité des impuretés étant connue, on prépare une nouvelle solution de force convenable. Il est bon de conserver cette liqueur dans l'obscurité. Au bout d'un certain temps toutes les solutions d'hyposulfite subissent une faible oxydation qui donne lieu à un dépôt de soufre au fond de la bouteille; aussi faut-il toujours vérifier la solution avant de s'en servir. MOHR dit que l'on évite ce dépôt de soufre en ajoutant à la solution décimale du sesquicarbonate d'ammoniaque, dans la proportion de 2 grammes par litre; cette addition n'a pas d'influence sur la manifestation de la coloration bleue de l'iodure d'amidon. HARCOURT et ESSON (*Phil. Trans.*) [5], CLVI, p. 205) ont constaté qu'une petite quantité de soude caustique augmente considérablement la stabilité.

Il convient dans quelques cas de se servir de solutions centimales d'iode et d'hyposulfite, que l'on obtient aisément en portant 100 c.c. de chacune des solutions décimales au volume d'un litre.

Pour la solution d'iode on peut se servir de la burette de MOHR, mais il faut avoir soin que la solution n'y soit pas conservée pendant un long temps, parce qu'elle s'y décompose peu à peu, et que le tube durcit; la burette de GAY-LUSSAC ou la burette à robinet sont préférables.

3. L'amidon indicateur.

Une partie de bel amidon d'arrow root, de pomme de terre, de blé, ou de tout autre sorte sera tout d'abord mise en pâte épaisse avec de l'eau froide ; cette pâte sera projetée par parties successives dans 150 à 200 fois son poids d'eau bouillante et l'ébullition sera maintenue pendant quelques minutes, après quoi on laisse reposer ; on ne se sert que du liquide clair décanté, et quelques gouttes suffisent. Pour empêcher la décomposition de cette liqueur on l'additionne d'un pour cent de son poids d'acide salicylique cristallisé ; la solution récemment préparée est encore préférable.

Exemple de titrage : Un cristal d'hyposulfite de sodium pur pesant 0^{sr},634 a été dissous dans de l'eau distillée, la liqueur a été additionnée d'amidon, et il a fallu 27,2 c.c. d'une solution d'acide d'une force inconnue pour produire la coloration bleue ; puisque la solution $\frac{N}{10}$ hyposulfite doit contenir 24^{sr},8 par litre, la quantité de solution d'iode, si celle-ci était rigoureusement normale, doit être :

$$24,8 : 1000 :: 0,634 : x = 25,56 \text{ c.c. ;}$$

mais la quantité réellement employée a été 27,2 c.c. ; en conséquence le coefficient est

$$\frac{25,56}{27,2} = 0,94.$$

Vérification de la solution d'hyposulfite : La solution de bichromate étant très stable, elle convient parfaitement pour le titrage exact de la force d'une solution d'hyposulfite, on procède de la façon suivante :

On mesure une quantité convenable, par exemple 20 c.c. de solution de bichromate dans un flacon fermé, on verse une solution d'iodure de potassium en suffisant excès pour que l'iode mis en liberté reste en solution, puis on ajoute 5 c.c. d'acide chlorhydrique, on chauffe au bain d'eau et l'on agite le tout pendant quelques minutes jusqu'à ce que la décomposition soit complète ; après le refroidissement on ajoute de l'amidon, et l'on titre avec l'hyposulfite jusqu'à décoloration : le nombre de c.c. de bichromate divisé par celui de l'hyposulfite donne le coefficient nécessaire à la détermination en solution décimale de la force de l'hyposulfite.

ANALYSES DE SUBSTANCES PAR DISTILLATION AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

§ 35 a. Il existe un grand nombre de substances qui contiennent de l'oxygène et qui donnent du chlore quand on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, en quantité équivalente à la totalité ou à une partie de l'oxygène qu'elles renferment suivant les circonstances. C'est sur ce fait que l'on a fondé les

analyses que l'on pratique à l'aide de l'iode et de l'hyposulfite sodique; on ne dose pas le chlore dégagé, on le reçoit dans une solution d'iodure de potassium, où il met en liberté une quantité équivalente d'iode. Ce dernier corps est dosé avec l'hyposulfite; la quantité ainsi trouvée donne la mesure de l'oxygène existant dans la substance originale et par consé-

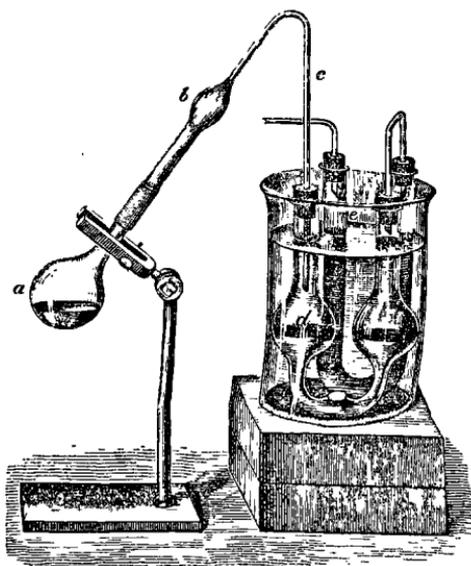


Fig. 25.

quent la quantité de cette substance elle-même. Cette méthode peut paraître très indirecte et ne devoir conduire que rarement à des résultats exacts; pourtant, sans exagération, elle est la plus exacte de toutes celles de la méthode volumétrique, et laisse loin d'elle quelques procédés d'analyse par pesées.

L'appareil dont on se sert pour distiller les substances et faire passer le chlore libre dans la solution d'iodure alcalin peut avoir diverses formes; les plus commodes sont certainement celles qui ont été imaginées par BUNSEN, FRESSENIUS et MOHR.

L'appareil de BUNSEN est un petit matras qui renferme le mélange à distiller, relié par un fort tube de caoutchouc à un long tube recourbé qui se rend dans la solution d'iodure de potassium contenue dans une cornue renversée, le col de cette dernière porte sur son milieu une assez large boule, de telle façon que dès que le chlore est entièrement dégagé du mé-

lange et que le gaz acide chlorhydrique commence à distiller, la rapide condensation qui en résulte ne devienne pas une cause du refoulement brusque du liquide dans le matras et ne vicie l'opération.

Ce rejet est une grande cause d'erreur, aussi pour éviter la pénétration du liquide dans le tube recourbé, BUNSEN a disposé

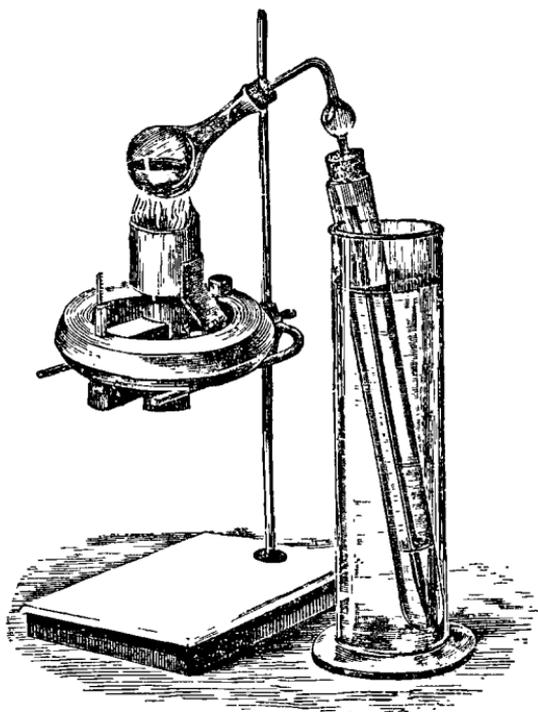


Fig. 26.

une petite soupape qui fonctionne spontanément et qui consiste en une très petite boule de verre munie d'une tige (assez semblable aux épingles à grosses têtes dont les dames ornent leurs cheveux); cet instrument n'oppose aucun obstacle au dégagement du gaz pendant la distillation, mais dès que le liquide tend à pénétrer, la boule s'engage dans le tube à dégagement et en ferme l'entrée. Cet appareil est figuré dans plusieurs traités de chimie analytique.

FRESENIUS a proposé un meilleur moyen pour prévenir le retour du liquide, et il est applicable à tous les appareils, il consiste dans l'addition de quelques morceaux de magnésite

(carbonate de magnésie naturel). Cette substance entre lentement en dissolution dans l'acide chlorhydrique, d'où il résulte un courant constant d'acide carbonique dont la pression empêche le retour du liquide.

L'appareil imaginé par FRESSENIUS est représenté figure 25, il est d'un très fréquent usage comme appareil d'absorption en général.

L'appareil de MOHR (fig. 26), en raison de sa facile construction, est d'un emploi facile.

Le matras distillatoire contient environ 60 grammes, il est ajusté à un bouchon saturé à chaud de paraffine fondue; le tube de dégagement porte une boule ou renflement, puis il s'engage dans un bouchon ordinaire qui pénètre (non serré) dans un tube fort de 12 ou 13 pouces de longueur et d'un pouce de diamètre, fermé à l'autre extrémité comme un tube à essai. Ce tube renferme la solution d'iodure alcalin, il est placé dans une éprouvette de verre ordinaire, de 12 pouces de hauteur, qui contient de l'eau froide; le tube de dégagement est étiré en pointe fine et il s'enfonce presque jusqu'au fond du tube condensateur. Il n'est besoin ni de support ni de pince, car l'éprouvette conserve toujours sa position. On introduit la substance à distiller dans le matras, on la recouvre d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute la magnésite, on ajuste le condensateur rempli d'une suffisante quantité de solution d'iodure, et l'on réunit solidement les diverses pièces de l'appareil. On chauffe le matras avec une lampe à huile, à alcool, ou à gaz, pourvu que la flamme soit peu intense, de façon à pouvoir régler l'ébullition à volonté. Si l'on se sert d'une lampe à alcool on peut la tenir à la main, l'approcher et la retirer suivant le besoin; les lampes à huile ou à gaz ont des dispositions spéciales qui permettent d'en régler la flamme. Si l'iode mis en liberté par le dégagement du chlore est en quantité plus grande que celle qui reste en solution, le bouchon du tube condensateur sera enlevé afin d'augmenter la quantité de la solution d'iodure. Quand on juge que l'opération touche à sa fin, on démonte l'appareil, on lave le tube de dégagement et l'on recueille le liquide de lavage dans la solution d'iodure, on vide celle-ci dans un vase à précipité ou dans un matras que l'on conserve pour l'analyse. On verse une petite quantité de solution d'iodure dans le tube condensateur, on rencontre l'appareil et l'on procède à une seconde distillation, que l'on

maintient pendant une minute pour recueillir les dernières traces de chlore libre. Cette seconde opération n'est nécessaire qu'autant que la première n'a pas donné un résultat complet.

Les solutions sont réunies et titrées comme il est dit plus haut. Dans tous les cas, les liquides doivent être complètement froids avant qu'on y verse l'hyposulfite, sans quoi il se formerait de l'acide sulfurique.

Quelques opérateurs remplacent le gros tube à essai par un tube en U pour contenir l'iodeure de potassium; chacune des branches de ce tube porte un renflement ou boule, mais en se servant de magnésite il n'en est pas besoin.

La solution d'iodeure de potassium est très convenablement préparée quand elle renferme $\frac{2}{10}$ d'équivalent ou 33^{sr},2 par litre. Un centimètre cube suffit pour absorber la quantité d'iode libre qui représente 1 p. 100 de l'oxygène de la substance analysée, en supposant qu'elle ait été pesée dans le système métrique. En examinant du peroxyde de manganèse, par exemple, 0^{sr},436 ou 4^{sr},36 doivent être pris pour essai; en supposant qu'il contienne 60 p. 100, il faudra prendre 60 c.c. de solution décimale d'iodeure pour absorber le chlore et maintenir en solution l'iode mis en liberté pendant l'opération; il est prudent d'avoir un excès d'iodeure, et, dans ce cas, d'opérer avec 70 c.c.

Une solution d'un titre non défini peut également servir, pourvu qu'on l'emploie en quantité suffisante pour absorber tout l'iode. Il arrive quelquefois qu'il n'y a pas assez d'iodeure pour maintenir tout l'iode en solution, ce qui pourrait amener un dépôt d'iode solide; il faut alors ajouter une plus grande quantité d'iodeure et procéder au titrage comme à l'ordinaire.

Dans beaucoup de cas on peut éviter la distillation. Il existe, en effet, beaucoup de substances qui par simple digestion avec de l'acide chlorhydrique et de l'iodeure de potassium à une température élevée, subissent la décomposition aussi complètement que par distillation. Il faut pour cette opération une forte bouteille avec un bouchon de grès bien ajusté; et comme d'ordinaire les bouteilles à bouchons rodés du commerce ne sont pas suffisamment bien ajustés, il convient de les roder avec de l'émeri très fin et un peu d'eau. Cette bouteille doit être essayée de la façon suivante: on fixe solidement le bouchon et l'on renverse la bouteille dans l'eau chaude; si quelques bulbes d'air s'échappent malgré le bouchon, la bouteille ne peut

servir. Sa capacité varie de 155 à 165 grammes, suivant les cas.

Le bouchon peut être maintenu par des fils de cuivre, ou par une sorte de pince imaginée par MOHR (fig. 27); à l'aide de vis de pression on serre le bouchon autant qu'il convient.

Si la substance à examiner est en poudre, on l'introduit dans la bouteille avec des petits cailloux siliceux ou des petits grenats, pour obtenir le meilleur état de division, on ajoute une quantité suffisante d'une solution saturée d'iode de potassium et de l'acide chlorhydrique pur; on ajuste le bouchon, on maintient la bouteille en suspension dans un bain d'eau que l'on porte graduellement à l'ébullition sur la flamme du gaz ou sur une plaque chaude. Quand la décomposition est complète on retire la bouteille, on la laisse un peu refroidir, puis on la porte dans l'eau froide, enfin, après l'avoir agitée on la vide dans un verre à essai et l'on dilue le liquide avec les eaux de lavage avant de procéder au titrage.

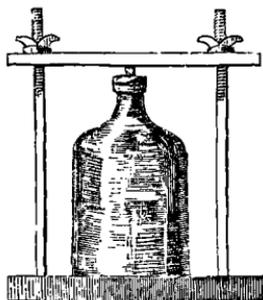


Fig. 27.

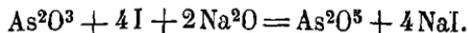
Les sels des acides chlorique, iodique, bromique, chromique et quelques autres composés sont aussi décomposables par digestion que par distillation; quelques-uns même le sont à la température ordinaire. Les oxydes récemment précipités, ou les oxydes naturels finement pulvérisés sont aisément dissous et décomposés par un acide très faible en présence de l'iode de potassium (PICKERING).

L'iode de potassium qui sert aux analyses doit être absolument exempt d'iodate et d'iode libre; ou tout au moins l'influence des impuretés doit être déterminée par un essai fait à blanc.

ACIDE ARSÉNIEUX ET IODE.

Introduction.

§ 36. Cette méthode d'analyse repose sur le principe suivant: si l'on met de l'acide arsénieux en contact avec de l'iode en présence de l'eau et d'un alcali libre, il se convertit en acide arsénique; la réaction est la suivante:



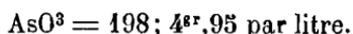
L'alcali doit être en quantité suffisante pour se combiner avec l'acide iodhydrique devenu libre, et il est nécessaire qu'il

soit à l'état de carbonate, parce que les alcalis caustiques font obstacle à la coloration bleue de l'iodure d'amidon qui sert d'indicateur.

Si donc on titre une solution d'acide arsénieux amylicée avec une solution d'iode en présence du carbonate sodique, la coloration bleue n'apparaîtra pas avant que l'acide arsénieux ait été transformé en acide arsénique par oxydation. De même, une solution titrée d'acide arsénieux servira au dosage de l'iode ou d'autres corps qui possèdent le pouvoir de l'oxyder.

La principale application de cette méthode est dans le dosage du chlore libre existant dans ce que l'on nomme le *chlorure de chaux*, l'eau de chlore, les solutions des hypochlorites de calcium, de sodium; ce qui constitue la *chlorométrie*.

Préparation de la solution décimale d'arsénite sodique.



La solution d'iode est décrite au § 35; elle renferme $12^{\text{sr}},65$ d'iode par litre.

On prépare la solution correspondante d'arsénite de sodium en dissolvant $4^{\text{sr}},95$ d'anhydride arsénieux sublimé très pur, exempt de sulfure, dans environ 250 c.c. d'eau distillée dans un matras, avec 25 gr. de monocarbonate sodique cristallisé très pur, exempt de sulfure, d'hyposulfite ou de sulfite. Il est nécessaire que l'acide arsénieux soit en poudre, et que le mélange soit en ébullition et agité de temps en temps pour obtenir une solution complète; ce résultat obtenu, on dilue la solution au volume d'un litre.

Pour essayer cette solution, on en met 10 c.c. dans un verre à essai avec un peu d'eau amidonnée et l'on verse la solution arsénieuse avec une burette graduée en $\frac{1}{10}$ de c.c. jusqu'à ce que la couleur bleue apparaisse. S'il faut exactement 10 c.c. la liqueur est strictement décimale; s'il n'en est point ainsi, il faut trouver le facteur qui servira à la convertir à cette force.

Papier d'amidon indicateur. — L'eau amidonnée ne peut pas servir pour le dosage direct du chlore libre; on a recours à un indicateur externe; le papier amidonné remplit parfaitement ce but. On le prépare en ajoutant à une certaine quantité d'eau amidonnée quelques gouttes de la solution d'iodure, dont on imbibe sur une assiette des bandes de papier à filtrer le plus pur. On se sert de ce papier pendant qu'il est humide, parce qu'alors il est plus sensible que s'il a été desséché.

Pratique de l'analyse : Le chlore doit toujours être en solution alcaline. La poudre de blanchiment est toujours alcaline en raison de la chaux caustique qu'elle renferme constamment.

La substance étant placée sous la burette qui contient la solution d'acide arsénieux, on laisse couler cette solution jusqu'à ce qu'une goutte du mélange enlevée à l'aide d'une baguette de verre et déposée sur le papier préparé ne donne plus de tache bleue. Comme la coloration s'affaiblit de plus en plus sur la fin de l'opération il n'est pas difficile de saisir le point exact. Mais si accidentellement on avait versé trop d'acide arsénieux, on ajouterait de la solution d'amidon au mélange, puis de la solution décimale d'iode jusqu'à ce que la couleur bleue apparût ; on déduirait la quantité ainsi employée de la quantité totale de solution arsénieuse.

Exemple de titrage : 50 c.c. d'eau de chlore ont été mélangés à une solution de carbonate sodique, et portés sous la burette arsénieuse dont on a fait couler 20 c.c. ; en touchant le papier préparé avec une goutte du mélange il ne se produit pas de coloration, par conséquent cette quantité était trop forte. On ajoute de l'eau amidonnée et de la liqueur décimale d'iode, il faut 3,2 c.c. de cette dernière pour donner la coloration bleue. Cette expérience démontre qu'il a fallu 16,8 c.c. de solution d'arsenic, lesquels $\times 0,003537$ donnent 0^{gr},05942 de Cl dans 50 c.c. Une seconde opération avec la même eau exige directement 16,8 c.c. de solution d'arsenic, avant que la fin de l'opération soit indiquée par le papier d'amidon ioduré.

La solution d'arsenic convient comme celle de l'hyposulfite pour le dosage général de l'iode, de l'hydrogène sulfuré, des chromates, etc., après distillation avec l'acide chlorhydrique.

QUATRIÈME PARTIE

ANALYSE PAR PRÉCIPITATION.

INTRODUCTION.

§ 37. Le principe général de cette méthode de dosage de certaines substances est exposé au § 1 ; dans tous les cas le corps à doser forme un précipité insoluble avec le réactif titré. La fin de la réaction est indiquée de trois manières.

1. En ajoutant le réactif jusqu'à cessation de précipité, comme dans le dosage du chlore par l'argent.

2. En ajoutant le réactif en présence d'un indicateur contenu soit dans le liquide même, ou extérieurement mis en contact avec cet indicateur, de telle façon que le plus faible excès du

réactif produise une réaction caractéristique avec l'indicateur; tel est le dosage de l'argent à l'aide du chromate de potassium, ou avec le sulfocyanate et le sulfate ferrique, ou le dosage de l'acide phosphorique par l'uranium avec le cyanoferrure de potassium.

3. En ajoutant le réactif à une solution limpide jusqu'à ce qu'il se fasse un précipité comme dans le dosage du cyanogène par l'argent.

La première de ces réactions finales n'est applicable avec une grande exactitude qu'au dosage de l'argent et du chlore. Très peu de précipités possèdent les qualités particulières du chlorure d'argent; particulièrement sa presque absolue insolubilité, sa tendance à prendre la forme caillebotée par l'agitation, si bien que le liquide qui surnage devient limpide. Quelques-uns des précipités les plus insolubles, tels sont ceux du sulfate de baryum et d'oxalate de calcium, ne peuvent entrer dans cette classe, car leur très grand état de division et leur nature pulvérulente font obstacle à leur séparation rapide et complète.

Dans ces derniers cas on a recours à un indicateur, ce qui les fait ranger dans la 2^e classe.

La troisième classe ne comprend que deux opérations: le dosage du cyanogène par l'argent et celui du chlore par l'azotate mercurique.

Comme le dosage du chlore par précipitation avec l'argent et celui de l'argent par l'acide sulfocyanique sont fréquemment appliqués au dosage indirect d'un grand nombre d'autres substances avec une grande exactitude, la préparation des solutions titrées va être décrite dès maintenant.

ARGENT.

1. Solution décimale d'argent.

16^{gr},966 d'AgAzO³ par litre.

10^{gr},766 d'argent pur sont dissous dans l'acide azotique pur à une douce chaleur dans un matras, dans le col duquel on a engagé un petit entonnoir destiné à prévenir toute perte de liquide par projection. Quand la solution est complète, on lave l'entonnoir *intus et extra* avec de l'eau distillée, on reçoit le liquide de lavage dans le matras et l'on dilue au volume d'un litre. Si l'on se sert de chromate comme indicateur dans les analyses, la solution doit être neutre; pour cela, on évapore la solution d'argent à siccité et l'on dissout le résidu pour avoir

1 litre de liquide; il est encore préférable de dissoudre dans 1 litre d'eau distillée 16^{gr},966 d'azotate d'argent pur, sec et recristallisé.

2. Solution décimormale de sel.

5^{gr}837 NaCl par litre.

5^{gr},837 de chlorure de sodium pur sont dissous dans l'eau distillée et la solution diluée à 1 litre.

Il y a deux méthodes pour constater la fin de l'analyse.

(a) En ajoutant la solution d'argent peu à peu, et agitant après chaque addition jusqu'à cessation de précipité. Les détails sont au § 50.

(b) En se servant de quelques gouttes de chromate de potassium comme indicateur, suivant le conseil de MOUR.

La méthode *b* est excessivement commode, car elle épargne du temps et de la peine. Les solutions doivent être absolument exemptes d'acide et d'un grand excès d'alcali; il est préférable qu'elles soient neutres. Si le liquide à examiner contient un acide, il faut le neutraliser avec du carbonate sodique ou calcique pur en très léger excès.

Pratique de l'analyse : A la solution neutre ou très faiblement alcaline on ajoute deux ou trois gouttes d'une solution saturée à froid de chromate jaune de potassium exempt de chlore, et l'on fait couler la solution d'argent à l'aide d'une burette jusqu'à ce qu'une goutte produise une faible teinte rouge sang, laquelle démontre que le chlore est combiné à l'argent et que le faible excès a donné un précipité de chromate d'argent; la réaction est très sensible et très facile à percevoir. La réaction colorée est mieux perçue à la lumière du gaz qu'en plein jour. Elle devient encore plus délicate en suivant le conseil donné par DUPRÉ (*Analyst*, V, p. 123). Une cellule de verre d'environ 1 centimètre de profondeur est remplie d'eau teintée avec le chromate de la même couleur que la solution à titrer. L'opération est effectuée dans une capsule de porcelaine blanche. La plus minime apparition de la coloration rouge est immédiatement saisie en regardant à travers la cellule colorée. Cette méthode rend de grands services dans l'analyse des eaux peu chargées de chlore. (voyez p. 40).

Exemple : On a dissous 1 gramme de chlorure de sodium pur dans 100 c.c. d'eau, on a ajouté quelques gouttes de chromate et titré avec $\frac{N}{10}$ argent, dont il a fallu 17,1 c.c. pour produire la couleur rouge, lesquels multipliés par le facteur de $\frac{N}{10}$ pour le chlorure sodique = 0,005847 donnent 0^{gr},998 NaCl, au lieu de 1 gramme.

DOSAGE INDIRECT DE L'AMMONIAQUE, DE LA SOUDE, DE LA POTASSE, DE LA CHAUX ET D'AUTRES ALCALIS ET TERRES ALCALINES, AVEC LEURS CARBONATES, AZOTATES, CHLORATES, ET AUSSI DE L'AZOTE, ETC., AU MOYEN DE LA SOLUTION DÉCINORMALE D'ARGENT ET DU CHROMATE POTASSIQUE COMME INDICATEUR.

1 c.c. $\frac{N}{10}$ argent = $\frac{1}{10000}$ H éq. de chaque substance.

§ 38. Le caractère ingénieux de MOHR l'a conduit à se servir de la délicate réaction entre le chlore et l'argent, avec le chromate de potassium servant d'indicateur, pour le dosage des matières sus-indiquées. Tout composé qui peut être transformé en chlorure neutre par l'évaporation à siccité avec l'acide chlorhydrique peut être dosé avec une grande exactitude. On ne dose en réalité que le chlore; mais les lois des combinaisons chimiques sont exactes et bien connues, le dosage du chlore devient ainsi le dosage des bases avec lesquelles il est combiné.

Dans beaucoup de cas, il suffit de sursaturer l'alcali ou son carbonate avec de l'acide chlorhydrique pur, d'évaporer au bain-marie à siccité, de chauffer pendant quelque temps à 120° C. dans une étuve à air chaud, de dissoudre le résidu dans un volume déterminé et de prendre une portion de la liqueur pour le dosage.

Les alcalis et les terres alcalines en combinaison avec les acides organiques sont portés au rouge et convertis en carbonates, traités ensuite par l'acide chlorhydrique et évaporés comme il vient d'être dit.

L'acide carbonique en combinaison peut être dosé par précipitation avec le chlorure de baryum (§ 27). Le précipité lavé est dissous sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique (on recouvre avec un verre de montre pour prévenir toute perte) et l'on évapore à siccité. Pour titrer exactement à l'aide du chromate de potassium, on précipite la baryte par une solution de sulfate sodique ou potassique pur, que l'on verse en léger excès; le précipité de sulfate de baryum ne trouble pas la sensibilité de la réaction. Si l'on ne prend pas cette précaution, le chromate jaune de baryum peut induire en erreur.

L'acide carbonique libre est recueilli à l'aide de l'ammoniaque et du chlorure de baryum (comme au § 27), et le dosage terminé comme dans le cas de l'acide carbonique combiné.

Les **Chlorates** sont convertis en chlorures en les chauffant au rouge, puis titrés avec $\frac{N}{10}$ argent et le chromate.

Les **Azotates** sont évaporés avec de l'acide chlorhydrique concentré, et les chlorures qui en résultent titrés comme dans le cas précédent.

Azote. L'ammoniaque dégagée du guano, des engrais, des tourteaux d'huile et autres substances sèches brûlées avec de la chaux sodées dans l'appareil de WILL et VARRENTTRAPP est condensée dans de l'acide chlorhydrique dilué; le liquide est évaporé et soigneusement desséché avant le dosage.

Dans tous les cas l'opérateur prendra soin qu'il n'y ait pas de chlore étranger à celui que fournit l'acide chlorhydrique; ou tout au moins il déterminera tout d'abord la quantité de chlore provenant des impuretés.

Exemple : 0^{gr},25 de carbonate sodique pur ont été dissous dans l'eau, on a ajouté un excès d'acide chlorhydrique; le liquide a été desséché au bain d'eau jusqu'à cessation de vapeurs acides; puis la masse blanche a été chauffée pendant quelques minutes à 120° C., dissoute dans l'eau et portée au volume 300 c.c. 100 c.c. ont exigé 15,7 c.c. $\frac{N}{10}$ argent, lesquels $\times 3$ donnent 47,1 c.c., lesquels \times le facteur de $\frac{N}{10}$ pour le carbonate sodique = 0,0053 donnent 0^{gr},24963 au lieu de 0^{gr},25.

Dosage indirect de la potasse et de la soude existant dans un mélange de chlorures. On a fréquemment à déterminer les quantités relatives de potasse et de soude que renferme un mélange de ces deux alcalis, par exemple dans l'urine, les engrais, le sol, l'eau, etc. La séparation réelle de la potasse et de la soude au moyen du platine est pénible et non toujours satisfaisante.

La méthode suivante de calcul est fréquemment très commode, puisqu'elle n'exige que le dosage exact du chlore que renferme le mélange; on peut le pratiquer avec la solution $\frac{N}{10}$ argent et le chromate potassique, comme il est dit précédemment.

(1) On note le poids exact du mélange des deux chlorures.

(2) On les dissout dans l'eau et on les titre très rigoureusement avec $\frac{N}{10}$ argent et le chromate pour la quantité totale de chlore qu'ils contiennent; on la note; puis on procède au calcul comme il suit;

Le poids du chlore est \times le facteur 2,103; du produit ainsi obtenu on déduit le poids des sels déterminé en 1. Le reste \times 3,6288 donne le poids du chlorure de sodium que contient le mélange.

Le poids du chlorure de sodium déduit du poids total trouvé en 1 fait connaître celui du chlorure de potassium.

Chlorure de sodium $\times 0,5302 =$ soude (Na^2O).

Chlorure de potassium $\times 0,6317 =$ Potasse (K^2O).

Le principe de ce calcul, fondé sur la constitution atomique particulière des chlorures, est expliqué dans la plupart des traités généraux d'analyse. Il est nécessaire de se rappeler que cette méthode de calcul n'est applicable qu'autant que les deux bases sont à peu près en égale quantité, ou tout au moins qu'il n'y a pas plus d'une partie de l'une pour deux parties de l'autre.

On calcule encore de la façon suivante dans le cas du mélange des chlorures de potassium et de sodium.

Le poids du mélange est déterminé et noté; le chlore est dosé avec $\frac{\text{N}}{16}$ argent puis calculé à l'état de NaCl ; le poids ainsi obtenu est déduit du poids primitif du mélange, et le reste $\times 2,42857$ donne le potassium K.

Il est remarquable que le coefficient qui sert au calcul du poids du mélange des deux bases soit le même, quelles que soient les bases, pourvu qu'il n'y ait qu'un seul acide en combinaison avec les deux bases et que le sel qui a le plus petit poids atomique soit déterminé par le dosage (FLEISCHER).

ARGENT ET ACIDE SULFOCYANIQUE OU THIOCYANIQUE.

Introduction.

§ 39. Ce procédé a été imaginé par VOLHARD qui l'a détaillé (*Liebig's Annalen der Chemie*, cxc, p. 1), il a été très favorablement annoté par FALCK (*Z. a. C.* xiv, p. 227), BRÜGELMANN (*Z. a. C.* xvi, p. 7) et DRECHSEL (*Z. a. C.* xvi, p. 351). Il diffère de la méthode au chromate de MOHR en ceci que les solutions peuvent contenir de l'acide azotique libre, sans que l'exactitude des résultats soit troublée.

Ce procédé est applicable au dosage de l'argent en présence du cuivre jusqu'au delà de 70 pour 100, même en présence de l'antimoine, de l'arsenic, du fer, du zinc, du manganèse, du plomb, du cadmium, du bismuth, et aussi du cobalt et du nickel, à moins que la proportion de ces derniers métaux ne gêne par l'intensité de leur coloration.

On peut aussi l'appliquer au dosage indirect du chlore, du brome, de l'iode, même s'ils existent simultanément, à l'état de composés minéraux ou organiques et en présence du cuivre et du zinc; ce qui sera développé dans des chapitres spéciaux.

1. Solution décimormale de sulfocyanate d'ammonium.

Cette solution ne peut pas être préparée directement par pesée parce que ce sel est déliquescent; mais, s'il pouvait être pesé, la quantité serait 7^{gr}.6 par litre; par conséquent il faut dissoudre à peu près 8 grammes de cristaux purs dans environ un litre d'eau pour avoir une solution qui sera rectifiée avec la solution décimormale d'argent.

La solution normale ainsi préparée conserve sa force pendant un longue durée si elle est préservée de tout évaporation.

2. Solution décimormale d'argent.

Cette solution a été décrite dans le précédent chapitre; elle peut contenir de l'acide azotique et par conséquent être préparée directement avec l'argent métallique.

3. Indicateur ferrique.

Il consiste en une solution saturée d'alun, de fer et d'ammoniaque ou de potasse; on l'obtient aussi en oxydant le sulfate de fer avec l'acide azotique, évaporant avec un excès d'acide sulfurique pour chasser les vapeurs nitreuses et dissolvant le résidu dans l'eau de façon à avoir une solution à peu près au dixième.

5 c.c. de l'une de ces liqueurs sont employés à chaque opération. On doit toujours opérer à la température ordinaire.

4. Acide azotique pur.

Il ne faut employer dans cette méthode que de l'acide azotique exempt de composés nitreux, ce que l'on obtient en étendant l'acide pur ordinaire avec un quart de son poids d'eau et le faisant bouillir jusqu'à incolorité. On le conserve dans l'obscurité.

La quantité d'acide azotique employée dans chaque dosage varie dans des limites étendues, sans que cela modifie la précision de la méthode.

Procédé analytique pour l'argent: 50 c.c. de la solution décimormale d'argent sont introduits dans un matras, étendus d'un peu d'eau et additionnés de 5 c.c. d'indicateur ferrique, et d'environ 10 c.c. d'acide azotique. Si la liqueur prend une coloration jaune, on diminuera l'acide azotique. On verse alors le sulfocyanate avec la burette; tout d'abord il se produit un précipité blanc qui donne au liquide un aspect laiteux, et à chaque goutte de sulfocyanate qui tombe un trouble rouge brun se manifeste qui disparaît dès que l'on agite le

mélange. Quand on approche du point de saturation, le précipité devient floconneux et serassemble aisément; finalement une ou deux gouttes de sulfocyanate produisent une faible coloration brune que l'agitation ne fait plus disparaître. Si les solutions sont correctement équilibrées, 50 c.c. de sulfocyanate produiront ce dernier effet.

On voit mieux la coloration en disposant le matras de façon qu'il réfléchisse la lumière d'un mur blanc.

PRÉCISION DANS LES RÉACTIONS COLORÉES.

§ 40. DUPRÉ a proposé l'ingénieuse méthode que voici pour les dosages à l'aide de couleurs (*Analyst.* v, p. 123) : — On sait que le changement de coloration du jaune pâle au rouge dans le dosage des chlorures au moyen de l'azotate d'argent avec le chromate neutre pour indicateur s'aperçoit mieux à la lumière du gaz qu'à celle du jour; et dans le cas de l'eau potable contenant d'un à deux grains de chlore par gallon, on considère comme avantageux de concentrer le liquide avant le titrage, ou d'opérer le dosage à la lumière du gaz. La disposition suivante permet à l'opérateur de saisir le changement de coloration aussi rigoureusement à la lumière du jour qu'à celle du gaz.

L'eau est mise dans une capsule de porcelaine blanche (100 c.c. suffisent), on ajoute une quantité modérée de chromate neutre (suffisante pour donner une coloration jaune marquée à l'eau), et, au lieu de regarder l'eau directement, on interpose entre l'œil et la capsule une cellule de verre à faces planes contenant une solution de chromate neutre. L'effet de cette auge est de neutraliser la teinte jaune de l'eau; autrement dit si le liquide de la petite auge est de teinte exactement semblable à celle qui est donnée à l'eau, l'aspect de cette dernière vue à travers l'auge, sera le même que si la capsule était remplie d'eau pure. Si maintenant on y fait écouler la solution normale d'argent, toujours en regardant à travers l'auge, la plus faible apparition de la coloration rouge deviendra très sensible; et d'autant plus manifeste que si le point recherché est atteint, il ne reste plus de doute, alors que l'œil ne pourrait encore le percevoir dans l'eau seule. Un essai de comparaison dans lequel deux eaux contiennent, l'une une quantité un peu insuffisante de solution d'argent, l'autre un excès de chlore, ne présente aucune utilité. Cette disposition s'applique surtout aux solutions très diluées, par exemple aux eaux qui con-

tiennent un ou deux grains (6 à 13 centigrammes) de chlore par gallon (4^{lit},54), elle ne nécessite pas la concentration de l'eau avant le dosage.

Une pareille disposition est applicable à d'autres méthodes de dosage. En effet, dans le cas du curcuma, le changement de coloration du jaune au brun est perçu plus délicatement et avec une plus grande certitude qu'à l'œil nu quand on regarde à travers une auge contenant de la teinture de curcuma dans un état convenable de concentration. Dans ce dernier cas, le liquide à titrer doit être contenu dans une capsule de porcelaine blanche. D'autre part, dans le dosage de la quantité de carbonate de chaux d'une eau par l'acide sulfurique décimormal et la cochenille, le point exact de la neutralité est plus rigoureusement fixé en regardant à travers une petite auge remplie d'une solution de cochenille. La disposition suivante paraît la meilleure. L'eau à essayer — environ 250 c.c. — est placée dans une capsule de porcelaine en grande partie recouverte par une plaque de porcelaine blanche. L'eau est colorée par la cochenille, comme à l'ordinaire, et l'acide sulfurique est versé, l'opérateur regarde la capsule à travers la petite auge contenant la solution neutre de cochenille. Tout d'abord la teinte de l'eau et la teinte du plateau de porcelaine sont nettement différentes; mais à mesure que la neutralisation du carbonate avance, les deux teintes se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre et quand la neutralité est obtenue, elles semblent presque identiques; ce qui dénote que la force de la solution de cochenille dans la petite auge et la quantité de cette solution ajoutée à l'eau ont été bien égales. En opérant de cette façon il n'est pas difficile (sur $\frac{1}{4}$ de litre d'eau) d'arriver à 0,1 c.c. dans deux essais consécutifs, et la différence ne doit pas dépasser 0,2 c.c. Dans la petite auge les deux lames de verre sont à un peu moins d'un quart de pouce l'une de l'autre.

On adopte quelquefois une disposition à peu près semblable dans d'autres opérations de titrage, ou, en général, dans celles où l'on a à percevoir des changements de coloration.

LE COLORIMÈTRE.

§ 41. Quelques méthodes d'analyses où la coloration sert de moyen de titrage sont exposées dans les pages suivantes, aussi vais-je décrire un instrument qui facilite l'emploi de ces méthodes.

Diverses formes ont été données à cet instrument, mais le principe sur lequel elles reposent est le même; voici quelques détails sur l'instrument du docteur MILLS, qui s'est beaucoup occupé de ce sujet, et que la généralité des chimistes a adopté.

Le colorimètre de MILLS comprend deux pièces, semblables en tout point; l'une d'elles est représentée ci à côté (fig. 28). C'est

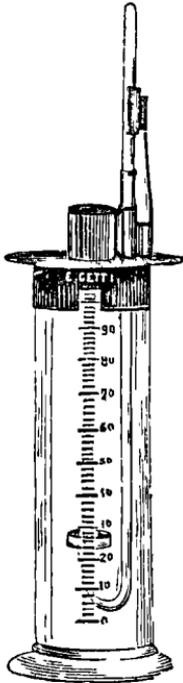


Fig. 28.

une éprouvette de verre fort ayant un large pied et graduée en 100 parties égales; sa capacité est de 120 c.c. La partie supérieure porte une sorte de chapeau de laiton non serré qui descend de façon à couvrir et à ombrager la surface du liquide. Celle-ci n'apparaît que latéralement par une petite ouverture réservée à dessein. Le chapeau est percé d'un trou à son centre par lequel s'élève un tube court. Ce tube est soudé latéralement à un tube plus étroit et aussi à un petit tasseau duquel s'élève un ressort qui porte un autre tasseau. Le tube étroit, cimenté à l'intérieur de ce dernier, porte un tube de verre qui descend tout droit et reparait au-dessus de la surface plane du chapeau de laiton. Ce tube est rendu conique à son extrémité supérieure, mais il ne subit aucun changement de forme à son extrémité inférieure. A travers ce tube on engage avec assez de jeu pour la mouvoir, une tige deux fois recourbée à angle droit dans sa portion inférieure, et qui porte un disque de verre opalin auquel elle est sou-

dée. Ces disques ont été tournés au tour: leur surface doit être polie, exempte de rayures et leurs bords bien taillés à angle droit. Pour empêcher la chute de la tige on exerce sur elle une faible pression par un petit demi-tube engagé sur le petit tasseau. Quand on presse doucement le pouce et l'indicateur de chaque côté du chapeau, la tige peut être aisément mise en mouvement de haut en bas et conserver toutes les positions dans lesquelles on l'a mise. Il est avantageux de terminer en cône le demi-tube à ses deux extrémités, mais seulement des traces de liquide s'élèvent jusque là.

Cet instrument a deux accessoires d'une grande commodité. Ils consistent en deux disques de verre fixés au fond du

tube, l'un d'eux d'un rouge approprié, l'autre de couleur verte; on obtient ainsi un fond noir sur lequel le disque opalin est toujours vu par sa face supérieure. L'autre accessoire est un bouton noir hémisphérique. On le place sur le disque opalin comme l'indique la figure. Il sert à doser les matières en suspension (et les précipités), en l'abaissant jusqu'à ce que sa vue disparaisse.

En faisant les lectures, la position de la surface plane vis-à-vis de l'échelle est toujours l'objet à constater; on y parvient comme dans le cas du flotteur d'ERDMANN, de manière à éviter entièrement la parallaxe. Le niveau de la surface liquide est ensuite noté; et la différence entre les deux constatations indique la profondeur voulue; mais si l'on se sert du bouton, il faut soustraire la hauteur du bouton de cette différence.

Il est évident qu'en élevant et en abaissant la tige on modifie un peu le niveau de la surface du liquide. Pour des petites variations ainsi produites (par exemple pour un abaissement de 2 ou 3 divisions), il n'y a pas besoin de rectification. Pour de plus grandes variations, il est aisé de trouver expérimentalement un facteur; c'est probablement le même pour tous ces instruments, environ 0,015 division pour chaque déplacement d'une division de la tige. Cette correction est un peu meilleure que la constatation directe.

Dans ces dernières années on a fait un usage beaucoup plus fréquent du colorimètre qu'autrefois; mais il est probable qu'il serait encore beaucoup plus employé si ses services étaient mieux connus. Ainsi, par exemple, un liquide rouge comme une solution magenta est admirablement approprié à la mesure colorimétrique, parce qu'il a une teinte à laquelle l'œil s'adapte aisément. D'autre part, il est rare de rencontrer quelqu'un qui dose exactement le jaune. Ce résultat dépend un peu de l'œil et de l'usage du même œil. Il faut d'ailleurs avoir présent à l'esprit que très peu de liquides subissent une dilution de plus de 20 p. 100 sans changement chimique. On voit, en effet, une solution magenta très faible différer dans sa coloration d'une solution très forte. D'ailleurs il est de toute nécessité de ne considérer un premier dosage que comme une simple approximation, et de prendre cet essai pour base pour modifier la concentration de l'échantillon et la rendre égale à celle du liquide type. Cette seconde détermination faite, on est conduit à une approximation plus grande. On répète ce procédé jusqu'à

ce qu'il n'y ait plus qu'une différence d'une ou de deux divisions entre les deux liquides.

Le second dosage est assez généralement trouvé suffisamment exact. Les dilutions doivent avoir, autant que possible, le même âge. Eu égard à la teinte choisie pour type, l'opérateur trouve dans son colorimètre le moyen de varier ce type à tous les degrés en déplaçant le disque opalin, ce qui lui permet d'opérer à la vigueur de teinte qui convient tout particulièrement à sa vue. On arrive avec quelques jours d'expérimentation à un degré d'exactitude remarquable dans ces appréciations.

Matières en suspension. — On se sert d'un disque noir ou coloré, qui s'efface dans un liquide trouble, et parfois disparaît; la profondeur à laquelle cette disparition a lieu sert à mesurer le trouble. Par ce moyen, on arrive à fixer la quantité d'eau ajoutée à du lait. Il est évident que cette méthode conduit à obtenir un dosage régulier pour toutes sortes de précipités, à la condition de trouver un moyen d'assurer le trouble du liquide en les tenant en suspension; car on n'y parviendrait pas si les précipités s'étaient agrégés après un temps convenable.

Le liquide suspensateur consiste en 100 grammes de gélatine, 100 grammes d'acide acétique glacial (cristallisable), 1 gramme d'acide salicylique, en solution dans 1 litre d'eau distillée; on clarifie avec un peu de blanc d'œuf et l'on filtre à chaud. Ce mélange forme un liquide stable qui ne se putréfie pas. On peut le charger au besoin de quelque réactif (de chlorure de baryum, par exemple); on peut alors ajouter un volume de ce liquide à un volume d'une solution type très faible d'un sulfate, comme aussi à un volume d'une solution de titre inconnu de sulfate; en abaissant le bouton noir, le colorimètre fait connaître la relation qui existe entre ces deux liquides. Dans tous les cas, on emploie les mêmes réactifs; c'est ainsi que l'on ne compare l'acide sulfurique qu'avec le sulfate de potassium. La clef du succès, en colorimétrie, est l'égalité des conditions.

Si le précipitant est alcalin, ou un carbonate alcalin, il faut d'abord neutraliser la solution gélatineuse, puis on la mélange avec beaucoup d'alcali ou de carbonate alcalin. On peut ajouter des solutions aqueuses de chlorure de magnésium et de sulfate de zinc, pourvu que l'on agite immédiatement le mélange, et l'on compare les résultats avec un échantillon type contenu dans un autre tube.

On dose la chaux en ajoutant de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque au liquide suspensateur, puis une solution faible de chlorure de calcium.

Il n'existe probablement aucune substance qui ne puisse être maintenue en suspension pendant plus d'une demi-heure, temps suffisant pour trente comparaisons ; et un grand nombre de précipités ne se séparent pas après une heure, même après plusieurs jours. Des traces de chlorure d'argent restent en suspension dans un liquide pendant des mois. En conséquence, l'opérateur doit choisir un précipité type d'une concentration telle qu'il n'y ait pas une trop grande quantité de matière en suspension, et d'une opacité à peu près égale à celle de cinquante divisions de l'échelle. Si la substance précipitée était soluble dans la solution de gélatine, avant de s'en servir on la saturerait de ce précipité.

Le colorimètre est un instrument admirablement disposé à servir aux mains inhabiles, spécialement dans les analyses industrielles où une classe de produits est constamment essayée par une seule personne.

CINQUIÈME PARTIE

APPLICATION DES PRINCIPES PRÉCÉDENTS A L'ANALYSE DE CHAQUE CORPS EN PARTICULIER.

ANTIMOINE.

Sb = 122.

1. Conversion de l'acide antimonieux en solution alcaline, en acide antimonique au moyen de l'iode (MOHR).

§ 42. L'oxyde antimonieux (ou ses composés) est dissous à l'état de tartrate au moyen de l'acide tartrique et de l'eau ; l'excès d'acide est neutralisé avec le carbonate sodique ; puis on verse une solution saturée à froid de bicarbonate sodique dans la proportion de 20 c.c. par décigramme Sb^2O^3 ; on ajoute de l'eau amidonnée et la solution $\frac{\text{N}}{10}$ iode jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste. Cette coloration disparaît au bout d'un court espace de temps, et la première manifestation permanente de la coloration bleue est prise pour la mesure exacte de l'iode.

1 c.c. $\frac{\text{N}}{10}$ iode = 0^{sr},0061 Sb.

2. Oxydation par le bichromate potassique ou le permanganate (KESSLER).

On ajoute le bichromate ou le permanganate à la solution de chlorure antimonieux, ne contenant pas moins de $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique ($D=1,12$) pour opérer sa conversion en chlorure antimonique.

La réaction est uniforme si la liqueur contient le minimum d'acide indiqué, mais il ne faut pas dépasser $\frac{1}{3}$ du volume; il faut prendre ici les précautions déjà indiquées à propos de l'action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate, d'ailleurs il est préférable de se servir du bichromate.

KESSLER (*Poggendorf's Annalen*, cxviii, p. 17) a soigneusement étudié cette méthode et adopté le mode opératoire suivant.

On prépare une solution d'acide arsénieux contenant 5 gr. d'acide pur, dissous à l'aide de l'hydrate de soude, neutralisé avec l'acide chlorhydrique, on ajoute 100 c.c. d'acide chlorhydrique, et l'on dilue au volume d'un litre; chaque c.c. de cette solution contient $0^{\text{sr}},005 \text{ As}^2\text{O}^3$, et représente exactement $0^{\text{sr}},007374 \text{ Sb}^2\text{O}^3$.

On prépare à la manière ordinaire des solutions de bichromate potassique et de sulfate ferreux de forces connues et correspondantes; on se sert d'une solution récente de ferricyanure potassique pour indicateur.

Pour connaître la relation entre le bichromate et la solution arsénieuse, on mesure 10 c.c. de cette dernière dans un verre à essai, on ajoute 20 c.c. d'acide chlorhydrique ($D=1,12$) et 80 à 100 c.c. d'eau. Pour assurer l'uniformité d'action, le volume de l'acide chlorhydrique ne doit être ni inférieur à $\frac{1}{3}$ ni supérieur à $\frac{1}{3}$. La solution de bichromate est alors ajoutée en excès, on laisse la réaction se faire pendant quelques minutes, et l'on verse la solution ferreuse jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste avec l'indicateur. Pour obtenir plus exactement ce point, on ajoute $\frac{1}{3}$ ou 1 c.c. de solution de bichromate, puis du fer, jusqu'à ce que la réaction finale soit précise.

Pratique de l'opération avec l'antimoine. — La matière, exempte de substance organique, d'acides organiques et de métaux lourds, est dissoute dans une proportion convenable d'acide chlorhydrique, et titrée exactement comme la solution arsénieuse; après avoir ainsi déterminé la relation entre la force de la solution de bichromate et As^2O^3 on la transforme sans difficulté par le calcul en Sb^2O^3 . Si le titrage direct n'est pas possible on suivra la marche indiquée pour

l'arsenic (§ 43, 2); tout particulièrement la précipitation par H^2S et la digestion avec le chlorure mercurique.

Si l'on se sert du permanganate, il est également nécessaire d'avoir la même proportion d' HCl dans le mélange, et l'on verse la solution titrée jusqu'à ce que la coloration rose soit permanente. On peut se servir en toute sécurité de permanganate additionné de $\frac{1}{4}$ de son volume de HCl à la température ordinaire, et comme aisément on obtient du tartrate double d'antimoine et de potassium à l'état de pureté, et que l'acide organique ne gêne pas le titrage, ce sel convient très bien au titrage de la solution.

3. Distillation des sulfures antimonieux et antimonique avec l'acide chlorhydrique et titrage de l'hydrogène sulfuré dégagé (SCHNEIDER).

Si l'un des sulfures d'antimoine est chauffé avec de l'acide chlorhydrique dans l'appareil distillatoire de BUNSEN, de FRESSENIUS ou de MOHR (§ 35 a), chaque équivalent d'antimoine donne 3 équiv. d' H^2S libre. Si donc, on dose ce dernier corps, on en déduira la quantité d'antimoine. Voici le meilleur mode opératoire.

L'antimoine à doser est transformé en tri ou pentasulfure (si on le précipite d'une solution chlorhydrique, il faut préalablement ajouter de l'acide tartrique pour empêcher la précipitation de l'oxychlorure), on introduit ce composé et le filtre qui le renferme dans le matras de distillation avec une suffisante quantité d'acide chlorhydrique pas trop concentré. Le tube d'absorption contient un mélange de soude ou de potasse caustique, et une quantité déterminée de solution $\frac{N}{10}$ d'acide arsénieux (§ 36) en excès suffisant pour retenir tout l'hydrogène sulfuré qui se dégagera. Puis on chauffe le matras jusqu'à l'ébullition et l'on continue jusqu'à ce que le dégagement du gaz cesse; le mélange est alors versé dans un verre à essai, acidifié par l'acide chlorhydrique qui précipite tout le sulfure d'arsenic. On dilue ce mélange, par exemple à 300 c.c., et l'on en prend 100 c.c. avec une pipette, on neutralise avec le carbonate sodique, on ajoute un peu de bicarbonate sodique, et l'on titre l'excès d'acide arsénieux avec $\frac{N}{10}$ iode et l'amidon, comme au § 36. La séparation de l'antimoine est généralement assurée à l'état de sulfure. Si de l'arsenic se précipite en même temps, on l'en séparera par le carbonate d'ammoniaque.

ARSENIC.

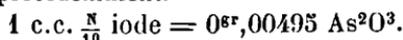


1. Oxydation par l'iode (MOHR).

§ 43. Le principe sur lequel est fondé le dosage de l'acide arsénieux par l'iode est exposé au § 36.

L'expérience a démontré que dans le dosage des composés arsénieux par cette méthode, il est nécessaire de se servir du bicarbonate sodique pour rendre la liqueur alcaline au lieu du carbonate neutre, parce que le bicarbonate a moins d'action sur l'iode que le carbonate neutre.

A une solution neutre ou aqueuse, il est avantageux d'ajouter 20 ou 25 c.c. d'une solution saturée de bicarbonate pur pour chaque 0^{sr},1 d'As²O³, et de titrer avec $\frac{N}{10}$ iode et l'amidon. Quand la solution est acide, on neutralise l'acide par une solution de carbonate neutre, on ajoute la quantité nécessaire de bicarbonate et l'on complète le titrage comme précédemment.



Titrage des arsénates du commerce. — La valeur des arsénates alcalins employés dans la teinture et l'impression du coton est facilement et exactement appréciée par la méthode de J. BARNES, ancien étudiant au collège d'Owen.

On dissout 1^{sr},5 à 2 grammes d'arséniate dans environ 100 c.c. d'eau et l'on fait passer dans la solution un courant d'SO² bien lavé jusqu'à complète saturation. On met dans le liquide, en vue de prévenir la mousse, des fragments de verre ou de ponce chauffée au rouge, et l'on fait bouillir dans un matras ou dans un verre à saturation jusqu'à ce que tout l'excès d'acide sulfureux ait disparu; on laisse refroidir et l'on porte le volume du liquide à 500 c.c.

On en prend alors 50 c.c., on ajoute 25 c.c. de solution saturée de bicarbonate sodique, un peu d'eau amidonnée, et l'on titre avec $\frac{N}{10}$ iode, dont chaque c.c. représente 0^{sr},00575 As²O³.

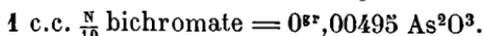
Le biarséniate de sodium du commerce contient de 1 à 5 pour 100 d'As²O³; on peut le titrer avec l'iode après avoir opéré la réduction par SO².

2. Oxydation par le bichromate potassique (KESSELER).

Cette méthode est exactement celle décrite pour l'antimoine au § 42.

Le composé arsénieux est mélangé avec un excès de $\frac{N}{10}$ bichromate en présence de l'acide chlorhydrique et de l'eau, de telle façon que le mélange contienne au moins $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique (D = 1,12).

L'excès de bichromate est trouvé par une solution titrée de fer pur, ou de double sel ferreux, avec le ferricyanure potassique pour indicateur; la quantité de bichromate réduite exprime la quantité d'acide arsénieux convertie en acide arsénique.

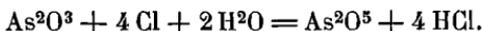


Dans le cas où le dosage direct de la solution chlorhydrique ne peut être effectué, on précipite l'acide arsénieux par H^2S (avec les arséniates on opère à 70°C.), on lave le précipité, on introduit le filtre et le précipité dans un matras muni d'un bouchon, on ajoute une solution saturée de bichlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique ($D = 1,12$) et l'on fait digérer le tout à une douce chaleur jusqu'à ce que le précipité soit blanc, puis on ajoute de l'eau dans une telle proportion qu'il n'y ait pas dans le liquide moins de $\frac{1}{8}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré; on verse $\frac{N}{10}$ bichromate et l'on complète le tirage comme d'habitude avec la solution ferreuse titrée.

3. Dosage indirect par distillation avec les acides chromique et chlorhydrique (BUNSEN).

Le principe de cette excellente méthode repose sur ce fait qu'en faisant bouillir du bichromate potassique avec de l'acide chlorhydrique concentré, du chlore est mis en liberté dans la proportion de 3 éq. pour 1 éq. d'acide chromique (Voir § 52, 2).

Si le mélange contient de l'acide arsénieux, mais non pas en excès, le chlore dégagé n'est plus dans la proportion susdite, mais en quantité diminuée de toute celle qui est nécessaire à la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique.



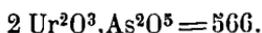
En conséquence, 4 éq. de chlore dégagés quand le bichromate et l'acide chlorhydrique sont seuls distillés représentent 1 éq. d'acide arsénieux. L'opération est faite dans l'appareil fig. 25 ou 26.

4. Par précipitation à l'état d'arséniate d'uranium (BÖDFER).

L'arsenic doit être à l'état d'acide arsénique, et le mode opératoire exactement celui du dosage de l'acide phosphorique, imaginé par NEUBAUER, PINCUS et moi-même (§ 69). La force de la liqueur uranique est déterminée par une solution d'arséniate de sodium ou de potassium pur, ou à l'aide d'une quantité pesée d'acide arsénieux pur que l'on convertit en acide arsénique en le faisant bouillir avec l'acide azotique. La méthode d'essai est la même que celle de l'acide phosphorique; la solution d'uranium employée au dosage de P^2O^5 suffit, et, si l'on connaît exactement sa force, un simple calcul indique la quantité à employer pour l'acide arsénique. Mais il est préférable de

la titrer avec un poids connu d'un composé arsenical, et se rappeler comme dans le cas de $P^{2}O^{5}$, que le titrage doit être effectué exactement dans les mêmes conditions relativement à la quantité du liquide, aux quantités d'acétate sodique et d'acide acétique, et à l'intensité de la coloration obtenue en mettant le liquide en expérience au contact du cyanoferrure (voyez § 69).

La composition du précipité d'arséniate uranique est :



La solution d'acide arsénique doit être exempte de tout composé métallique susceptible de donner une coloration avec l'indicateur. Les alcalis, les terres alcalines, le zinc sont sans importance; il est avantageux d'ajouter à peu près tout le volume requis de la solution d'uranium au liquide avant de le chauffer.

L'arsenic doit être séparé de toutes les bases qui donneraient des composés insolubles dans l'acide acétique faible.

Dans les cas d'empoisonnement, l'hydrogène arsénié dégagé de l'appareil de MARSH peut être condensé dans HAzO^{3} fumant, évaporé à siccité, l'acide arsénique est dissous dans l'eau (l'antimoine, s'il existe, est insoluble), puis titré avec soin avec l'uranium en présence de l'acide acétique libre et de l'acétate sodique comme il a été dit.

5. A l'état de trihydrure avec l'azotate d'argent.

HOUCHEAU (*Comptes rendus*, LXXV, 1823) utilise la réaction qui se passe entre l'arsenic ou l'antimoine (en combinaison avec l'hydrogène) et l'azotate d'argent, et l'applique spécialement au dosage de petites quantités de ces métaux dans les cas d'empoisonnement, etc.

Le gaz dégagé de l'appareil de MARSH et contenant l'arsenic, l'antimoine, ou tous les deux, en combinaison avec l'hydrogène, se rend dans une solution faible d'azotate d'argent; quand la précipitation est complète, on dose l'excès d'argent avec une solution titrée de chlorure de sodium.



Il faut naturellement que tout le métal soit converti en trihydrure et que le gaz soit entièrement dégagé de l'appareil, ce qui offre des difficultés. L'arsenic peut en général être isolé à l'état de sulfure soluble dans le carbonate d'ammoniaque; le soufre séparé par un faible excès d'azotate d'argent et l'argent par l'acide chlorhydrique. L'arsenic existe alors sous la forme

d'acide arsénieux que l'on titre avec l'iode et les bicarbonates alcalins.

BARYUM.

Ba = 136,8.

§ 44. Dans un grand nombre de cas le dosage du baryum est simplement l'inverse du dosage de l'acide sulfurique (§ 73), on a recours soit à une solution titrée d'acide sulfurique, soit à une solution d'un sulfate neutre, en excès connu, et l'on dose l'excès par un titrage direct.

Quand le baryum peut être isolé à l'état de carbonate, le dosage s'effectue comme au § 17.

Précipitation à l'état de chromate de baryum.

Dosage direct avec le bichromate potassique. — Une solution décimale de bichromate pour la précipitation diffère beaucoup de celle qui est employée dans les procédés d'oxydation. Dans le cas présent, on prépare cette solution en dissolvant 7^{gr}, 37 de bichromate potassique pur et l'on étend le volume du liquide à 1 litre.

Le composé barytique, qui peut contenir des alcalis, de la magnésie, de la strontiane et de la chaux, est dissous dans une assez grande quantité d'eau, on ajoute de l'ammoniaque exempte de carbonate, on chauffe à 60 ou 70° et l'on verse la solution titrée de bichromate, en agitant sans cesse, tant qu'il se produit un précipité jaune de bichromate de baryum, et jusqu'à ce que le liquide clair qui surnage ait une légère teinte jaune.

1 c.c. $\frac{N}{10}$ solution = 0^{gr},00684 Ba.

Titrage du précipité avec le permanganate. — Dans ce cas, le précipité de chromate barytique est bien lavé, introduit dans un matras et mélangé à un excès de sel double de fer; la quantité de fer oxydé par l'acide chromique est appréciée par un dosage avec le permanganate; la quantité de fer amenée à l'état ferrique \times le facteur 0,8187 = Ba.

BISMUTH.

Bi = 210.

§ 45. Le dosage volumétrique de ce métal ou de ses composés a été l'objet des études de PATTINSON MUIR. Deux de ses meilleures méthodes vont être décrites ici (1) : la précipitation du métal à l'état d'oxalate basique, avec titrage au permanganate (2); dosage à l'état de phosphate avec un excès d'une solution titrée de phosphate sodique et titrage de cet excès par l'acétate d'uranium.

1. Dosage à l'état d'oxalate.

L'oxalate normal de bismuth, produit par l'addition d'un excès d'acide oxalique à une solution azotique de ce métal,

possède la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3 \ 3 \ \text{C}^2\text{O}^4 + \text{aq}$. Ce précipité, séparé par filtration, et bouilli à trois ou quatre reprises avec de l'eau, se transforme en oxalate basique $\text{Bi}^2\text{O}^3 \ 2 \ \text{C}^2\text{O}^4 + \text{aq}$. La méthode de dosage est la suivante :

La solution du bismuth ne doit pas contenir d'acide chlorhydrique, parce que cet acide dissout aisément l'oxalate basique. Il faut aussi éviter un grand excès d'acide azotique. L'acide oxalique est ajouté en grand excès. Si le précipité a été bien mélangé au liquide par une vive agitation, et que le vase soit ensuite laissé en repos, le liquide qui le surnage pourra être filtré en un court espace de temps. Ce précipité mis à bouillir pendant 5 à 10 minutes avec 50 c.c. d'eau que l'on remplacera plusieurs fois sera transformé rapidement en sel basique. Dès que le liquide qui surnage n'a plus de réaction acide, la transformation est complète. Il est avantageux d'employer une solution de permanganate assez diluée pour qu'il faille employer au dosage au moins 50 c.c. ($\frac{x}{10}$ suffit). L'oxalate basique peut être dissous dans l'acide sulfurique au lieu d'acide chlorhydrique ; mais il se dissout mieux dans ce dernier acide ; si la liqueur ne renferme qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique, il n'y a guère à redouter qu'il se dégage du chlore pendant l'opération du dosage.

En appliquant ce procédé de dosage du bismuth à des solutions contenant d'autres métaux, il est nécessaire, si la liqueur contient des substances capables de réagir sur elle-même ou sur le permanganate, de séparer le bismuth des autres métaux. Cela s'effectue aisément en précipitant le bismuth avec une grande quantité d'eau chaude après avoir partiellement neutralisé la liqueur, et l'avoir additionnée d'une petite quantité de chlorure d'ammonium. Ce précipité sera redissous dans l'acide azotique, et cette dissolution sera maintenue en ébullition et additionnée une ou deux fois d'acide azotique afin de chasser tout l'acide chlorhydrique avant d'effectuer la précipitation à l'état d'oxalate. Le liquide ne doit retenir que la quantité d'acide azotique nécessaire à empêcher toute précipitation d'azotate basique avant l'addition de l'acide oxalique. 1 molécule d'acide oxalique correspond à 1 at. de bismuth, ou $126 = 210$.

2. Précipitation à l'état phosphate.

Les solutions nécessaires sont :

(a) Une solution titrée de phosphate sodique contenant $35,8^{\text{e}}$, par litre. 1 c.c. = $0,0071 \text{ P}^2\text{O}^5$.

(b) Une solution titrée d'acétate d'uranium, correspondant volume à volume à la précédente, quand le dosage a lieu avec une quantité à peu près égale d'acétate sodique et d'acide acétique libre. Le succès dépend beaucoup de l'identité des conditions (voyez § 69).

Le bismuth à doser sera dissous dans l'acide azotique ; la liqueur ne contiendra d'autres bases que les alcalis et les terres alcalines, aucun acide ne devra gêner le dosage de l'acide phosphorique par l'uranium (les acides non volatils, les acides organiques réducteurs, l'hydrogène sulfuré, l'acide iodhydrique, etc.). Comme on sépare aisément le bismuth des autres métaux, l'antimoine et l'étain exceptés, par l'addition d'une grande quantité d'eau et d'un peu de chlorure d'ammonium à ses dissolutions faiblement acides, la séparation du bismuth des métaux avec lesquels il est uni précédera son dosage. Le précipité du sel bismuthique est lavé, dissous dans l'acide azotique concentré, enfin la liqueur maintenue en ébullition reçoit à deux reprises de l'acide azotique pour en chasser les dernières traces d'acide chlorhydrique.

On ajoute à cette dissolution une quantité suffisante d'acétate sodique pour neutraliser l'acide azotique et le remplacer par de l'acide acétique libre. S'il se produit un précipité on ajoute une nouvelle quantité d'acétate sodique. Le liquide est porté à l'ébullition ; on verse un volume mesuré de solution de phosphate sodique ; on fait bouillir pendant quelques minutes ; on filtre à travers un filtre plissé, on lave le précipité à l'eau chaude, et l'on titre l'excès d'acide phosphorique dans le liquide filtré à l'aide de l'uranium. Si le liquide filtré a été recueilli dans un flacon gradué, et que l'on ait complété jusqu'au trait le contenu du flacon avec de l'eau, on peut obtenir avec la méthode uranique inverse des résultats d'une grande exactitude. Cette méthode convient surtout au dosage de grandes quantités de bismuth, parce que l'on est alors obligé d'employer une grande quantité d'acétate sodique, et il est bien connu que ce sel exerce un trouble marqué sur la réaction qui sert d'indicateur.

Si la solution de bismuth contient un grand excès d'acide azotique, il est préférable de la neutraliser partiellement avec du carbonate sodique avant d'ajouter l'acétate sodique et de titrer.

De plus longs détails sur ces deux méthodes sont contenus dans *Journal of the Chemical Society*, 1877 (p. 674) et 1878 (p. 70).

BROME.

§ 46. Cet élément ou ses composés non oxygénés sont dosés exactement comme le chlore avec la solution $\frac{N}{10}$ argent (§ 37) ou alcalimétriquement (§ 29), ou par le sulfocyanate (§ 39) ; mais ces méthodes sont rarement applicables, puisqu'elles ne sauraient être exactes qu'autant qu'il n'y a ni chlore ni aucun de ses composés.

En solution aqueuse ou à l'état gazeux, le brome peut être dosé par l'absorption avec une solution d'iodure de potassium, en beaucoup de cas par simple digestion, dans quelques autres

par distillation dans l'un des appareils figurés § 33, et le mode opératoire est exactement celui qui est décrit pour le chlore (§ 50). 1 éq. I = 4 éq. Br ou I trouvé $\times 0,63 = \text{Br}$.

On manque d'un bon procédé de dosage du brome en présence du chlore, dans les eaux de soude, de varech, etc. HEINE (*Journ. f. prakt. Chem.*, xxxvi, p. 184) se sert de la méthode colorimétrique dans laquelle le brome est mis en liberté avec du chlore libre, absorbé par l'éther, et la solution éthérée comparée à une solution éthérée de brome d'une force connue. FELLING dit qu'avec des soins ce procédé conduit à de très bons résultats. Il est naturellement nécessaire de savoir approximativement quelle est la quantité de brome que renferme la solution.

REIMANN (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, cxv, p. 140) adopte la méthode suivante, qui donne d'assez bons résultats, mais qui exige de l'habileté et de la pratique.

La solution neutre de brome est mise dans un vase fermé, avec un globule de chloroforme d'à peu près le volume d'une noisette. De l'eau de chlore d'une force connue est ajoutée doucement à l'aide d'une burette, à l'abri des rayons solaires; tout d'abord le brome est mis en liberté et communique au chloroforme une coloration orangée; puis une plus grande quantité de chlore, jusqu'à ce que la coloration jaune clair du chlorure de brome se manifeste ($\text{KBr} + 2 \text{Cl} = \text{KCl} + \text{BrCl}$).

On peut s'aider dans cette opération d'une solution faible de chromate potassique de la même coloration que celle du chlorure de brome dans le chloroforme, pour servir de type de comparaison.

La force de l'eau chlorée est déterminée par l'iodure de potassium et $\frac{N}{10}$ hyposulfite. 2 éq. Cl = 1 éq. Br.

Pour examiner des liqueurs mères contenant des substances organiques, il faut préalablement les évaporer à siccité en présence d'un alcali libre, chauffer le résidu au rouge et le traiter par l'eau; finalement on neutralise par l'acide chlorhydrique avant de procéder au titrage comme précédemment.

CADMIUM.

Cd = 111, 6.

§ 47. Ce métal peut être dosé, comme beaucoup d'autres, en le précipitant à l'état de sulfure, décomposant le sulfure par un sel ferrique, le fer ramené à l'état ferreux est dans la même proportion que le sulfure.

FOLLENIUS a trouvé que si le précipité de sulfure de cadmium

est dans un liquide acide, il peut être souillé par des sels de cadmium autres que le sulfure dans une petite proportion. Cette séparation du cadmium à l'état de sulfure s'obtient le mieux en faisant passer H^2S dans le liquide chaud contenant le cadmium, et qui a reçu 10 pour 100 de son volume d'acide sulfurique concentré. Le métal n'est complètement séparé par H^2S de ses dissolutions chlorhydriques qu'autant qu'il n'y a pas plus de 5 pour 100 d'acide de densité 1,11 dans le liquide chaud, ou 14 pour 100 dans le liquide froid.

Le perchlorure de fer est préférable pour décomposer le sulfure de cadmium, et le titrage est effectué comme celui du zinc (§ 78, 2).

On peut aussi doser le cadmium, existant à l'état de sulfate ou d'azotate, en le précipitant à l'état d'oxalate, et titrant le précipité lavé avec le permanganate. Les détails sont décrits au dosage du zinc à l'état d'oxalate (§ 78).

CALCIUM.

$$Ca = 40.$$

1 c.c. $\frac{N}{10}$ permanganate	= 0 ^{gr} ,0028 CaO
« «	= 0 ^{gr} ,0050 CaCO ³
« «	= 0 ^{gr} ,0086 CaSO ⁴ + 2 H ² O
« acide oxalique normal	= 0 ^{gr} ,0280 CaO

$$\text{Acide oxalique} \times 0,444 = \text{CaO}$$

$$\text{Double sel de fer} \times 0,07143 = \text{CaO}$$

§ 48. Le dosage alcalimétrique de la chaux a déjà été donné au § 47, mais cette méthode n'est pas générale, à moins que l'oxalate calcaire, forme sous laquelle le calcium est généralement séparé des autres bases, ne soit converti en carbonate ou en chaux caustique à la température rouge et qu'il ne soit dosé avec l'acide azotique normal et l'alcali normal. Cette méthode et celle d'HEMPEL sont aussi exactes dans leurs résultats que la méthode des pesées; elles conviennent surtout quand on a une longue série de dosages à pratiquer.

Dosage avec le permanganate.

La facilité avec laquelle la chaux est séparée à l'état d'oxalate rend cette méthode commode, aussi l'applique-t-on avec succès dans un grand nombre de circonstances. Il n'est pas nécessaire d'indiquer ici le détail opératoire de la précipitation; mais il est bon de dire que la précipitation doit avoir lieu dans une liqueur ammoniacale ou légèrement acidulée par l'acide

acétique; et qu'il est absolument nécessaire de débarrasser le précipité de tout l'excès d'oxalate d'ammoniaque en le lavant à l'eau chaude avant le titrage.

Quand le précipité est convenablement purifié, on perce le filtre et à l'aide de lavages on fait passer le contenu du filtre par l'entonnoir dans le flacon; puis on soumet le filtre à l'action de petites quantités d'acide chlorhydrique dilué et chaud, enfin à de nouveaux lavages. Tous ces liquides sont recueillis dans le flacon; on peut en toute sécurité se servir de l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre l'oxalate, car on n'a point à craindre, comme avec le fer, de mettre du chlore en liberté (FLEISCHER, *Titriméthode*, p. 76).

Le précipité complètement dissous, on étend la liqueur avec de l'eau, on l'acidifie avec de l'acide sulfurique, on chauffe vers 70 — 80°, et l'on verse peu à peu la solution titrée de permanganate, en agitant constamment le mélange, jusqu'à ce qu'une légère teinte rosée permanente se manifeste, comme s'il s'agissait de titrer la solution de permanganate avec l'acide oxalique (§ 31, 2 e).

Toutes les fois que l'on peut obtenir un précipité d'oxalate pur, par exemple avec les eaux minérales, les engrais, etc., on arrive à des résultats très exacts, tout à fait conformes à ceux de la méthode gravimétrique. Les preuves nombreuses en ont été données par FRESSENIUS, MOHR, HEMPEL et par d'autres.

TUCKER (*Iron*, Nov. 16, 1878) a donné les résultats de quelques expériences qu'il a exécutées sur des mélanges de chaux avec des quantités anormales de fer, magnésie, alumine, etc., et même dans ces cas les nombres obtenus ne se sont pas écartés de plus de 2 à 3 pour cent du nombre exact. Quand il y a une énorme proportion de ces substances, il est préférable de soumettre l'oxalate à une seconde précipitation, afin de le débarrasser des impuretés avant le titrage.

TUCKER recommande cette méthode pour doser rapidement la chaux dans les laitiers de haut fourneau, etc.; il les dissout dans l'eau régale, sans filtrer. il précipite avec l'oxalate d'ammoniaque, il filtre, lave le précipité, et le titre comme à l'ordinaire. Si le laitier contient beaucoup de manganèse et de fer il faut d'abord le traiter par le brome, etc.

Titrage indirect. — Le dosage de la chaux des sels calcaires solubles dans l'eau et à peu près purs peut être effectué avec le permanganate par l'addition d'une solution mesurée et en excès d'acide oxalique normal, on ajoute de l'ammoniaque en excès, on chauffe jusqu'à l'ébullition, pour que le précipité se sépare rapidement. On laisse refroidir le mélange, on l'étend à un

volume déterminé, on filtre sur un filtre sec, et l'on titre une partie du liquide avec le permanganate après l'avoir acidulé avec l'acide sulfurique comme à l'ordinaire. Un grand nombre de sels de calcium peuvent être convertis en oxalate par un traitement plus ou moins long par l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammoniaque, parmi lesquels je cite le sulfate, le phosphate, le tartrate, le citrate, etc.

CÉRIUM.

$$\text{Ce} = 141,2.$$

§ 49. La plus exacte méthode de dosage de ce métal est sa précipitation à l'état d'oxalate céreux; on dessèche le précipité, on le porte au rouge vif dans un creuset ouvert, pour le convertir en oxyde cérique.

STOLBA (*Z. a C.*, XIX, p. 194) a constaté que l'oxalate humide pouvait être dosé exactement comme l'oxalate calcique par le permanganate et avec une grande précision. Il n'est donné ni exemples, ni détails.

CHLORE.

$$\text{Cl} = 35,37.$$

1 c.c. $\frac{N}{10}$ de solution d'argent = 0^{sr},003537 de chlore.
 « « = 0^{sr},005837 de chlorure de sodium.

§ 50. La puissante affinité qui existe entre le chlore et l'argent en solution, et la facile précipitation du chlorure qui en résulte ont conduit GAY-LUSSAC à la découverte du dosage volumétrique de l'argent par voie humide. Les détails de ce procédé sont plus particulièrement décrits dans l'article consacré à l'essai de l'argent (§ 70); le dosage du chlore est exactement l'inverse de celui de l'argent, il exige les mêmes précautions et jusqu'à un certain point les mêmes instruments.

Les solutions sont systématiques, et, pour l'exactitude et la dilution convenable, de forces décinormales, comme celles du § 37. Dans beaucoup de cas, il est convenable d'avoir à sa disposition des solutions centinormales, que l'on prépare en diluant au volume d'un litre 100 c.c. de solution décinormale.

1. Précipitation avec $\frac{N}{10}$ argent.

Les solutions très diluées de chlorures, comme les eaux potables, ne sont pas aisément titrées directement par précipitation, à moins qu'elles n'aient été considérablement concentrées préalablement par l'évaporation, en raison de ce fait, que bien qu'une quantité notable de chlorure se soit formée, on ne parvient pas à le recueillir et à

obtenir un liquide surnageant suffisamment limpide pour voir si l'addition d'une nouvelle quantité de solution d'argent produit encore un précipité. On obtient les meilleurs résultats quand le mélange contient du chlore en quantité correspondante à $1\frac{1}{2}$ à 2 grammes de sel par 100 c.c. Si la quantité est fort inférieure à celle-là, la difficulté d'obtenir un précipité bien séparé peut être tournée par l'addition d'une certaine quantité de chlorure d'argent récemment préparé, obtenu en mélangeant des volumes égaux de $\frac{N}{10}$ de solution de sel et d'argent, agitant vigoureusement, décantant le liquide clair et ajoutant le chlorure au mélange au moment du titrage. Le vase qui convient le mieux à cette opération est un flacon en verre blanc bien bouché, contenant 100 à 150 c.c., que l'on engage dans un étui de papier, pour empêcher l'effet de la lumière vive pendant l'analyse. Supposons, par exemple, qu'il faille titrer une solution neutre de chlorure de potassium, on en verse 20 ou 30 c.c. dans le flacon, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique concentré (le mélange à précipiter doit toujours contenir de l'acide azotique libre) et l'on fait écouler de la burette un nombre rond de c.c. de la solution d'argent. Le flacon est placé dans l'étui ou enveloppé d'une étoffe opaque et vigoureusement agité pendant une demi-minute, puis débouché, et doucement frappé sur une table ou sur un livre, de façon à entraîner au fond du flacon le chlorure qui souvent surnage à la surface du liquide. Un rapide éclaircissement du liquide est l'indice d'un excès d'argent. Quand on approche du point où l'équilibre est établi, on éprouve une plus grande difficulté à obtenir par l'agitation un liquide clair, mais avec un peu de pratique l'œil devient habile à distinguer le plus faible précipité.

Si dans un essai on a dépassé l'équilibre, il suffit d'ajouter au liquide en titrage un volume défini de $\frac{N}{10}$ solution de sel, et d'achever le titrage dans le même liquide; on déduit naturellement autant de c.c. de solution d'argent que l'on avait ajouté de c.c. de solution de sel.

De plus amples détails seront donnés au § 70.

2. Précipitation par $\frac{N}{10}$ argent dans des solutions neutres avec le chromate servant d'indicateur (voir § 37, 26).

3. Titrage avec $\frac{N}{10}$ sulfocyanate.

Cette méthode exige un peu de pratique pour donner des résultats exacts, parce que le chlorure d'argent décompose lentement le sulfocyanate d'argent.

Quand on sait à peu près quelle est la quantité de chlore, on dissout la matière dans 300 c.c. d'eau; on ajoute 5 c.c. d'indicateur ferrique (§ 39, 3), 10 c.c. d'acide azotique (§ 39, 4), puis on fait écouler $\frac{N}{10}$ argent d'une burette jusqu'à un excès modéré en agitant

constamment le mélange. Cela fait, le matras est porté sous la burette de sulfocyanate, que l'on fait couler jusqu'à ce que la liqueur ait une teinte brune légère, permanente; on agite le liquide pendant toute la durée de cette opération. Le mélange immédiat des solutions est nécessaire pour empêcher l'action dissolvante d'une solution concentrée de sulfocyanate.

Quand on ignore absolument la quantité de chlore, on procède comme il suit :

On dilue la solution et l'on ajoute l'indicateur comme précédemment; mais pendant que l'on fait couler la solution d'argent, on ajoute à l'aide d'une burette remplie de sulfocyanate quelques gouttes de ce liquide de temps en temps. Tant qu'il y a du chlore à précipiter, la coloration rouge foncé disparaît lentement, graduellement; mais dès que la coloration produite par une nouvelle goutte disparaît par une seule agitation et que le liquide a un aspect blanc laiteux, l'argent est en excès. Le titrage est alors complété comme précédemment. Le volume du sulfocyanate employé, γ compris la quantité nécessaire pendant l'addition de l'argent, déduction faite de $\frac{N}{10}$ argent, fait connaître le volume de cette dernière solution pour précipiter le chlore.

4. Distillation et titrage subséquent avec l'hyposulfite.

Quand le chlore doit être dégagé directement sous la forme

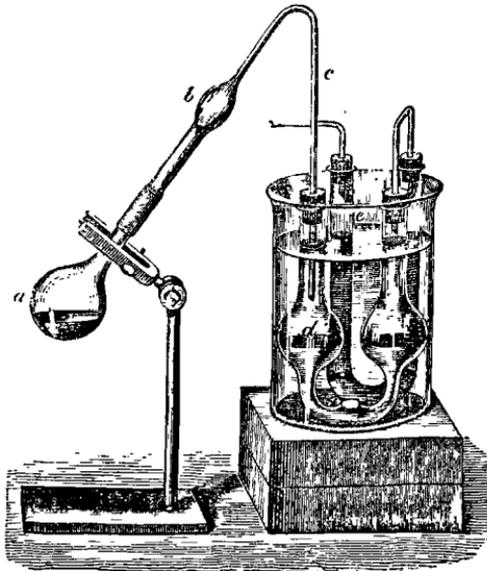


Fig. 29.

gazeuse ou comme le représentant d'un autre corps (voir § 35 a)

on se sert de l'admirable appareil d'absorption représenté (fig. 29). Le petit matras *a* est le vase distillatoire, il est relié aux tubes à boules par des tubes de caoutchouc; les bouchons des tubes sont également de caoutchouc débarrassé de soufre par une ébullition dans une solution alcaline faible. Un fragment de magnésite est ajouté avec avantage au liquide du matras de distillation; sous tous autres rapports on opère comme il est dit au § 33 a.

Cet appareil convient également à l'absorption de l'ammoniaque et des autres gaz, il se recommande surtout parce qu'il occasionne rarement un rejet du liquide.

GAZ CHLORE ET COMPOSÉS SERVANT AU BLANCHIMENT.

1 c.c. $\frac{N}{10}$ solution arsénieuse ou d'hyposulfite = 0^{sr},003337 Cl. 1 litre de chlore à 0°C., et 0^m,760 de pression pèse 3^{sr},17.

§ 50 a. L'eau de chlore peut être titrée avec l'hyposulfite; à une quantité mesurée d'eau chlorée on ajoute une solution d'iodeure de potassium, et l'on verse l'hyposulfite avec une burette jusqu'à ce que la couleur de l'iode libre ait disparu; ou bien on a recours à un agent réducteur, puis à de l'amidon, et l'on titre comme résidu avec $\frac{N}{10}$ iode. Quand on se sert d'acide arsénieux pour le titrage, l'eau de chlore est versée dans une solution de carbonate sodique, on ajoute un excès d'arsenic, puis l'amidon, enfin $\frac{N}{10}$ iode jusqu'à ce que la coloration bleue apparaisse; on peut aussi se servir du papier d'amidon ioduré (§ 36).

Poudre de blanchiment.

Le plus important des composés de l'acide hypochloreux est appelé *chlorure de chaux*, on en emploie de très grandes quantités au blanchiment. Le dosage du chlore qu'il renferme ne présente aucune difficulté quand on se sert d'acide arsénieux.

La poudre de blanchiment du commerce est un mélange en proportions variables d'hypochlorite de calcium (le véritable agent du blanchiment), de chlorure de calcium, et d'hydrate de chaux; dans quelques cas le produit renferme des quantités considérables de chlorate provenant d'une fabrication défectueuse. Dans ces cas, la méthode d'analyse de BUNSEN donne des résultats inexacts, le chlorate étant compté comme agent de blanchiment, bien qu'il n'en ait aucunement la qualité. On apprécie et l'on paie généralement ce produit en Angleterre d'après la teneur de chlore exprimée en centièmes. En France,

on le paie d'après les degrés calculés d'après le volume du gaz chlore : 100° de France = 31,78 pour cent d'Angleterre.

1. Titration par la solution arsénieuse.

La première chose à faire pour doser la valeur d'un échantillon de poudre de blanchiment est de le dissoudre, ce que l'on pratique au mieux de la façon suivante :

L'échantillon est exactement et rapidement mélangé, on en pèse 10 grammes que l'on triture dans un mortier avec un peu d'eau jusqu'à ce que le mélange ait la consistance d'une crème bien homogène, que l'on délaie avec le pilon dans une plus grande quantité d'eau, on laisse reposer pendant quelque temps et l'on verse le liquide dans un flacon d'un litre. La partie non dissoute est de nouveau triturée avec de l'eau, décantée ; on renouvelle ce traitement à plusieurs reprises, jusqu'à ce que tout le chlorure ait été introduit, sans perte, dans le flacon, et que le mortier soit bien rincé. Alors on remplit le flacon avec de l'eau jusqu'au trait un litre, on agite bien, et l'on enlève avec une pipette 100 c.c. de ce liquide laiteux que l'on vide dans un verre à essai. On y fait tomber d'une burette de la solution $\frac{N}{10}$ arsénieuse jusqu'à ce qu'une goutte du mélange prise avec une tige de verre et mise au contact du papier d'amidon (§ 36) ne donne plus de tache bleue.

On peut se dispenser du papier amidonné en versant un excès de la solution arsénieuse, puis l'eau amidonnée, et titrant comme résidu avec $\frac{N}{10}$ iode jusqu'à ce que la coloration bleue apparaisse. Le nombre de c.c. d'arsenic \times le facteur 0,003537 donne la quantité de chlore pour cent.

Exemple : 100 c.c. de chlorure de chaux liquide préparé comme il vient d'être dit sont versés dans un verre à essai, on a ajouté 86 c.c. de solution arsénieuse, puis de l'eau amidonnée, et 1,5 c.c. de $\frac{N}{10}$ iode pour produire la coloration bleue = 84,5 c.c. de solution arsénieuse, lesquels \times 0,003537 donnent 0,2999 ; et comme 1 gramme de l'échantillon est représenté par 100 c.c. de liquide, l'échantillon contient 29,99 p. 100 de chlore.

100 autres c.c. ont été soigneusement titrés avec la solution arsénieuse et à l'aide du papier d'amidon. 81,5 c.c. ont été nécessaires, qui correspondent à 29,99 p. 100. Quelques opérateurs recommandent de laisser au repos le mélange de chlorure de chaux et d'eau jusqu'à ce qu'il soit devenu limpide, et de ne se servir que du liquide limpide pour le titrage ; mais on obtient constamment des résultats plus bas qu'en opérant sur le mélange laiteux.

Si l'on pèse 3^{sr},53 d'un échantillon, qu'on le dilue à un litre, et que l'on prenne 100 c.c. pour le titrage, le nombre de c.c. de la solution arsénieuse exprime en centièmes directement la quantité de chlore.

On peut adopter une méthode plus rapide quand on a une série d'échantillons à essayer, par exemple : — 4^{sr},93 d'acide arsénieux pur et finement pulvérisé sont dissous à l'aide d'une douce chaleur dans environ 13 c.c. de glycérine, puis dilués au volume d'un litre par addition d'eau; on mesure 23 c.c. de ce liquide, auquel on ajoute 1 c.c. de solution d'indigo. La solution trouble de la poudre de blanchiment est versée dans une burette appropriée, et avant que le dépôt ait eu le temps de s'effectuer, on la fait couler dans la solution arsénieuse, en agitant sans cesse, jus qu'à ce que la coloration soit exactement disparue; le pourcentage du chlore est indiqué par un simple calcul.

2. Méthode de Bunsen.

10 ou 20 c.c. de solution de chlorure de chaux, préparée comme précédemment, sont mesurés dans un verre à essai, on ajoute un excès de solution d'iodure de potassium; le mélange est un peu dilué, puis acidifié avec de l'acide chlorhydrique, enfin l'iode mis en liberté est titré avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite et l'amidon : 1 éq. d'iode représente 1 éq. de chlore.

C'est là une méthode très rapide de dosage du chlore, mais en présence du chlorate calcique, le chlore que ce sel renferme compte comme s'il existait à l'état d'hypochlorite; mais comme le chlorate n'a aucune valeur dans le blanchiment, il est toujours préférable d'analyser la poudre de blanchiment à l'aide de la solution arsénieuse. La quantité de chlorate peut toujours être fixée par la différence des résultats entre les deux méthodes.

CHLORATES, IODATES ET BROMATES.

Anhydride chlorique $Cl^2O^5 = 150,74$. Anhydrique iodique, $I^2O^5 = 333$. Anhydride bromique $Br^2O^5 = 239,5$.

§ 51. Les composés des anhydrides chlorique, iodique, bromique peuvent être dosés par distillation avec un excès d'acide chlorhydrique; avec les chlorates, il faut un grand excès d'acide.

Dans tous les cas 1 éq. d'anhydride considéré comme acide monobasique, ou ses composés, met en liberté 6 éq. de chlore et par conséquent 6 éq. d'iode sont décomposés dans le matras à digestion. Si l'on distille, les acides iodique et bromique ne mettent que 4 éq. d'iode en liberté, parce que les chlorures

iodoux et bromeux restent dans la cornue. Dans ces deux cas, la digestion est préférable à la distillation.

Exemple : 0^{sr},2043 de chlorate potassique pur, correspondant à un sixième de $\frac{1}{10000}$ d'équivalent, ont été décomposés par digestion avec l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique concentré dans un flacon représenté par la figure 27. La réaction terminée, et le flacon refroidi, on a enlevé le bouchon, et le contenu a été versé dans un verre à essai, de l'amidon a été ajouté, et 103 c.c. $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite ont été versés à l'aide d'une burette; puis 28,2 c.c. de solution d'iode pour ramener la coloration bleue; cette dernière solution égale donc 2,32 c.c.; $\frac{N}{10}$ iode, lesquels déduits de 103 c.c. d'hyposulfite donnent 100,68 c.c. en multipliant ce nombre par le facteur 0,002043 on a 0^{sr},2056 au lieu de 0^{sr},2043.

CHROME.

Cr = 52,4.

Fer métallique	×	0,3123	=	Chrome métallique.
«	×	0,5981	=	Acide chromique.
«	×	0,8784	=	Bichromate potassique.
«	×	1,926	=	Chromate de plomb.
Double sel de fer	×	0,0446	=	Chrome métallique.
«	×	0,0854	=	Acide chromique.
«	×	0,1255	=	Bichromate potassique.
«	×	0,275	=	Chromate de plomb.
1 c.c. $\frac{N}{10}$ solution	=	0 ^{sr} ,003349	Cr ³	
« « «	=	0 ^{sr} ,00492	K ² Cr ² O ⁷	

1. Réduction par le fer.

§ 52. Le dosage des chromates est très simple et rendu très exact par l'emploi du sulfate ferreux; c'est l'inverse du procédé de PENNY pour le dosage du fer (voir § 34).

Le meilleur mode opératoire est le suivant :

Un très petit verre à saturation ou autre vase approprié est partiellement ou complètement rempli, suivant le besoin, avec du sulfate double de fer et d'ammoniaque bien sec et granulé; on le pèse et on note le poids. Le composé du chrome est dissous, et la liqueur n'est pas trop diluée, on l'acidule avec de l'acide sulfurique, et l'on ajoute du sel de fer de temps en temps avec une cuillère bien sèche en évitant d'en répandre aucune parcelle jusqu'à ce que le mélange devienne vert et que le fer soit en excès, ce que l'on reconnaît mieux encore en portant une gouttelette du mélange au contact d'une goutte de cyanoferride ou prussiate rouge sur une assiette blanche; si la coloration bleue se manifeste aux points de contact, c'est qu'il y a un excès de fer. Il est nécessaire de doser en excès, ce que l'on

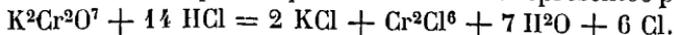
fait le plus convenablement avec $\frac{N}{10}$ bichromate ajouté jusqu'à ce que la couleur bleue produite au contact du cyanoferride disparaisse. On pèse de nouveau le vase contenant le sel de fer et l'on note la perte de poids qu'il a subie; la quantité de ce sel représentée par $\frac{N}{10}$ bichromate déduite de ce poids et le reste est multiplié par le facteur requis par la substance examinée. Une solution titrée de sel de fer peut être substituée au sel sec.

Exemple : 0^{sr},5 de bichromate potassique pur ont été pesés pour une analyse, et à la solution acide de ce sel on a ajouté 4^{sr},15 de sel double de fer. 3,3 c.c. de $\frac{N}{10}$ bichromate ont été nécessaires pour oxyder l'excès de sel de fer; on a trouvé que 0^{sr},7 de ce sel = 17,85 c.c. de solution de bichromate, par conséquent 3,3 c.c. de ce dernier sel correspondent à 0^{sr},12985 de sel de fer; ce nombre déduit du poids primitivement employé laisse 4^{sr},02015, lesquels \times le facteur 0,1255 donnent 0^{sr},504 au lieu de 0^{sr},5.

Pour doser le chromate de plomb par ce moyen, il est préférable d'effectuer le mélange du chromate et du sel de fer dans un mortier, de les réduire en poudre, d'ajouter de l'acide chlorhydrique, de mélanger le tout, de diluer le mélange avec de l'eau et de titrer comme précédemment. Si l'on n'a pas de double sel pur sous la main, une solution de fil de fer dans l'acide sulfurique récemment préparée et d'une force déterminée en tiendra parfaitement lieu.

2. Dosage des chromates par distillation avec l'acide chlorhydrique (BUNSEN, résultats très exacts).

Si l'on fait bouillir les chromates avec un excès d'acide chlorhydrique concentré dans l'appareil distillatoire de FRESNIUS, BUNSEN ou MOUR (fig. 25 ou 26), chaque 1 éq. d'acide chromique met en liberté 3 équivalents de chlore. Par exemple, avec le bichromate potassique la réaction est représentée par :



Si le chlore libre est recueilli dans une solution d'iodure potassique, 3 équivalents d'iode deviennent libres, et l'on peut les doser avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite, comme au § 35. Les 3 équivalents d'iode ainsi obtenus = 379,5 et représentent 1 équivalent d'acide chromique = 100,40. La même décomposition s'obtient par simple digestion, comme il est dit au § 35 a.

3. Minerai de fer chromé.

Cette matière a une grande importance commerciale, car elle est la source du bichromate potassique. La qualité de ce minerai est très variable, quelques échantillons sont très riches et

d'autres très pauvres en chrome. Dans tous les cas, il faut réduire l'échantillon en une poudre très fine. On en réduit un gramme environ en poudre assez fine dans un mortier d'acier, puis on termine la pulvérisation par petites quantités dans un mortier d'agate.

CHRISTOMANOS recommande de chauffer au rouge pendant un court temps sur du platine la poudre grossière avant de la pulvériser au mortier d'agate ; on passe au tamis pour n'utiliser que la poudre la plus fine et on porphyrise de nouveau les parcelles encore trop grossières.

Avant de procéder à l'analyse de cette poudre, on la chauffe encore au rouge et l'on n'opère que sur un échantillon bien sec.

(a) *Procédé O' Neill.* — Le minerai en poudre très fine est fondu avec dix fois son poids de bisulfate potassique pendant vingt minutes, en évitant toute projection au dehors du creuset de platine ; quand la fusion est complète, la masse fondue est étalée sur les parois du creuset, afin d'empêcher la formation d'un bloc solide, et le creuset est abandonné au refroidissement. Puis la matière est traitée dans un creuset de porcelaine par l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle soit entièrement dissoute (il ne doit pas rester de résidu noir, autrement le minerai n'aurait pas été complètement décomposé) ; on ajoute du carbonate sodique en quantité suffisante pour rendre la liqueur alcaline ; on recueille le tout sur un filtre, qu'on lave avec soin et que l'on dessèche. Le filtre étant parfaitement sec, on détache autant que possible le précipité du filtre et on brûle le filtre séparément. — Les cendres du filtre et le précipité sont mélangés à douze fois environ le poids du minerai primitif d'un mélange de deux parties de chlorate potassique et de trois parties de carbonate sodique, le tout est maintenu en fusion pendant vingt minutes dans un creuset de platine ; la masse qui résulte de ce traitement est traitée par l'eau bouillante, filtrée et le liquide filtré traité par l'acide chromique comme au § 52,1.

L'oxyde de fer restant sur le filtre est titré, si on le demande, par l'une des méthodes des § 59 et 60.

(b) *Procédé Britton.* — Réduire le minerai dans le plus grand état de division possible dans un mortier d'agate. On en pèse 0^{gr},5 et l'on ajoute 4 grammes de flux, préalablement préparé, et composé d'une partie de chlorate potassique et trois parties de chaux sodée ; on triture exactement le tout dans un mortier de porcelaine, on chauffe ce mélange au rouge vif dans un creuset de platine couvert pendant une heure et demie et même davantage. Vingt minutes suffisent au chalumeau à gaz. La masse ne doit pas fondre, mais quand elle est refroidie elle se détache du creuset renversé par

quelques chocs, laissant l'intérieur du creuset net et brillant. On triture de nouveau la matière dans un creuset et l'on met la poudre dans un verre à essai de 120 grammes, on ajoute 20 c.c. d'eau chaude et l'on fait bouillir pendant 2 ou 3 minutes; après le refroidissement on ajoute 15 c.c. d'acide chlorhydrique, on agite avec une baguette de verre pendant quelques minutes jusqu'à ce que la matière solide, à l'exception d'une petite quantité de silice gélatineuse et floconneuse, soit dissoute. Le fer et le chrome ont alors tous deux le plus haut degré d'oxydation — Fe^2O^3 et Cr^2O^3 . On verse le liquide dans une capsule de porcelaine blanche d'environ 600 grammes de capacité et l'on dilue avec les liquides provenant du lavage du verre à essai jusqu'à environ 90 grammes. Immédiatement après on ajoute 1 gramme de fer métallique d'une pureté connue, ou une quantité équivalente de double sel de fer, d'abord dissous dans l'acide sulfurique dilué, et consécutivement dilué avec de l'eau froide jusqu'au volume de 150 grammes environ, de manière à porter le volume du liquide de la capsule à environ 240 grammes, puis on titre avec $\frac{N}{10}$ permanganate la quantité d'oxyde ferreux restante. La différence entre la quantité de fer trouvée et celle du fer pesé représente la quantité de fer passée à l'état de sesquioxyde sous l'influence de l'acide chromique. Chaque partie de fer oxydé représente 0,320 de chrome métallique ou 0,4663 de sesquioxyde de Cr^2O^3 , état ordinaire du chrome dans le minerai.

S'il ne s'agit que de déterminer la quantité de fer du minerai, le procédé est beaucoup plus court. Après avoir chauffé au rouge le minerai et le flux et avoir réduit le mélange en poudre, comme précédemment, on le dissout en ajoutant d'abord 10 c.c. d'eau chaude en s'aidant d'une douce chaleur, puis 15 c.c. d'acide chlorhydrique, et l'on maintient l'ébullition commençante jusqu'à ce que la décomposition soit complète; on laisse refroidir en plongeant le tube dans un bain d'eau froide, on ajoute un morceau de zinc métallique d'un poids suffisant pour ramener le fer à l'état de protoxyde et le chrome à celui de sesquioxyde et l'on chauffe tant qu'il se dégage des petites bulles d'hydrogène et jusqu'à ce que le zinc soit complètement dissous. Cela fait, on remplit à peu près le tube avec de l'eau froide acidulée d' $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique, on verse son contenu dans la capsule de porcelaine, on ajoute de l'eau froide pour porter le volume à environ 240 grammes et l'on complète l'opération avec la solution normale de permanganate. Mes expériences m'ont démontré que le bichromate est préférable au permanganate pour ce dosage.

(c) *Procédé Sell.* — Cette méthode décrite dans le *Journal of the chemical Society* (1879, p. 292) consiste d'abord à fondre le minerai réduit en poudre fine avec un mélange de bisulfate sodique et de fluorure dans la proportion de 1 mol. de bisulfate

et 2 mol. de fluorure, et à titrer consécutivement l'acide chromique avec l'hyposulfite normal et l'iode de la façon suivante :

On met de 4 à 5 décigrammes de minerai sur dix fois environ ce poids du mélange précédent dans un grand creuset de platine, et l'on chauffe au rouge pendant quinze minutes; on ajoute un poids égal de bisulfate sodique et l'on mélange bien le tout par fusion en agitant avec un fil de platine; enfin on ajoute encore une pareille quantité de bisulfate en opérant de la même manière. Quand la décomposition est complète, on fait bouillir la masse avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique et l'on étend la solution à un volume défini en rapport avec le poids de la prise d'essai.

Pour assurer l'oxydation de tout le chrome et du fer avant le titrage, on chauffe jusqu'à l'ébullition une portion ou toute la solution et l'on verse le permanganate jusqu'à ce que la coloration rouge soit permanente. Puis on ajoute un léger excès de carbonate sodique, et assez d'alcool pour détruire l'excès de permanganate; on reçoit sur un filtre le précipité de manganèse, et l'on titre la solution limpide avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite et l'iode à la manière ordinaire.

L'auteur affirme que l'analyse d'un minerai par cette méthode peut être effectuée en une heure et demie.

Pour la fusion préliminaire et la fusion du minerai de fer, DITTMAR recommande un mélange de deux parties de verre de borax, d'une partie et demie de carbonate potassique et d'une partie et demie de carbonate sodique. Le tout est fondu dans un creuset de platine jusqu'à cessation d'effervescence, puis versé dans une grande capsule de platine, ou refroidi sur une plaque de fer bien propre, enfin brisé et conservé pour l'usage.

On emploie dix parties de ce mélange pour une partie de chrome, on opère la fusion dans un creuset de platine, maintenu fermé pendant les cinq premières minutes, puis ouvert pendant quarante minutes environ, en agitant fréquemment avec un fil de platine, et se servant d'une puissante flamme de BUNSEN.

Le chalumeau à gaz abrège considérablement la durée de l'opération.

COBALT.

Co = 59.

1. Dosage par l'oxyde mercurique et le permanganate (WINKLER).

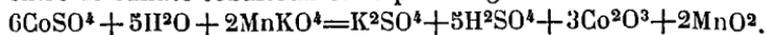
§ 53. Si dans une solution aqueuse de chlorure ou de sulfate cobalteux on ajoute de l'oxyde mercurique humide et en poudre très fine, on n'observe pas de décomposition, mais si l'on ajoute du permanganate au mélange, il se dépose de l'oxyde

cobaltique et de l'oxyde manganique. Il est peu probable que l'on puisse donner une formule bien définie de la réaction, et pratiquement l'effet réel du permanganate est mieux fixé par une solution de cobalt d'une force connue, par exemple par une solution de cobalt métallique à l'état de chlorure ou de sulfate neutre cobalteux.

Pratique de l'analyse : La solution ne contenant pas un excès d'acide est introduite dans un matras, diluée à 200 c.c. et additionnée d'oxyde mercurique encore humide, récemment précipité de l'azotate ou du bichlorure par un alcali et bien lavé. On ajoute alors à la liqueur froide le permanganate, à l'aide d'une burette, lentement et en agitant sans cesse le mélange, jusqu'à ce que la coloration rose apparaisse dans le liquide clair avant tout précipité brun volumineux.

Au commencement de l'opération le mélange est un peu trouble, mais quand la quantité de permanganate devient plus considérable, le précipité se sépare plus aisément et à la fin il est très facile à distinguer. On a atteint le but final quand la coloration rose persiste pendant une ou deux minutes; on n'a pas à tenir compte d'une décoloration qui se produit plus tard.

On peut formuler comme il suit la réaction qui se passe entre le sulfate cobalteux et le permanganate :



Mais comme cette décomposition n'a pas lieu exactement de la même manière dans tous les mélanges possibles, il n'y a pas lieu d'accepter des nombres systématiquement calculés d'après les solutions normales.

Les solutions qui renferment du manganèse, du phosphore, de l'arsenic, du chlore actif ou des composés oxygénés, ou des matières organiques, ne peuvent figurer dans ce dosage; une quantité modérée de nickel n'a pas d'importance.

Le cobalt et le nickel peuvent être séparés à l'état de sesquioxides du zinc, du fer, du chrome, du cadmium, de l'étain, de l'aluminium, et des alcalis et des terres par l'hypochlorite de sodium ou l'eau bromée en présence d'une grande quantité de soude caustique. Il faut faire bouillir le mélange jusqu'à ce que le précipité devienne granuleux, de couleur brun foncé ou noir.

Bouilli avec de l'ammoniaque faible, ce précipité retient tout le cobalt Co_2O_3 avec un peu de NiO . On peut alors doser le cobalt par une addition de solution titrée ferreuse et le permanganate. Dans une portion à part de la solution, les deux oxydes sont précipités comme précédemment et sans traite-

ment par l'ammoniaque à chaud; tous deux sont titrés avec la solution ferreuse et le permanganate. Le nickel se trouve alors dosé par différence (FLEISCHER).

CUIVRE.

$$\text{Cu} = 63.$$

Facteur pour convertir en cuivre la quantité de fer représentée par le permanganate, le bichromate ou l'hyposulfite.

$$1 \text{ c.c. } \frac{N}{10} \text{ solution} = 0^{\text{sr}},0063 \text{ cuivre}$$

$$\text{Fer} \times 1,125 = \text{cuivre}$$

$$\text{Double sel de fer} \times 0,1607 = \text{cuivre.}$$

§ 54. On a proposé un si grand nombre de méthodes volumétriques pour le dosage du cuivre que les analystes sont embarrassés de leur nombre et ne savent pas toujours celle qu'il convient d'employer.

Mon opinion est que dans beaucoup de cas il est plus sûr et moins pénible de doser le métal par pesées; dans d'autres cas on peut appliquer les méthodes volumétriques avec avantage; les procédés suivants me semblent les meilleurs.

1. Méthode pour séparer le cuivre de ses minerais ou résidus à l'état de métal pur, pouvant être pesé directement ou dosé volumétriquement.

La substance doit être réduite en poudre très fine, particulièrement si elle contient du soufre, on en pèse environ 5 grammes que l'on place dans un creuset de porcelaine profond ou dans une capsule de 4 pouces environ de diamètre et que l'on couvre avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute de l'eau avec précaution. Il faut une plus grande quantité d'acide azotique si le minerai contient du soufre (pyrites) que dans les autres cas. Un verre de montre ou une seconde capsule placée sur celle qui contient le mélange empêche toute perte par projection. Il faut même préférer un grand verre de montre percé d'un trou à son centre. On chauffe jusqu'à l'ébullition et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse soit presque desséchée; on enlève le couvercle, on le lave au besoin avec une petite quantité d'eau que l'on recueille sur la matière, et on dessèche de nouveau; on chauffe jusqu'à ce que toutes les vapeurs acides soient dégagées et on laisse refroidir la capsule. Quand on opère sur des pyrites, la chaleur doit être continuée assez longtemps pour brûler tout le soufre, on laisse lentement refroidir la capsule, on ajoute de nouveau de l'acide azotique et l'on renouvelle la

combustion; il faut parfois répéter ce traitement une troisième fois pour obtenir une oxydation complète du soufre et des matières étrangères.

Ce traitement fait passer le cuivre à l'état de sulfate, le fer à celui de sulfate basique insoluble, le plomb à celui de sulfate insoluble; l'antimoine et l'étain sont également insolubles; le zinc, le cobalt et le nickel n'ont aucune importance dans la suite du traitement. Le résidu refroidi est recouvert d'eau et maintenu en ébullition pour obtenir une dissolution aussi complète que possible; la liqueur filtrée sur un petit filtre est reçue dans une capsule de platine tarée, le résidu est lavé à l'eau pure bouillante; la capsule et son contenu sont placés sur un bain d'eau ou sur une petite lampe à alcool, chauffés à une température douce; le liquide est acidifié par l'acide chlorhydrique et l'on plonge un fragment de zinc pur pour réduire le cuivre à l'état métallique. L'acide doit être en suffisante quantité pour produire un dégagement distinct d'hydrogène, la capsule doit être couverte avec un verre de montre pour prévenir toute perte par projection, après l'opération ce verre est rincé au-dessus du liquide. Dans tous les cas il est avantageux d'opérer la précipitation du cuivre par une batterie électrique, car presque toujours le zinc laisse un résidu. Au moment où la réduction est complète, une goutte du liquide mise au contact d'une solution d'hydrogène sulfuré ou de ferrocyanure de potassium sur une capsule de porcelaine blanche ne donne pas de précipité brun; on enlève alors l'excès de zinc à l'aide d'une pince en ayant soin d'en détacher tout le cuivre qui lui adhère, on peut également le dissoudre par une nouvelle addition d'acide. Si le précipité de cuivre est pur et net, il a une coloration rouge rosé; on doit le laver rapidement à l'eau bouillante pour enlever tout l'acide. Les premières eaux de lavage doivent être recueillies dans un verre à essai et laissées en repos pendant un temps suffisant pour qu'elles déposent les petites parcelles de cuivre qu'elles pourraient retenir; on réunit ces parcelles, après lavages, au contenu de la capsule de platine. Il ne faut pas que l'air agisse sur le cuivre métallique tant que ce métal est en présence d'un acide, cela est d'une grande importance. Quand les eaux de lavage sont sans effet sur le tournesol, on met la capsule dans un bain d'air, on chauffe à 100 ou 110° C. et l'on dessèche jusqu'à ce que le poids soit constant. L'augmentation du poids de la capsule est le poids du

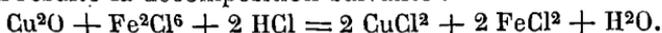
cuivre pur. On peut dessécher le cuivre au bain d'eau; en tout cas il est avantageux de laver le cuivre à l'alcool concentré.

On peut remplacer la capsule de platine par une capsule de porcelaine ou de verre, mais l'opération exige plus de temps, et l'action galvanique est moins rapide qu'en présence du platine. Dans ce cas le cuivre déposé n'adhère ni aux parois ni au fond du vase.

En vue d'isoler le fer des solutions de cuivre, avant leur analyse, on a proposé de précipiter ce métal avec de l'ammoniaque, d'une part, ou de faire bouillir la liqueur avec de l'acétate sodique et de le précipiter à l'état d'acétate basique, d'autre part. On n'obtient de résultats satisfaisants ni dans l'un ni dans l'autre cas; dans le traitement par l'ammoniaque il faudrait au moins trois précipitations pour séparer complètement le cuivre de l'oxyde ferrique. L'ébullition avec l'acétate sodique ne sépare pas toujours tout le fer, et il arrive même que le fer retient du cuivre avec opiniâtreté. La quantité de liquide qui est la conséquence de ces précipitations et de ces lavages répétés est si considérable, que ce procédé n'est applicable qu'après l'évaporation de ces liquides à un petit volume. L'acétate sodique est toujours préférable à l'ammoniaque; il faut, il est vrai, en employer de grandes quantités, et le précipité doit être lavé à chaud avec de l'eau contenant de l'acétate sodique. Dans certains cas (où les métaux présents gênent le dosage du liquide entier par le procédé PARKES § 54, 5) il est mieux de précipiter le fer par l'ammoniaque, de laver faiblement le précipité, de rompre le filtre et d'entraîner à l'aide de lavages tout son contenu par l'entonnoir dans une capsule blanche, de titrer avec le cyanure de potassium la faible quantité de cuivre qu'il contient, et d'ajouter ce poids à celui qui a été obtenu du liquide filtré à l'aide d'une autre méthode.

2. Réduction par le sucre de raisin et titrage subséquent avec le chlorure ferrique et le permanganate (SCHWARZ).

Ce procédé est fondé sur ce fait que le sucre de raisin précipite l'oxyde cuivreux d'une solution alcaline de cuivre contenant de l'acide tartrique; l'oxyde ainsi obtenu est recueilli, mélangé à du chlorure ferrique et à de l'acide chlorhydrique. Il en résulte la décomposition suivante :



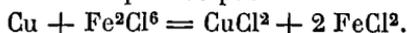
Chaque équivalent de cuivre réduit un équivalent de chlorure ferrique en chlorure ferreux; on dose celui-ci avec le permanganate. Le fer ainsi obtenu est calculé en cuivre par le facteur voulu.

Pratique de l'analyse : La substance pesée est dissoute dans l'acide

azotique, ou dans l'acide sulfurique, ou dans l'eau, soit dans une capsule de porcelaine, soit dans un matras de verre, et la plus grande partie de l'acide en excès est saturée avec le carbonate de soude; on ajoute du tartrate potassique en quantité non excessive et l'on redissout le précipité en un liquide bleu par un excès de potasse ou de soude caustique. Cela fait, on chauffe doucement le vase vers 50°C., au bain d'eau et l'on ajoute assez de glycose pour précipiter tout le cuivre; on continue à chauffer jusqu'à ce que le précipité soit d'un rouge vif et que le liquide qui le surnage soit devenu brun par suite de l'action que l'alcali exerce sur le sucre; la température ne doit pas dépasser 90°C. Quand le mélange s'est un peu éclairci, le liquide est versé sur un filtré mouillé, puis peu à peu le précipité; on lave ce dernier à l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle s'écoule parfaitement pure. On lave le précipité qui adhère aux parois de la capsule ou du matras, on le réunit au filtre qui contient la masse du protoxyde, puis on ajoute un excès d'une solution de chlorure ferrique (exempte d'acide azotique et de chlore libre) et un peu d'acide sulfurique; on chauffe le tout et on agite jusqu'à ce que le chlorure cuivreux soit dissous. On filtre alors dans un matras assez gros, le premier et le dernier filtres sont bien lavés à l'eau chaude additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique pour dissoudre tout l'oxyde retenu dans les plis du papier. On titre alors toute la dissolution avec le permanganate comme d'ordinaire. On peut se servir aussi du bichromate, mais la fin de l'opération n'est pas aussi distincte que d'habitude, à cause du trouble produit par la présence du cuivre.

3. Réduction par le zinc et titrage subséquent avec le chlorure ferrique et le permanganate (LEITMANN).

La solution métallique exempte d'acide azotique, de bismuth, de plomb, est précipitée par le zinc comme au § 54,1 ou 54,8; le cuivre est recueilli, lavé et dissous dans un mélange de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique; on ajoute une petite quantité de carbonate sodique pour chasser l'air atmosphérique. La réaction est exprimée par



Quand la dissolution du cuivre est complète, on l'étend d'eau et on la titre avec le permanganate; 56 de fer représentent 31,5 de cuivre,

Si la solution originale contient de l'acide azotique, du bismuth ou du plomb, la décomposition par le zinc doit avoir lieu en solution ammoniacale, de laquelle on a séparé par filtration les précipités des métaux précédents; le zinc doit être finement pulvérisé et le mélange chauffé. Le cuivre est entièrement précipité dès que la solution est décolorée. On le lave d'abord à l'eau

chaude, puis à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique faible pour chasser tout le zinc, enfin à l'eau, après quoi on le dissout dans l'acide et le perchlorure de fer comme précédemment.

4. Dosage à l'état d'iodure cuivreux (DE HAEN ET O. BROWN).

Résultats exacts en l'absence des persels de fer et d'autres substances réductibles.

Cette méthode est surtout avantageuse pour le rapide dosage des petites quantités de cuivre. Elle trouve, il est vrai, peu d'applications et conduit à de graves inexactitudes quand les précautions nécessaires sont inobservées.

Ce procédé est fondé sur ce fait que si l'on ajoute de l'iodure de potassium à la solution d'un sel de cuivre, de l'iodure cuivreux se dépose en poudre d'un blanc sale, et de l'iode devient libre. Si l'on titre immédiatement ce dernier avec de l'hypo-sulfite et de l'amidon, la quantité de cuivre se trouve déterminée par un facteur systématique.

Si la solution métallique contient de l'acide azotique, on l'évapore avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que l'acide azotique soit complètement expulsé, ou bien l'on neutralise l'acide azotique avec du carbonate sodique et l'on ajoute de l'acide acétique; la solution de sulfate doit être neutre ou seulement un peu acide; un excès d'acide acétique n'a pas d'importance.

Le cuivre en solution chlorhydrique peut être complètement séparé à l'état d'iodure cuivreux par une addition de chlorure stanneux et d'iodure de potassium. Le précipité est ensuite mélangé à un excès de sulfate ferrique; l'iode devenu libre est expulsé par l'ébullition; et le sel ferreux titré avec le permanganate.

Pratique de l'analyse : La solution (ne contenant pas moins d'un gramme de Cu par 100 c.c.) exempte de fer, de chlore et d'acide azotique ou chlorhydrique libre est versée dans un verre à essai ou dans un matras et additionnée d'une grande quantité d'iodure de potassium; on fait alors écouler l'hypo-sulfite d'une burette jusqu'à ce que la coloration brune ait disparu; on ajoute de l'eau amidonnée, puis $\frac{N}{10}$ iode, pour déterminer l'excès d'hypo-sulfite, ou bien l'on procède directement au titrage en ajoutant de l'amidon tout d'abord, puis l'hypo-sulfite jusqu'à ce que la coloration bleue ait disparu.

Exemple : 10 c.c. de solution de sulfate de cuivre contenant $0^{\text{sr}},39356 = 0^{\text{sr}},1$ de cuivre sont additionnés d'iodure de potassium dans un verre à essai, et 19 c.c. de $\frac{N}{10}$ hypo-sulfite sont ajoutés, puis de l'eau amidonnée, et 3,2 c.c. de $\frac{N}{10}$ iode sont nécessaires à la manifestation de la couleur bleue $= 15,8$ c.c. d'hypo-sulfite; ce nombre $\times 0,0063$ donne $0^{\text{sr}},0995$ de cuivre au lieu d'un gramme.

**5. Dosage par le cyanure de potassium (PARKES et C. MOHR).
Résultats assez exacts en l'absence du manganèse, du
nickel, du cobalt, du mercure, de l'argent.**

Ce procédé bien connu et très usité pour doser le cuivre est fondé sur la décoloration d'une solution ammoniacale de cuivre par le cyanure de potassium. La réaction (qui n'est pas absolument uniforme avec des quantités variables d'ammoniaque) conduit à la production d'un cyanure double de cuivre et d'ammoniaque; du cyanogène est donc mis en liberté, lequel réagit sur l'ammoniaque libre, produit de l'urée, de l'oxalate d'urée, du cyanure d'ammonium, et du formiate d'ammonium (LIEBIG).

En raison de l'influence exercée par des quantités variables d'ammoniaque ou de ses sels neutres sur la décoloration du cuivre par le cyanure, il est nécessaire que la solution analysée contienne à peu près autant d'ammoniaque que celle qui a servi au titrage primitif du cyanure, et que l'on ne fasse pas intervenir la chaleur (voir aussi § 54, 8).

Exemple : (1) 10 c.c. de solution de sulfate de cuivre, contenant 0^{sr},10 de Cu, avec 1 c.c. d'ammoniaque (D=0,900) exigent 21,3 c.c. de solution de cyanure.

(2) 50 c.c. de solution de cuivre = 0^{sr},50 de Cu, et 5 c.c. d'ammoniaque exigent 106,5 c.c. de cyanure.

L'accord est parfait.

(3) 20 c.c. de solution de cuivre = 0^{sr},20 de Cu, et 6 c.c. d'ammoniaque exigent 43 c.c. de cyanure au lieu de 42,6.

(4) 20 c.c. de solution de cuivre = 0^{sr},20 de Cu, avec 20 c.c. d'ammoniaque, exigent 43 c.c. de cyanure au lieu de 42,6.

Les résultats donnés par les sels ammoniacaux sont très semblables et encore plus marqués.

On pense assez généralement que dans un mélange de fer et de cuivre il faut séparer d'abord le fer avant de faire agir le cyanure. F. FIELD a démontré (C.N. 1, p. 25) que cette séparation n'est pas nécessaire, il est pleinement établi que l'oxyde ferrique en suspension n'est pas un obstacle au dosage du cuivre; en fait, il est plutôt un avantage, car il sert d'indicateur à la fin de l'opération.

Tant que le cuivre est en excès, l'oxyde a une coloration brun pourpre; dès que cet excès diminue, la coloration devient plus claire, jusqu'au brun orangé. Si alors on laisse le dépôt s'effectuer, le liquide clair qui précède est presque incolore. Un peu de pratique est nécessaire pour que l'opérateur saisisse bien le point exact, aussi est-il toujours plus avantageux de se servir de deux indicateurs. L'expérience suivante est choisie parmi beaucoup d'autres.

10 c.c. de solution de cuivre = 0^{sr},10 de Cu sont versés dans une

petite capsule de porcelaine blanche et 2 c.c. d'ammoniaque (D = 0,900) sont ajoutés, puis le cyanure est versé peu à peu à l'aide d'une burette jusqu'à l'apparition d'une très légère teinte violette; il a fallu 21,3 c.c. On verse alors dans une autre capsule 10 c.c. de solution de cuivre, on ajoute une petite quantité d'oxyde ferrique récemment précipité et 2 c.c. d'ammoniaque. Le cyanure a été versé à l'aide de la burette et sans l'examiner jusqu'à ce que l'oxyde ferrique ait sa couleur propre; on a trouvé la burette à 21,3 c.c. et la solution claire a la teinte faible précédente.

La solution de cyanure de potassium doit être tout récemment titrée et à des intervalles d'un petit nombre de jours. De plus longs détails seront donnés au § 54,8.

6. Dosage à l'état de sulfure (PELOUZE). Résultats assez exacts en l'absence de l'étain, du nickel, du cobalt et de l'argent.

Il est nécessaire tout d'abord d'avoir une solution de cuivre pur d'une force connue, ce que l'on obtient le mieux en dissolvant 39^{gr},291 de sulfate de cuivre pur pour 1 litre de solution aqueuse; chaque c.c. contient 0^{gr},01 de cuivre métallique pur.

Précipitation en solution alcaline. — Ce procédé repose sur ce fait que si l'on chauffe une solution ammoniacale de cuivre entre 40° et 80° C. et qu'on l'additionne de sulfure de sodium, tout le cuivre se dépose à l'état d'oxysulfure et le liquide devient incolore. La disparition de la coloration indique donc la fin de l'opération et c'est le point faible. Une pratique spéciale de ce procédé conduit, il est vrai, à saisir ce point exactement.

Exemple : Une quantité mesurée (soit 50 c.c.) d'une solution titrée de cuivre est sursaturée d'ammoniaque caustique et chauffée jusqu'à ce qu'elle commence à bouillir. La température ne doit pas s'élever au delà de 80° C. à cause de la présence de l'ammoniaque; il est toujours sage de se servir d'un thermomètre. On fait couler le sulfure d'une burette de Mohr, peu à peu, jusqu'à la disparition de la dernière trace de la coloration bleue et limpide avant l'apparition du précipité. L'expérience est répétée et si le même résultat est obtenu, le nombre de c.c. requis pour précipiter la quantité de cuivre contenue dans 50 c.c. = 0^{gr},5, est marqué sur le flacon qui renferme le sulfure alcalin. Comme la force de la solution s'affaiblit graduellement, elle doit être titrée tous les jours ou tous les deux jours. Il faut tout spécialement tenir compte de la température au moment de la précipitation, car l'exactitude du procédé en dépend assez sérieusement.

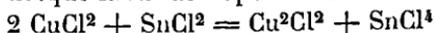
Précipitation en solution acide. — La solution de cuivre est mise dans un grand flacon (400 ou 500 c.c.), franchement aci-

dulcée avec l'acide chlorhydrique et diluée au volume de 200 c.c. par une addition d'eau chaude.

On verse le sulfure alcalin avec la burette, on ferme le bouchon et l'on agite bien le mélange; le précipité de sulfure de cuivre se dépose rapidement et le liquide qui surnage est limpide; on ajoute de temps en temps une nouvelle quantité de solution de sulfure jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le calcul est le même que dans le cas de précipitation alcaline, mais le cuivre est précipité à l'état de sulfure pur au lieu de l'être à celui d'oxysulfure.

7. Dosage par le chlorure stanneux (WEIL).

Ce procédé est fondé sur ce fait qu'une solution d'un sel cuivrique additionnée d'un assez grand excès d'acide chlorhydrique possède même à l'ébullition une coloration vert jaune quand bien même il n'y aurait qu'une minime trace de cet acide. Si l'on ajoute à cette liqueur du chlorure stanneux en léger excès, il se produit du chlorure cuivreux incolore, et la décoloration indique la fin de l'opération.



Ce changement est très sensible à l'œil, mais il peut y avoir quelque doute sur la présence d'un excès de chlorure stanneux, on s'en assure en essayant une petite quantité du liquide avec le chlorure mercurique. Un précipité de calomel décèle la présence du chlorure stanneux.

La solution d'étain est obtenue suivant les indications du § 34, 2.

On obtient la solution titrée de cuivre en dissolvant du sulfate de cuivre pur dans l'eau distillée, dans les proportions de 39^{gr},5 par litre = 10 gr. Cu.

Pratique de l'analyse pour le cuivre seul : 10 c.c. de solution de cuivre = 0^{gr},1 de Cu sont introduits dans un matras de verre blanc avec 25 c.c. d'acide chlorhydrique, on place la matras sur un bain de sable et on le porte à l'ébullition; la solution d'étain est rapidement écoulée d'une burette jusqu'à ce que la coloration ait à peu près disparu, puis on la fait couler goutte à goutte jusqu'à ce que le mélange soit incolore comme de l'eau distillée. Il ne se produit pas d'oxydation pendant l'ébullition, car le matras est rempli de vapeurs acides.

Un échantillon de minerai de cuivre est traité de la façon ordinaire par l'acide azotique, puis, après l'évaporation, par l'acide sulfurique qui chasse l'acide azotique. La silice, le plomb, l'étain, l'argent, l'arsenic, n'ont aucune importance, d'autant plus que la liqueur devant être diluée avec un volume d'eau défini, le précipité que forment ces divers corps occupe le fond du matras, et c'est le

liquide clair qui surnage qui sert au titrage. Si le mélange renferme de l'acide antimonique, il serait réduit avec le cuivre, mais en laissant le mélange exposé à l'air dans une capsule découverte, le cuivre sera complètement réoxydé et non pas l'antimoine ; un nouveau titrage indiquera la quantité réelle de cuivre.

Pratique de l'analyse pour les minerais contenant du fer et du cuivre : Dans le cas des minerais de cuivre ferrugineux, la quantité de la solution d'étain représente à la fois le cuivre et le fer. Un nouveau titrage de la solution primitive est alors pratiqué avec le zinc et le permanganate, et la quantité ainsi trouvée est déduite de la quantité totale ; on fixe ainsi la quantité de solution d'étain qui correspond au cuivre.

Exemple : Une solution a été préparée avec 10 grammes de minerai et diluée à 250 c.c. ; 10 c.c. exigent 26,75 c.c. de solution d'étain, dont 16,2 c.c. représentent 0^{sr},1 de Cu.

10 c.c. de solution de minerai ont été dilués, chauffés ; la réduction complète du cuivre a eu lieu avec le zinc et le platine, puis la solution a été titrée avec une quantité de permanganate qui correspond à 0^{sr},0809 de Fe.

La force relative de la solution d'étain au fer est 18,34 c.c. = 0^{sr},1 de Fe : ainsi

$$\begin{array}{r} \text{éq. Cu : éq. Fe} = \text{Cu} : x \text{ Fe} \\ 63 \quad 56 = 0,1 : 0,0888 \end{array}$$

par conséquent 0^{sr},1 de Cu = 0^{sr},0888 de Fe = 16,2 c.c. de SnCl²

$$\text{d'où } 0,0888 : 0,1 = 16,2 : 18,34$$

ainsi 0,0809 Fe (trouvé précédemment) = 14,837 c.c. SnCl²

$$0,1 : 0,0809 = 18,34 : 14,837 \text{ d'où}$$

$$\text{Fer et cuivre} = 26,750 \text{ c.c. SnCl}^2$$

$$\text{En retranchant le fer} = \underline{14,837}$$

$$\text{Il reste pour le cuivre} \quad 11,913$$

10 c.c. de solution de minerai contiennent donc 16,2 : 0,1 :: 11,913 = 0^{sr},0735 de Cu et 10 gr. de minerai = 250 c.c. contiennent par conséquent 1^{sr},837 de Cu = 18,37 pour cent de Cu. L'analyse par pesée qui a servi de contrôle a donné 18,34 pour cent Cu.

Le fer = volumétriquement 20,25 pour cent, et par pesée 20,10 pour cent.

Cette méthode est spécialement appliquée aux minerais.

Pratique de l'analyse pour les minerais qui contiennent du nickel ou du cobalt : Le minerai est dissous dans l'acide azotique ou dans l'eau régale, la solution à peu près neutralisée par le carbonate sodique, étendue de son volume d'eau froide, on ajoute du carbonate barytique récemment précipité et un peu de chlorure d'ammonium ; on mélange le tout, et l'on obtient un précipité qui contient tout le

cuivre et le fer, tandis que le nickel ou le cobalt reste en solution ; on lave d'abord le précipité par décantation, on le recueille sur un filtre, on complète le lavage, puis on dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on titre avec le chlorure stanneux comme il a été dit précédemment.

8. Examen technique des minerais de cuivre (Procédé de STEINBECK).

En mai 1867, les directeurs des mines de cuivre de Mansfield offrirent un prix pour la meilleure méthode d'essai de ces minerais ; les conditions principales étaient : une exactitude

suffisante, un mode opératoire peu compliqué, et la possibilité pour un opérateur de faire au moins 18 essais en un jour.

Le D^r Steinbeck a donné un procédé qui fut récompensé, car il satisfait complètement aux conditions du programme. Le rapport complet est publié dans *Z. a C.*, 1869, p. 1 ; il a été traduit dans *C.N.*, 16 avril 1869. Ce qui va suivre en est un résumé, le titrage du cuivre étant finalement terminé avec le cyanure de potassium comme au § 54,5. La figure 31 montre une disposition très convenable pour tenir la burette constamment pleine si l'on a une série de dosages à effectuer ; pour la remplir il suffit de souffler à la surface du liquide.

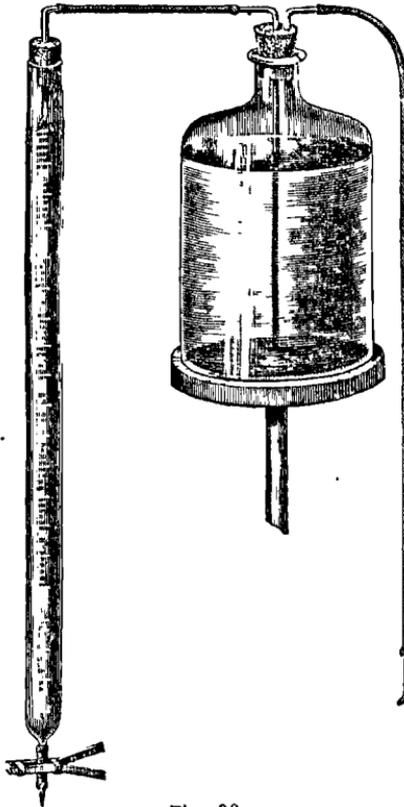


Fig. 30.

(a) *Extraction du cuivre de ses minerais.* — 5 gr. de mine rai pulvérisé sont introduits dans un matras avec 40 ou 50 grammes d'acide chlorhydrique ($D = 1,16$) pour transformer tous les carbonates en chlorures et dégager l'acide carbonique. Après quoi on ajoute au liquide

du matras 6 c.c. d'acide azotique normal (mélange de volumes égaux d'eau et d'acide azotique de densité 1,2). Certains minerais, tout particulièrement ceux du district de Mansfield, à cause de leur grande richesse en soufre et en bitume, sont préalablement grillés avant d'être soumis à ce traitement; d'autres minerais, au contraire, n'exigent que 4 c.c. d'acide azotique au lieu de 6. On fait digérer le matras contenant la prise d'essai sur un bain de sable pendant une demi-heure, puis on porte à l'ébullition pendant environ 15 minutes; ce traitement amène à l'état de chlorures solubles le cuivre et les autres métaux contenus dans le minerai. Le résidu noirâtre, formé surtout de sable et de schiste, ne renferme plus de cuivre; de nombreuses expériences ont démontré qu'il n'en renferme pas plus de 0,01 à 0,03 p. 100.

(b) *Séparation du cuivre.* — La solution des chlorures métalliques et terreux et d'un peu d'acide chlorhydrique libre, obtenue comme il vient d'être dit, est séparée par filtration du résidu insoluble, et le liquide versé dans un verre à essai d'environ 400 c.c. On a préalablement mis dans ce verre une baguette de zinc métallique d'environ 50 grammes à laquelle on a fixé une feuille épaisse de platine. Le zinc doit être aussi exempt de plomb qu'il est possible et n'en pas contenir plus de 0,1 à 0,3 pour 100. Le cuivre se dépose à l'état métallique, ce dépôt commence déjà pendant la filtration pendant que le liquide est chaud et concentré, et d'ailleurs, en raison de l'absence de l'acide azotique, il est entièrement terminé en une demi-heure ou trois quarts d'heure. Le liquide soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré ne doit plus contenir de cuivre; le métal spongieux recouvre en partie la feuille de platine, flotte en partie dans le liquide, et si le minerai ou le zinc qui a servi à l'expérience contient du plomb, une petite quantité de ce dernier métal sera mélangée au cuivre. Après avoir enlevé l'excès de zinc (car un excès de zinc est toujours nécessaire), le dépôt métallique est lavé soigneusement et à plusieurs reprises à l'eau froide, en ayant soin de rassembler en un seul point toutes les parcelles de la masse spongieuse.

(c) *Dosage quantitatif du précipité de cuivre.* — A la masse spongieuse de cuivre contenue dans le verre à essai, et qui comprend aussi la feuille de platine à laquelle adhère un peu de cuivre, on ajoute 8 c.c. d'acide azotique normal et l'on dissout le cuivre en s'aidant d'une douce chaleur pour le trans-

former en azotate ; ce sel contiendra la quantité de plomb accidentelle à l'état d'azotate.

Quand le minerai sur lequel on opère contient plus de 6 p. 100 de cuivre, ce que l'on peut juger approximativement d'après le volume de l'éponge de cuivre précipité, on emploie à sa dissolution 16 c.c. d'acide au lieu de 8 c.c. Puis on laisse refroidir la solution, et immédiatement on la mélange, juste au moment du titrage par le cyanure de potassium, avec 10 c.c. de solution normale d'ammoniaque, préparée en diluant 1 volume d'ammoniaque liquide ($D = 0,93$) avec 2 volumes d'eau distillée.

On effectue le titrage avec le cyanure de potassium comme au § 54, 5.

Avec certains minerais qui contiennent plus de 6 p. 100 de cuivre et pour lesquels on s'est servi d'une quantité d'acide azotique normal double de celle que l'on emploie d'habitude, on dilue avec de l'eau la solution de cuivre dans l'acide azotique jusqu'à 100 c.c. ; puis on divise ce volume en deux portions égales de 50 c.c. chacune, et à chacune de celles-ci on ajoute 10 c.c. de solution d'ammoniaque et l'on dose ensuite le cuivre volumétriquement. La solution bleue foncée contient, outre le composé cuivrique, de l'azotate d'ammoniaque ; tout le plomb qui avait été dissous a été précipité à l'état d'oxyde hydraté qui ne fait pas obstacle au dosage avec le cyanure. Chaque c.c. de la solution de ce dernier sel correspond exactement à 0^{es},005 cuivre. Et comme on a pris 5 grammes de minerai à chaque essai, 1 c.c. du liquide cyanique correspond à 0,1 p. 100 de cuivre d'après la proportion suivante :

$$5 : 0,005 :: 100 : x = 0,1.$$

D'où il suit qu'en multipliant le nombre des c.c. de la solution de cyanure employée à la décoloration de la solution bleue de cuivre par 0,1, on a immédiatement le pourcentage du cuivre que le minerai renferme.

STEINBECK a fait des essais de sa méthode en vue de connaître les influences qu'exercent l'azotate d'ammoniaque (1), l'ammoniaque caustique (2), le plomb (3). Le cuivre employé dans ces essais était pur, préparé par un courant galvanique, on l'avait chauffé au rouge pour détruire toute matière organique accidentelle, et on l'avait immédiatement mis dans l'acide azotique dilué. 5 grammes de ce métal ont été placés dans un matras de la capacité d'un litre et dissous dans 266,6 c.c. d'acide azotique normal, le matras doucement chauffé, et après le refroidisse-

ment le contenu du matras a été additionné d'eau pour compléter le volume 1000 c.c. 30 c.c. de cette solution ont servi à chaque opération de titrage avec la même solution de cyanure potassique dans les circonstances les plus variées. Quand 5 grammes de minerai, contenant en moyenne 3 p. 100 de cuivre, sont pris pour essai, la quantité de cuivre chimiquement pur qui correspond à chaque essai est égale à 0^{gr},150. La quantité d'acide azotique normal prise pour dissoudre 5 grammes de cuivre pur (266,6 c.c.) correspond aux 8 c.c. d'acide azotique normal dont on se sert dans chaque essai de cuivre obtenu du minerai, et cette quantité d'acide est exactement contenue dans les 30 c.c. de solution de cuivre pur.

L'influence d'une quantité double d'azotate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique libre (la quantité de cuivre restant la même) a été démontrée comme il suit :

(a) 30 c.c. de la solution normale de cuivre, contenant exactement 0^{gr},150 de cuivre, rendus alcalins avec 10 c.c. d'ammoniaque normale, ont exigé pour la décoloration 29,8 c.c. de solution de cyanure. Un second essai, avec encore 30 c.c. de solution de cuivre, et dans les autres conditions précitées, a exigé 29,9 c.c. de solution de cyanure. La moyenne est de 29,85 c.c.

(b) Si l'on ajoute à 30 c.c. de solution normale de cuivre d'abord 8 c.c. d'acide azotique normal, puis 20 c.c. d'ammoniaque normale au lieu de 8, ce qui double les quantités d'azotate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre de l'expérience a, il faut 30,3 c.c. de solution de cyanure pour produire la décoloration. En répétant cet essai, exactement dans les mêmes conditions, il a fallu employer 30,4 c.c. de solution de cyanure, d'où la moyenne 30,35 c.c. La différence ne s'élève donc qu'à 0,05 p. 100 de cuivre, ce dont on peut tenir compte dans le calcul.

Quand le liquide où l'on dose le cuivre avec le cyanure contient de plus grandes quantités de sels ammoniacaux, tout particulièrement de carbonate et de sulfate, et ce qui est encore plus fâcheux, de grandes quantités de chlorhydrate, ces sels exercent une influence très pernicieuse (voir § 54,5). La présence du plomb dans la solution de cuivre en essai donne lieu, au moment où l'on ajoute les 10 c.c. d'ammoniaque normale, à une teinte bleue laiteuse; mais cet effet ne gêne pas le dosage du cuivre par le cyanure, à moins que le plomb ne soit en grand excès; ce léger trouble laiteux rend même un peu plus sensible l'approche du moment où l'opération sera terminée. Les expé-

riences de STEINBECK ont d'ailleurs démontré qu'une quantité modérée de plomb n'a pas d'influence.

On s'est aussi assuré par des expériences bien faites de l'influence qu'exerce le zinc; elles ont démontré que jusqu'à 5 p. 100 du poids du cuivre, le zinc n'apporte aucun trouble au dosage; mais on observe des variations considérables dans les rendements de cuivre si la proportion de zinc est plus élevée. Aussi faut-il avoir un grand soin de débarrasser par des lavages répétés l'éponge de cuivre précipitée du minerai du zinc qu'elle retient.

Ce titrage doit toujours être pratiqué à la température ordinaire, puisqu'en chauffant la liqueur ammoniacale vers 40 ou 45° C. pendant l'opération, on diminue dans une grande proportion la quantité de cyanure nécessaire au dosage.

9. Dosage colorimétrique du cuivre.

Cette méthode donne de très bons résultats, comme dans le cas du fer, elle est applicable aux laitiers, aux pyrites peu chargées de cuivre, aux eaux cuivreuses, etc. (voir CARNELLY, *C. N.*, 31 déc. 1875).

On se sert du même réactif que pour le fer, le ferrocyanure de potassium, qui donne une coloration brun pourpre avec des solutions très diluées de cuivre. Cette réaction est moins délicate pour le cuivre que pour le fer; 1 partie de fer en dissolution dans 13,000,000 parties d'eau est encore décelée par le cyanoferrure de potassium, tandis que 1 partie de cuivre en solution neutre n'est décelée que dans 2,500,000 parties d'eau. Des réactions colorées que le cuivre donne avec les divers réactifs, celles qui sont dues à l'hydrogène sulfuré et au ferrocyanure sont de beaucoup les plus sensibles, car on les distingue dans 2,500,000 parties d'eau.

L'hydrogène sulfuré est le plus sensible de ces deux réactifs; mais le ferrocyanure a cet avantage marqué sur l'hydrogène sulfuré que si le liquide ne contient qu'une minime quantité de plomb, il n'exerce pas d'action sur la coloration, car on sait que l'hydrogène sulfuré est un réactif très sensible du plomb.

La présence du fer, si l'on ne prend pas de précautions spéciales, peut empêcher le dosage du cuivre par le ferrocyanure; la méthode qui va être décrite servira au dosage de ces deux métaux en solution par le même réactif.

L'azotate d'ammoniaque rend la réaction plus délicate; d'au-

tres sels, le chlorure d'ammonium et l'azotate de potassium par exemple, produisent le même effet.

La méthode d'analyse consiste dans la comparaison de la couleur brun pourpre produite par l'addition à une solution de ferro-cyanure de potassium : d'abord d'une solution de cuivre d'une richesse déterminée, puis, d'autre part, de la solution dont on veut doser le cuivre.

Les solutions et le matériel nécessaires sont :

(1) *Solution titrée de cuivre.* — On la prépare en dissolvant 0^{gr},395 de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pur dans un litre d'eau. 1 c.c. de cette solution = un dixième de milligramme de cuivre.

(2) *Solution d'azotate d'ammoniaque.* — Obtenue en dissolvant 100 grammes de ce sel dans un litre d'eau.

(3) *Solution de ferrocyanure de potassium.* — Elle contient 1 partie de ce sel dans 25 parties d'eau.

(4) Deux éprouvettes de verre, cylindriques, contenant un peu plus de 150 c.c., et portant un trait indiquant ce volume. Toutes les deux doivent être de même teinte et aussi incolores que possible. On peut y substituer le colorimètre (§ 41).

Une burette, graduée en $\frac{1}{10}$ de c.c. pour la solution de cuivre; une pipette de 5 c.c. pour l'azotate d'ammoniaque, et un petit tube pour faire écouler le cyanoferrure par goutte.

Pratique de l'analyse : Cinq gouttes de cyanoferrure sont mises dans chaque éprouvette, on place dans l'une des éprouvettes une quantité mesurée de la solution neutre où l'on veut doser le cuivre, et l'on remplit d'eau distillée les deux éprouvettes jusqu'au trait. On ajoute 5 c.c. d'azotate d'ammoniaque à chacune d'elles et l'on fait couler graduellement la solution titrée de cuivre dans la seconde éprouvette jusqu'à ce que l'intensité de la coloration soit identique dans les deux éprouvettes; le liquide est agité convenablement après chaque addition. On lit le nombre de c.c. de solution cuivrique. Chaque c.c. correspond à 0,1 milligramme de cuivre; on déduit du nombre de c.c. la quantité de cuivre en solution.

Il faut que la solution dans laquelle on dose le cuivre soit neutre; car un acide libre diminue l'intensité de la coloration et change la teinte brun pourpre en brun terreux. Si le liquide était acide, on le rendrait légèrement alcalin par une addition d'ammoniaque, et l'on chasserait l'ammoniaque en faisant bouillir le liquide. La solution ne doit pas non plus être alcaline, parce que la coloration brune est soluble dans l'ammoniaque et qu'elle est décomposée par la potasse ou la soude;

rendue alcaline par l'ammoniaque, on y remédierait en la faisant bouillir comme précédemment; si elle contenait de la potasse libre ou de la soude, on la neutraliserait par un acide et ce dernier (1) par l'ammoniaque. Dans des limites modérées la quantité de ferrocyanure n'affecte pas l'exactitude de la méthode, ce que démontrent de nombreux essais; par exemple, si l'on ajoute $\frac{1}{4}$ de c.c. de cyanoferrure à l'une des éprouvettes, et 2 c.c. du même composé à l'autre, de l'eau jusqu'au trait, puis 5 c.c. de solution d'azotate d'ammoniaque, 7 c.c. de la solution titrée de cuivre produisent dans chaque éprouvette la même intensité de coloration.

Il en est de même de l'azotate d'ammoniaque; les mêmes résultats ont été obtenus dans une série d'expériences; on a mis 5 gouttes de cyanoferrure dans chaque éprouvette, avec de l'eau jusqu'au trait, 5 c.c. d'azotate d'ammoniaque dans une éprouvette, 15 c.c. dans l'autre, et en versant 7 c.c. de la solution titrée de cuivre dans chaque éprouvette, on a eu la même intensité de coloration.

Les résultats obtenus sont très uniformes et soutiennent la comparaison avec tous les autres procédés pour le dosage de minimes quantités de cuivre.

L'expérience démontre encore que les sels incolores des métaux alcalins et terreux, et les matières organiques analogues au sucre, sont sans effet sur la coloration.

Le plomb, pourvu qu'il ne soit pas en trop forte quantité, est de nul effet ou de peu d'influence sur l'exactitude de la méthode. Le précipité que donne le ferrocyanure potassique ajouté à un sel de plomb est blanc; ce précipité, à moins qu'il ne soit en forte proportion, n'exerce aucune influence sur la comparaison des couleurs.

Quand il faut doser le cuivre dans une solution qui contient du fer, on adopte le mode opératoire suivant :

On ajoute à la solution quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer, on réduit le liquide à un petit volume et l'on précipite le fer par l'ammoniaque. Même s'il n'y a qu'une faible quantité de fer, on s'en débarrasse aisément, surtout si la quantité de liquide est minime. Le précipité d'oxyde ferrique est filtré, lavé immédiatement, dissous dans l'acide azotique, précipité de nouveau par l'ammoniaque, recueilli sur un filtre et lavé. Ce fer ainsi précipité est exempt

(1) En la faisant bouillir avec une quantité suffisante d'azotate ou de sulfate d'ammoniaque on aurait le même résultat. C. M.

de cuivre, et l'on peut doser ce fer en le dissolvant dans l'acide azotique, rendant la liqueur à peu près neutre avec l'ammoniaque et dosant le fer par la méthode du § 60, 4. Le liquide séparé du précipité de fer est porté à l'ébullition pour chasser toute l'ammoniaque, et le cuivre qu'il renferme est dosé comme il a été dit tout à l'heure.

Quand la solution cuivrique est trop diluée pour donner une coloration distincte directement par le cyanoferrure, on en réduit une quantité mesurée à un petit volume, on filtre en cas de besoin; si elle contient du fer, on la soumet au traitement précédent.

Dans le dosage du cuivre et du fer dissous dans l'eau, on évapore une quantité mesurée de ces eaux jusqu'à siccité, après une addition de quelques gouttes d'acide azotique, on chauffe pour détruire toutes les matières organiques qui pourraient colorer le liquide, on dissout le résidu dans une petite quantité d'eau avec une ou deux gouttes d'acide azotique, et on lave. Le liquide filtré est ajouté à la liqueur déjà obtenue, le fer est dosé dans le précipité et le cuivre dans les liquides filtrés réunis.

CYANOGENÈ.

$$CAz = 26$$

1 c.c. $\frac{N}{10}$ solution d'argent	= 0 ^{sr} ,0052	Cyanogène.
»	= 0 ^{sr} ,0054	acide cyanhydrique.
»	= 0 ^{sr} ,001302	cyanure de potassium.
» iode	= 0 ^{sr} ,003255	cyanure de potassium.

1. Par une solution titrée d'argent (LIEBIG).

§ 55. Cette méthode facile et exacte de doser le cyanogène dans l'acide cyanhydrique, les cyanures alcalins, etc., a été découverte par LIEBIG, qui l'a décrite in *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 102. Elle est fondée sur ce fait que si l'on ajoute une solution d'argent à une solution alcaline contenant du cyanogène, en agitant sans cesse le mélange, le précipité de cyanure d'argent n'est permanent qu'au moment où le cyanogène combiné à l'alcali et à l'argent forme un sel double soluble (en présence de la potasse, par exemple, on aura KCy, AgCy). Si l'on ajoute le plus faible excès d'argent en sus de la quantité nécessaire à cette combinaison, il se produit un précipité de cyanure d'argent, le cyanure double étant détruit. Aussi, connaissant la richesse de la solution d'argent, la quantité de cyanogène est facilement trouvée; l'équivalent Ag correspond à l'équivalent Cy.

Cette double combinaison est si stable, qu'en présence du chlorure de sodium elle ne donne de précipité permanent de chlorure d'argent, qu'au moment où la quantité d'argent nécessaire à la formation du cyanure double est faiblement dépassée.

SIEBOLD a démontré que ce procédé pouvait donner lieu à de graves erreurs dans le dosage de l'acide cyanhydrique libre si l'on ne prenait les précautions nécessaires :

(a) La solution d'hydrate sodique ou potassique doit être d'abord introduite dans le verre à essai, et l'acide cyanhydrique y est ajouté à l'aide d'une pipette. Si, au contraire, on versait d'abord cet acide, puis l'alcali, il pourrait y avoir une légère perte due à l'évaporation, cette perte est appréciable s'il s'écoule un délai avant l'addition de l'alcali.

(b) Le mélange d'acide cyanhydrique et d'alcali doit être abondamment dilué avec de l'eau avant qu'on y verse la solution d'argent. La dilution la plus convenable est de dix à vingt fois le volume de l'acide officinal ou de l'acide de SCHEELÉ. Avec ce degré de dilution, on saisit avec une grande précision le moment où la réaction est terminée.

(c) La quantité d'alcali que l'on emploie doit être aussi exactement que possible celle qui est nécessaire à la conversion de l'acide cyanhydrique en cyanure alcalin, car l'insuffisance et l'excès troublent l'exactitude des résultats. Avec un excès d'alcali les résultats sont un peu trop forts ; avec une quantité insuffisante ils peuvent être beaucoup trop bas, puisque l'acide cyanhydrique combiné seul est dosé par cette méthode.

Remarque. — En employant une pipette pour mesurer l'acide cyanhydrique, il est prudent d'engager un petit tampon de coton légèrement imprégné d'azotate d'argent dans l'extrémité supérieure, afin d'éviter tout danger d'inhalation de cet acide ; autrement il est préférable de le peser.

Exemple avec le cyanure de potassium : La quantité de cette substance à prendre pour l'analyse doit être telle que chaque c. c. corresponde à 1 p. 100 de cyanure pur, cette quantité $\approx 1^{\text{er}},30$ p. 100 c. c. En conséquence, on dissout $1^{\text{er}},30$ du produit commercial dans 100 c. c. d'eau, sans ajouter d'alcali, et si 54 c. c. $\frac{N}{10}$ argent sont nécessaires à produire un trouble stable, c'est que l'échantillon contient 54 p. 100 de cyanure pur.

2. Par une solution titrée de chlorure mercurique (HANNAY).

Cette méthode est décrite par son auteur dans le *Journal of the chemical Society*, 1878, p. 245, elle est très propre à l'examen technique des cyanures du commerce, etc., elle donne

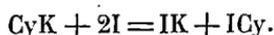
de bons résultats en présence des cyanates, des sulfocyanates, des sels alcalins et des composés d'ammoniaque et d'argent.

On obtient la solution type en dissolvant 13^{gr},537 de HgCl² dans l'eau, diluant au volume d'un litre. Chaque c. c. = 0^{gr},00651 de cyanure de potassium, ou 0^{gr},0026 Cy.

Pratique de l'analyse : Le cyanure est dissous dans l'eau, et le verre à essai placé sur un papier noir ou sur du velours noir ; on ajoute de l'ammoniaque en quantité modérée, et l'on verse la solution mercurique peu à peu en agitant sans cesse jusqu'à ce qu'il se produise une opalescence blanc-bleuâtre permanente. Avec des substances pures, la réaction est très sensible ; elle ne l'est plus autant avec les mélanges impurs du commerce.

3. Par l'iode (FORDOS ET GÉLIS).

Ce procédé, principalement applicable aux cyanures alcalins, est fondé sur ce fait que si l'on ajoute une solution d'iode à une solution de cyanure de potassium, l'iode se décolore tant qu'il y a du cyanure indécomposé. La réaction est exprimée par la formule :



En conséquence, 2 éq. d'iode représentent 1 éq. de cyanogène combiné ; aussi 1 c. c. de $\frac{\text{N}}{10}$ iode correspond à la moitié d' $\frac{1}{10000}$ d'éq. de cyanogène ou de ses composés. La fin de l'opération est indiquée par la couleur jaune de la solution d'iode, qui devient permanente.

Les cyanures du commerce contiennent généralement des alcalis caustiques ou monocarbonatés, qui détruisent la couleur de l'iode comme les cyanures ; aussi doit-on les convertir préalablement en bicarbonates, ce que l'on fait avantageusement par une addition d'eau chargée d'acide carbonique (eau gazeuse ordinaire).

Exemple : 5 grammes de cyanure de potassium sont dissous dans 500 c. c. d'eau ; on en prend 10 c. c. (0^{gr},1 de cyanure) avec une pipette, on dilue avec de l'eau à 250 c. c. environ, on ajoute l'eau gazeuse, puis $\frac{\text{N}}{10}$ iode à l'aide d'une burette, jusqu'à ce que la solution ait une coloration jaune permanente : 25,5 c. c. ont été nécessaires, lesquels $\times 0,003235$ donnent 0^{gr},083 au lieu de 0^{gr},1, ou 83 pour 100 de cyanure vrai. Le cyanure à essayer ne doit pas contenir de sulfure.

4. Par $\frac{\text{N}}{10}$ argent et le chromate pour indicateur.

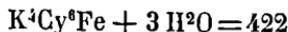
VIELHABER (*Archiv der Pharmacie* [3], XIII, p. 408) a montré que les solutions faibles d'acide cyanhydrique, l'eau d'amandes

amères, etc., peuvent être aisément titrées en les additionnant d'hydrate de magnésie en suspension dans l'eau pour les rendre alcalines, puis on ajoute une ou deux gouttes de chromate pour servir d'indicateur, et l'on verse $\frac{N}{10}$ argent jusqu'à ce que la coloration rouge apparaisse, comme dans le dosage des chlorures. Un c.c. de solution d'argent = $0^{\text{sr}},0027$ HCy.

Cette méthode s'applique très bien au dosage des solutions opaques d'acide cyanhydrique, telles que les solutions d'essence d'amandes amères, etc.; mais il faut s'assurer tout d'abord de l'absence du chlore, ou en connaître préalablement la quantité.

CYANOFERRURES ET CYANOFERRIDES

Cyanoferrure de potassium.



Fermétallique $\times 7,544 =$ cyanoferrure de potassium cristallisé.

Double sel de fer $\times 1,077 =$ — — —

1. Oxydation à l'état de cyanoferride par le permanganate (DE HAEN)

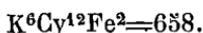
§ 55 a. Le cyanoferrure peut être dosé par le permanganate potassique qui le transforme en cyanoferride potassique. Le procédé est de facile application et les résultats exacts. Une solution titrée de cyanoferrure pur sert de base à l'opération, mais on peut s'en dispenser, si l'opérateur préfère calculer la force de son permanganate avec le fer ou ses composés. Si le permanganate est décimormal, il est très peu besoin de calcul (1 éq. = 422 servira comme nombre systématique, et par conséquent 1 c.c. de $\frac{N}{10}$ permanganate est égal à $0^{\text{sr}},0422$ de cyanoferrure). La solution titrée de cyanoferrure pur contient 20 grammes dans un litre; chaque c.c. contient $0^{\text{sr}},020$.

Pratique de l'analyse : 10 c.c. de la solution titrée de cyanoferrure sont mis dans une capsule de porcelaine blanche ou dans un verre à essai placé sur un papier blanc; on ajoute 250 c.c. d'eau; on l'acidule assez fortement avec de l'acide sulfurique et l'on fait couler le permanganate d'une burette tant qu'une coloration jaune uranium pure se manifeste, on continue alors peu à peu jusqu'à ce qu'une très légère coloration rosée apparaisse. DE HAEN, FRESENIUS et MOHR sont d'accord sur ce point que la fin de la réaction est gênée par le trouble qui se produit; je ne suis pas de cet avis, mais j'ai constamment observé que quand la solution de cyanoferrure est très diluée, par exemple $1/2$ gramme dans 250 ou 300 c.c. d'eau assez fortement acidifiée et que l'opération est effectuée dans une capsule bien blanche, le mélange reste limpide et l'on saisit

nettement la fin de l'opération ; une ou deux gouttes en excès de permanganate suffisent à donner la teinte rosée. J'attribue ces différences de résultats dans les expériences à ce fait que je me suis constamment servi de permanganate de potassium pur pour le titrage et d'acide sulfurique au lieu d'acide chlorhydrique.

Le cyanoferrure de potassium mélangé à du sulfo-cyanure peut être dosé avec une solution titrée de sulfate de cuivre, tout le ferrocyanogène passant en combinaison avec le cuivre ; on reconnaît la fin de l'opération en mettant une goutte du liquide avec une goutte de perchlorure de fer sur un papier à filtrer. Si le mélange contient des sulfures alcalins, il faut faire bouillir la solution avec du carbonate de plomb, filtrer, acidifier avec l'acide sulfurique, puis titrer avec la solution de cuivre.

CYANOFERRIDE DE POTASSIUM.



Fer métallique	×	5,88	=	Cyanoferride de potassium.
Double sel de fer	×	1,68	=	»
$\frac{N}{10}$ Hyposulfite	×	0,0329	=	»

2. Par l'iode et l'hyposulfite.

Ce sel peut être dosé soit par sa réduction en cyanoferrure et titrage avec le permanganate ou le bichromate comme précédemment, ou par la méthode de LENSSEN, laquelle repose sur ce fait que si l'on mélange l'iodure de potassium et le cyanoferride avec une quantité convenable d'acide chlorhydrique, de l'iode devient libre



la quantité d'iode est dosée par $\frac{N}{10}$ hyposulfite et l'eau amidonnée. Cette méthode ne donne pas, il est vrai, des résultats très satisfaisants, à cause des variations produites suivant que l'on opère sur des solutions diluées ou concentrées. C. MOHR a rendu ce procédé (voir Zinc, § 78,1) plus exact de la façon suivante : Le cyanoferride dissous dans une quantité convenable d'eau est additionné d'iodure de potassium cristallisé, puis d'acide chlorhydrique en quantité modérée, enfin d'un excès d'une solution de sulfate de zinc pur ; on laisse reposer pendant quelques minutes pour que la décomposition soit complète, on neutralise l'excès d'acide par le carbonate sodique, et on laisse un petit excès de ce dernier sel.

A ce moment tout le cyanoferride de zinc se trouve converti en cyanoferrure de zinc et une égale quantité d'iode est mise en liberté, laquelle est immédiatement titrée avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite

et l'amidon, et avec une grande exactitude. Un c.c. $\frac{N}{10}$ hyposulfite = 0^{sr},0329 de cyanoferride.

La moyenne de cinq dosages effectués par MOHR donne 100,21 au lieu de 100.

3. Réduction du cyanoferride en cyanoferrure.

Ce procédé s'impose quand il faut faire le dosage par le permanganate, on y parvient en faisant bouillir une quantité pesée de cyanoferride avec un excès de potasse ou de soude, ajoutant par petites quantités une solution concentrée de sulfate ferreux jusqu'à ce que le précipité qui se produit prenne une teinte noire qui indique que l'oxyde magnétique est formé. Puis on dilue la liqueur à un volume convenable, par exemple à 300 c.c., on mélange et l'on filtre sur un filtre sec; on en prend 50 ou 100 c.c., on ajoute de l'acide sulfurique et l'on titre comme précédemment avec le permanganate.

Les autres composés solubles de cyanoferrures ou de cyanoferrides peuvent être examinés de la même façon que les sels de potassium; quant aux composés insolubles on peut assez généralement les convertir en composés solubles en les faisant bouillir avec de la potasse caustique concentrée.

OR.

Au=196,5

1 c.c. d'acide oxalique normal = 0^{sr},655 d'or.

§ 56. L'essai technique des monnaies d'or est constamment pratiqué par la coupellation. Le trichlorure d'or a de grands usages dans la photographie et dans la dorure galvanique, aussi a-t-on quelquefois besoin de s'assurer de la valeur d'une solution de chlorure d'or du commerce.

Si l'on ajoute de l'acide oxalique à une solution de chlorure d'or (exempte d'acide azotique), en 18 ou 24 heures tout l'or sera précipité sous la forme métallique et une quantité correspondante d'acide oxalique aura disparu à l'état d'acide carbonique; si donc on connaît la quantité primitive d'acide oxalique, on pourra déterminer l'excès d'acide oxalique par le permanganate, après la complète précipitation de l'or, et l'on en déduira par le calcul la quantité d'or.

Exemple : Un tube de 15 grains (0^{sr},975) de chlorure d'or du commerce a été dissous dans l'eau, la liqueur a été diluée à 300 c.c., 20 c.c. de solution normale d'acide oxalique ont été ajoutés et le matras a été maintenu pendant 24 heures dans un

milieu chaud et obscur; après ce temps, tout l'or étant déposé, le liquide est limpide et incolore. 100 c.c. de ce liquide ont été mesurés avec une pipette et titrés avec $\frac{N}{10}$ permanganate; il en a fallu 23 c.c.; ce nombre $\times 3$ donne 7,5 c.c. acide oxalique normal, lesquels, déduits des 20 c.c. primitivement employés, laissent 12,5 c.c.; ce nombre $\times \frac{1}{3}$ d'éq. d'or (1 éq. de chlorure d'or décompose 3 éq. d'acide oxalique) = 0,655 ou 0^{sr},8195 d'or métallique, ou $\times 101$ (= $\frac{1}{3}$ éq. AuCl³) donne 1,2625; d'où résulte qu'il y avait 84 pour 100 de chlorure d'or au lieu de 100.

INDIGO.

§ 57. Cette substance commerciale a une composition très variable et l'on a publié de nombreux procédés pour doser l'indigotine ou la matière bleue qu'elle renferme. La plupart de ces procédés ont pour bases des essais faits avec de l'indigotine pure et leur exactitude est complètement annihilée dès que l'on opère sur un produit qui renferme d'autres matières végétales ou terreuses, telles que celles que l'on trouve constamment dans l'indigo du commerce.

Ces impuretés sont généralement du gluten d'indigo, du brun et du rouge d'indigo, de l'oxyde ferrique; on reconnaît ce dernier dans les cendres.

Les procédés volumétriques que nous allons publier donnent les résultats les plus exacts, aussi peuvent-ils être appliqués aux usages techniques. Dans deux de ces procédés on dissout l'échantillon dans l'acide sulfurique fumant avant de procéder au titrage, ce que l'on fera très commodément de la manière suivante :

On met dans un petit matras ou dans une bouteille pouvant être exactement fermée 1 gramme d'indigo en poudre fine avec 8 grammes d'acide (dans tous les cas l'acide est à l'indigo :: 8 : 1) et une cuillère à thé de petits grenats, ou, à défaut de ces derniers, de fragments de flint ou de verre dur; on ferme le flacon, et on le laisse pendant 8 ou 10 heures dans un lieu chaud dont la température n'excède pas 50° en les agitant fréquemment; l'échantillon est alors tout prêt à subir l'un des essais suivants :

1. Par le bichromate potassique (M^r KINLAY).

1 gramme d'indigo dissous comme il vient d'être dit est mis dans une capsule de porcelaine blanche de la contenance d'environ 1200 c.c., on ajoute 500 c.c. d'eau, on rince la bouteille à plusieurs reprises avec de l'eau, pour détacher toute la substance colorante des grenats ou du verre; on ajoute 4 à

5 grammes d'acide oxalique préalablement dissous dans quelques onces d'eau; on dilue le tout à 1000 c.c. : le liquide est prêt au titrage.

La solution titrée de bichromate contient 6 grammes de bichromate dans 1000 c.c. d'eau, aussi 1 gramme d'indigo étant pris à chaque essai, 1 c.c. de bichromate correspond à 1 p. 100 d'indigotine.

On opère en versant le bichromate dans le mélange d'indigo un peu chaud, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le liquide n'apparaisse ni bleu ni vert quand on en étale une goutte sur une feuille de papier blanc.

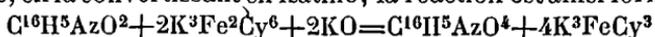
En ajoutant la solution de bichromate à la liqueur bleue et surtout vers la fin de l'opération, il faut attendre pendant quelques instants, avant de verser une nouvelle quantité de bichromate, que l'effet se soit produit. L'opération terminée, le mélange est de couleur vert olive et devient en quelques minutes d'un brun doré. Les dernières traces de la matière bleue sont encore mieux vues si l'on dessèche le papier et qu'on l'examine à la lumière transmise. Une petite expérience rend un œil inexpérimenté plus apte à juger de la fin de l'opération : dans le cas de doute, on met une petite quantité du mélange dans un verre à expériences, puis une goutte du réactif, alors on compare avec une autre portion du liquide placée dans un verre semblable, pour s'assurer s'il reste quelques traces de la matière bleue.

Comme la matière colorante brune de l'indigo exerce une action sensible sur le réactif, on en dissout 10 grains (0^{sr},65) dans l'acide sulfurique comme à l'ordinaire, on porte le volume à 1 pinte (567 c.c.), on introduit des bandes de fort papier dans le liquide bleu, on les y laisse pendant dix minutes, puis on les dessèche. En soumettant des indigos de pureté et de richesse connues au même traitement et comparant les résultats, on reconnaît que ces indigos, renfermant une grande quantité de matière brune, communiquent au papier une teinte verte, qui varie d'intensité avec la quantité de matière brune.

Des expériences faites avec de l'indigo pur il résulte que la quantité de bichromate nécessaire à la décoloration de la solution bleue est moindre si l'on a employé de l'acide oxalique que si l'on a eu recours à l'acide chlorhydrique aidé de la chaleur.

2. Par le Cyanoferride de potassium (ULLGREEN).

Cette méthode est fondée sur ce fait que le prussiate rouge détruit la couleur bleue de l'indigo en présence de l'alcali libre, en la convertissant en isatine; la réaction est ainsi formée:



L'emploi de la soude ou de la potasse caustique donne, il est

vrai, une réaction différente si l'on en varie les quantités et si l'on opère à une haute température; aussi est-il convenable de se servir de carbonate sodique.

Voici le procédé d'ULLGREEN (*Journal of the chemical Society*, 1865, p. 223):

(1) On doit éviter l'emploi d'une trop grande quantité d'acide sulfurique pour la dissolution de l'indigo et ne pas dépasser 50° C., parce que, surtout avec les sortes impures d'indigo, il y aurait un dégagement considérable d'acide sulfureux, et que les combinaisons avec l'acide sulfurique cessent en partie de se dissoudre dans l'eau quand on dilue le liquide; tel est l'acide sulfo-purpurique.

La quantité convenable d'acide sulfurique est dix fois le poids de l'indigotine et huit fois celui de l'indigo; l'acide est de la force de celui que l'on obtient en ajoutant à de l'acide fumant juste assez d'eau pour qu'il ne soit plus qu'un peu fumant. Avec un acide de cette force la formation d'une certaine quantité d'acide sulfo-purpurique est de moindre importance; pourvu qu'au moment de mesurer le liquide à essayer on ait le soin de l'agiter.

(2) La solution d'indigo doit être très diluée, et un échantillon de cette solution est mis en réserve. Pour préparer la solution type, on dissout 1 gramme d'indigotine pure dans 10 grammes d'acide sulfurique, on ajoute de l'eau pour avoir 1 litre de solution, et l'on dilue aussi 10 c.c. de cette liqueur au volume de 1 litre; cette dernière solution contient donc 10 milligrammes d'indigotine. La solution d'indigotine à essayer doit être d'autant plus diluée que celle de l'échantillon est elle-même plus claire.

(3) La solution de carbonate sodique doit être saturée à froid. 20 c.c. de cette solution sont ajoutés à la solution d'indigo qui a été mesurée puis diluée pour être titrée; elle est proportionnée à une valeur d'indigotine d'environ 10 milligrammes, ou un peu inférieure à cette quantité.

(4) La solution de cyanoferride doit être très diluée. Si 5^{sr},023 de ce sel sont dissous dans 1 litre d'eau, puis additionnés d'une certaine quantité d'hydrate sodique, 1 c.c. de cette solution détruit 1 milligramme d'indigotine. Mais si l'on se sert d'une quantité correspondante de carbonate sodique, une autre réaction a lieu, qui nécessite l'emploi d'une quantité de cyanoferride à peu près double. Cela n'a pas d'importance pratique, pourvu que l'on connaisse combien il faut d'une solution de cyanoferride d'une force donnée pour détruire 1 milligramme d'indigotine en solution rendue alcaline par le carbonate sodique. La solution de cyanoferride employée dans des essais contenait 2^{sr},5115 de ce sel dans un litre, par conséquent 2 c.c. de cette solution changeaient 1 milligramme d'indigotine en isatine.

(5) Quand on se sert de carbonate sodique et que le liquide est dilué au degré susdit, le changement de coloration est tel que la coloration bleue disparaît graduellement sans qu'une nuance verte apparaisse, ce qui ne manquerait pas d'arriver si la dilution était moindre. L'opération est considérée comme terminée quand le liquide a pris une teinte gris-jaune, ou généralement dès que toute teinte bleue a disparu.

Le titrage doit être lent avec agitation fréquente avec une tige de verre ; on le pratique plus commodément dans une grande capsule de porcelaine, car le changement de coloration y est plus facile à distinguer.

Exemples : 1 gramme d'indigotine pure a été dissous dans 10 grammes d'acide sulfurique et la solution a été diluée à 1 litre ; 10 c.c. de ce liquide mélangé dans un vase de porcelaine à 1 litre d'eau et à 20 c.c. de solution de carbonate sodique saturée à froid exigent à la température de 18° C., en trois essais : 34,5 c.c., 35, 35 c.c., 35, 5 c.c., moyenne 35 c.c. de solution de cyanoferride.

1 gramme d'indigo du Bengale n° 1, lequel, par la réduction d'une part avec le sucre de raisin, d'autre part avec le sulfate ferreux et la soude, donnait 62 pour cent d'indigotine, a été dissous dans 8 grammes d'acide sulfurique et dilué au volume d'un litre ; 10 c.c. de ce liquide mélangés à 750 c.c. d'eau et à 20 c.c. de solution saturée à froid de carbonate sodique, a exigé, à la température 18° C. en quatre essais : 23, 22, 22,5, et 23 c.c. de solution de cyanoferride : moyenne 22, 6 c.c. Mais $35 : 22,6 = 100 : x = 64, 4$ pour cent d'indigotine, par conséquent 2 pour cent de plus que le nombre trouvé par réduction.

Les résultats aussi rapprochés, avec 2 à 4 p. 100 d'excédent sur les résultats donnés par la méthode de réduction ont été obtenus dans des expériences sur quelques autres sortes d'indigo.

IODE.

$$I = 126,5$$

$$1 \text{ c.c. } \frac{10}{N} \text{ hyposulfite} = 0^{\text{r}},01265.$$

$$\text{« } \quad \text{»} \quad = 0,01635 \text{ iodure de potassium.}$$

1. Par distillation.

§ 58. L'iode libre est d'un dosage facile ; on le dissout dans l'iodure de potassium, on le titre avec l'amidon et $\frac{N}{10}$ hyposulfite, comme il est dit au § 35.

L'iode à l'état de sels haloïdes (tels sont les iodures alcalins)

(1) Je rappelle ici à l'opérateur combien il est très important qu'il s'assure de la force exacte des solutions titrées d'iode et d'hyposulfite comparées l'une à l'autre. Ces deux solutions sont soumises à des changements continus suivant la température à laquelle on les conserve, la quantité de

peut être soumis à la distillation avec l'acide chlorhydrique et une autre substance capable de mettre concurremment avec lui l'iode en liberté; cet iode libre sera recueilli dans une solution d'iodure de potassium, puis titré comme à l'ordinaire avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite.

L'oxyde ferrique est une des formes préférables, ou ses combinaisons; si donc l'acide iodhydrique ou quelque composé de même ordre, en solution alcaline, est mélangé à un excès d'oxyde ferrique, et distillé dans l'appareil fig. 23 ou 26, on a la réaction :



La meilleure forme sous laquelle on doit employer l'oxyde ferrique est celle de sulfate double d'oxyde ferrique et d'ammoniaque ou de potasse (alun de fer).

L'iodure et l'alun de fer sont introduits dans un petit matras, fig. 26, avec de l'acide sulfurique ($D = 1,3$), le bouchon est serré et le tube distillatoire bien fixé. Dans ce cas spécial le tube ne plonge pas dans la solution d'iodure de potassium, mais il reste à une courte distance de ce tube; aussi son extrémité ne doit-elle pas être terminée en pointe effilée, comme la figure l'indique, mais être coupée droite. La cause de cette disposition est qu'il ne s'agit pas de distiller du chlore pour faire déposer l'iode d'une solution d'iodure comme c'est le cas ordinaire, mais de distiller de l'iode, qui pourrait rapidement engorger un tube rétréci et s'opposer à la marche de l'opération.

Tant que la distillation marche, la vapeur entraîne l'iode dans la solution d'iodure; celle-ci doit être en quantité suffisante pour l'absorber tout entière. L'opération est terminée quand il ne paraît plus y avoir de vapeurs violettes dans le matras; pour en être certain, on vide dans un verre à essai le tube d'iodure qui a condensé l'iode, on le remplace par un tube contenant de l'amidon et de la solution nouvelle d'iodure, puis on chauffe de nouveau : la plus minime trace d'iode sera retrouvée dans ce liquide refroidi en produisant l'iodure bleu d'amidon. Si cet essai indique qu'il y a eu de l'iode condensé, on mélange les deux liquides et on titre le mélange avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite comme à l'ordinaire.

lumière qu'elles reçoivent, etc., aussi est-il absolument nécessaire dans les analyses multipliées qui sont faites avec ces deux réactifs de vérifier leur parfaite conformité en pesant de temps en temps une petite quantité d'iode pur et sec et le titrant avec la solution type d'hyposulfite.

On peut remplacer l'alun de fer par le perchlorure ferrique, mais ce sel doit être exempt d'acide azotique libre ou de chlore actif (on le prépare de préférence avec Fe^2O^3 sec et HCl).

On peut contrôler l'analyse en titrant l'oxyde ferreux de la cornue avec $\frac{\text{N}}{10}$ permanganate ou bichromate.

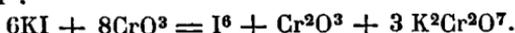
2. Mélange d'iodures, bromures et chlorures.

DONATH (*Z. a. C.*, XIX, p. 19) a montré que l'iode peut être très exactement dosé en présence d'autres sels halogènes à l'aide d'une solution contenant 2 à 3 p. 100 d'acide chromique exempt d'acide sulfurique.

Dans le cas d'un mélange d'iodures et de chlorures, l'action est parfaitement régulière et tout l'iode peut être condensé dans une solution d'iodure de potassium sans que le chlore soit un obstacle.

Si le mélange contient du brome, la solution d'acide chromique doit être un peu plus diluée, et la distillation n'être pas prolongée au delà de 2 ou 3 minutes après que l'ébullition a commencé, sans quoi une petite quantité de bromure est décomposée.

La réaction, dans le cas de l'iodure de potassium, est représentée par :



La distillation est faite dans l'appareil de Mohr (fig. 26) en servant de 50 c.c. de solution chromique pour 0^{gr},3 d'iode.

Le titrage est pratiqué avec l'hyposulfite comme à l'ordinaire.

3. Titrage avec $\frac{\text{N}}{10}$ argent et sulfocyanate.

Les solutions d'argent et sulfocyanate sont décrites au § 39.

L'iodure est dissous dans 300 ou 400 fois son poids d'eau dans un matras fermant bien, et l'on y fait couler $\frac{\text{N}}{10}$ argent de la burette en agitant constamment jusqu'à ce qu'il apparaisse un précipité cailleboté indiquant un excès d'argent. Le sel ferrique pour indicateur et l'acide azotique sont alors ajoutés en proportion convenable, et l'excès d'argent dosé avec le sulfocyanure comme il est dit au § 39.

4. Oxydation de l'iode combiné par le chlore (GOLFIER-BESSEYRE ET DUPRÉ).

Cette méthode de dosage de l'iode, merveilleuse par sa sensibilité, repose sur sa conversion en acide iodique par le chlore libre. Si l'on traite par l'eau chlorée, par petites quantités, une solution d'iodure de potassium, il se forme du chlorure d'iode

(ICI). Si l'on ajoute de l'amidon, du chloroforme, du benzol, ou du sulfure de carbone, l'amidon se colore en bleu et les liquides se colorent en violet. Une nouvelle addition de chlore, en quantité suffisante, produit du pentachlorure d'iode (ICl_5), ou, si la réaction s'effectue en présence de l'eau, de l'acide iodique (IO_3H). Ces substances ne donnent lieu à aucune coloration; la sensibilité de cette réaction a été utilisée, indépendamment de toute autre, par GOLFIER-BESSEYRE et DUPRÉ, pour le dosage de l'iode. On doit l'emploi de l'amidon à GOLFIER-BESSEYRE; c'est DUPRÉ qui a proposé le chloroforme ou le benzol avec l'eau de chlore très diluée. La méthode de Dupré est préférable dans la plupart des cas.

Exemple: 30 c. c. d'eau faiblement chlorée ont été versés dans un verre à essai avec de l'iodure de potassium et de l'amidon, puis titrés avec $\frac{\text{N}}{10}$ hyposulfite; il a fallu 17 c. c. d'hyposulfite.

10 c. c. de solution d'iodure de potassium contenant 0,010 d'iode ont été versés dans une bouteille fermée, on a ajouté du chloroforme, puis de l'eau chlorée, à l'aide de la burette, en agitant sans cesse, jusqu'à ce que le chloroforme ait cessé d'être rouge: la quantité employée est de 85,8 c. c. L'excès de chlore a été vérifié par une addition de bicarbonate sodique, d'iodure de potassium et d'amidon. Une faible coloration bleue se manifeste, laquelle disparaît par une addition de 1,2 c. c. d' $\frac{\text{N}}{10}$ hyposulfite. Maintenant, comm 30 c. c. de solution de chlore exigent 17 c. c., les 85,8 cc., exigent 48,62 c. c. d'hyposulfite. De ce nombre il faut déduire 1,2 c. c. en excès, il reste donc 47,42 c. c. $\frac{\text{N}}{100} = 4,742$ c. c. de $\frac{\text{N}}{10}$ hyposulfite, lesquels $\times 0,00211$, le sixième d' $\frac{1}{10000}$ éq. (1 éq. d'acide iodique mettant en liberté 6 éq. d'iode), donnent 0,010056 d'iode au lieu de 0,01.

MOHR a perfectionné cette méthode en dispensant de l'emploi du chloroforme et des autres liquides similaires.

Le composé d'iode pesé est mis dans un matras fermé, on ajoute de l'eau chlorée en excès à l'aide d'une grande burette jusqu'à ce que toute coloration jaune ait disparu. Une goutte du mélange mise au contact d'une goutte d'eau amidonnée ne donne pas la coloration bleue; on ajoute alors du bicarbonate sodique au mélange jusqu'à ce qu'il soit neutre ou faiblement alcalin, puis de l'iodure de potassium et de l'amidon; on verse alors $\frac{\text{N}}{10}$ hyposulfite pour faire disparaître la coloration bleue. La force de l'eau chlorée étant connue le calcul ne présente pas de difficultés.

MOHR a obtenu par ce moyen 0^{sr},010108 d'iode au lieu de 1^{sr},01.

5. Oxydation par le permanganate (REINIGE).

Ce procédé de dosage de l'iode en présence des bromures et des chlorures donne des résultats satisfaisants.

Quand on mélange de l'iodure de potassium et du permanganate, la coloration rose de ce dernier disparaît, un précipité brun de peroxyde de manganèse prend naissance, et il reste en solution de la potasse libre et de l'iodate potassique. 1 équivalent I = 126,5 réagit sur 1 équivalent $K^2Mn^2O^8 = 316$, d'où



La chaleur accélère la réaction, et il est convenable, surtout avec les solutions faibles, d'ajouter une petite quantité de carbonate potassique pour accroître l'alcalinité. Il ne doit pas y avoir de substances organiques.

On se sert avantagement d'une solution $\frac{N}{10}$ de permanganate et d'hyposulfite dans ce procédé, mais il faut préalablement fixer exactement la réaction de l'une de ces solutions sur l'autre de la façon suivante : 2 c.c. de solution de permanganate sont très dilués avec de l'eau, on ajoute quelques gouttes de carbonate sodique et l'on verse l'hyposulfite par petites quantités jusqu'à ce que la coloration rosée ait complètement disparu. Un léger trouble dû à la précipitation de l'hydrate d'oxyde manganique n'empêche pas de saisir le moment exact où la réaction est terminée.

Pratique de l'analyse : Le composé iodé est dissous dans l'eau, et toujours à l'état d'iodure alcalin ou terreux, il est chauffé jusqu'à une douce ébullition, rendu alcalin par une addition de carbonate sodique ou potassique, puis on y verse du permanganate jusqu'à ce qu'il y en ait un sensible excès, ce que l'on reconnaît en enlevant du feu le liquide pendant une minute, le précipité se dépose et le liquide qui le surnage est de couleur rose ; le tout est versé dans un matras de 500 c.c., refroidi, dilué jusqu'au trait et l'on prend 100 c.c. de ce liquide que l'on titre avec l'hyposulfite. La quantité d'hyposulfite employée $\times 3$ donne la proportion pour le liquide total, d'où l'on déduit la quantité d'iode. Pour prouver l'exactitude de ce procédé dans un mélange d'iodures, de bromures et de chlorures avec un excès d'alcali, on a fait les expériences suivantes : 7 grammes de bromure de potassium du commerce, la même quantité de chlorure de sodium, 1 gramme d'hydrate de potasse et un gramme de carbonate de la même base, ont été dissous dans une quantité convenable d'eau, et le tout chauffé jusqu'à l'ébullition ; on a peu à peu ajouté du permanganate pour détruire les traces d'iode et des autres impuretés réagissant sur le permanganate tant que la décoloration a eu lieu ; un très faible excès a donné une coloration verte (manganate). A ce mélange on a ajouté 0^{gr},1246 d'iode pur, et le titrage continué comme il a été dit plus haut a donné 0^{gr},125 d'iode.

Avec des solutions systématiques de permanganate et d'hyposulfite le calcul est le suivant :

$$1 \text{ c.c. } \frac{N}{10} \text{ solution} = 0^{\text{er}},01265 \text{ I.}$$

6. Par les vapeurs nitreuses et le sulfure de carbone

(FRESSENIUS).

Ce procédé exige les solutions types suivantes :

(a) *Iodure de potassium*, environ 5 grammes par litre.

(b) *Hyposulfite sodique*, $\frac{1}{10}$ de la solution normale, 12^{er},4 par litre ou à peu près.

(c) *Acide nitreux*, obtenu en faisant passer le gaz dans de l'acide sulfurique assez fort jusqu'à ce qu'il soit saturé.

(d) *Sulfure de carbone pur*.

(e) *Solution de bicarbonate sodique*, préparée en dissolvant 5 grammes de ce sel dans un litre d'eau, et ajoutant 1 c.c. d'acide chlorhydrique.

Pour fixer tout d'abord la force de la solution d'hyposulfite par rapport à l'iode, on met 50 c.c. de la solution d'iodure dans un flacon de 500 c.c. muni d'un bouchon, puis 150 c.c. d'eau, puis 20 c.c. de sulfure de carbone, puis de l'acide sulfurique, enfin 10 gouttes de solution nitreuse. On ferme le flacon, et l'on agite vivement ce mélange, puis on laisse déposer le sulfure de carbone et l'on verse le liquide bien clair qui surnage dans un autre flacon bien propre. À trois ou quatre reprises on traite le sulfure de carbone par l'eau, de la même façon pour enlever l'acide aussi complètement que possible, et l'on recueille les eaux de lavage dans un flacon; on ajoute 10 c.c. de sulfure de carbone aux eaux de lavage, on agite bien, et si le sulfure se colore tant soit peu on renouvelle les lavages comme précédemment. Finalement les deux quantités de sulfure de carbone sont versées sur un filtre mouillé, lavé et jusqu'à ce que ce sulfure soit entièrement débarrassé d'acide libre, après quoi on perce le filtre et l'on fait couler dans un petit flacon bien propre le sulfure de carbone qui contient tout l'iode en solution, on ajoute 30 c.c. de solution de bicarbonate sodique, puis on porte le mélange sous la burette d'hyposulfite, on laisse couler cette solution jusqu'à ce que la coloration violette ait totalement disparu. On agite le mélange pendant cet écoulement. La quantité d'hyposulfite ainsi employée représente le poids de l'iode contenu dans 50 c.c. de la solution type d'iodure de potassium, elle peut servir de base pour connaître le poids d'iode que renferme une solution de même espèce.

Pour titrer de très minimes quantités d'iode, on se sert de solutions faibles et de petits vases.

7. Par $\frac{N}{10}$ solution d'argent et l'iodeure d'amidon (PISANI).

Les détails de ce procédé sont donnés dans le chapitre de l'essai de l'argent (§ 70, 2). Cette méthode est excessivement commode pour doser de petites quantités d'iode combiné en présence des chlorures et des bromures, d'autant plus que la solution d'argent ne réagit pas sur ces corps avant que la coloration bleue ait disparu.

FER.

Fe = 56.

1 c.c. $\frac{N}{10}$ permanganate, bichromate ou hyposulfite	= 0,0036 Fe
» » »	= 0,0072 FeO
» » »	= 0,0080 Fe ² O ³
» » »	= 0,0392 double sel de fer.

1. Dosage à l'état de sels ferreux.

§ 59. Le dosage du fer à l'état de sels ferreux a déjà été décrit aux § 31, 32 et 34: Le présent chapitre est une amplification des méthodes déjà données en vue de les appliquer plus spécialement aux minerais et aux produits des fabriques de fer; mais avant d'appliquer le procédé du permanganate ou du bichromate à ces substances, comme beaucoup d'opérateurs préfèrent, avec raison, titrer ces solutions avec du fer métallique, spécialement pour les analyses de fer, la méthode suivante passe pour la meilleure :

On prend du fil de fer doux et bien nettoyé avec du papier et l'on en pèse exactement un gramme environ, on le met dans un matras

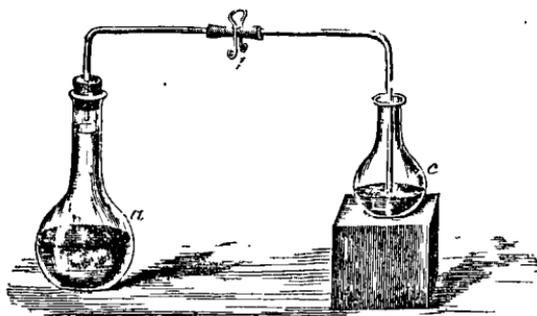


Fig. 31.

la pince-robinet. Le matras *a* est fermé par un bouchon de caoutchouc bien serré, à travers lequel passe un tube de verre recourbé.

a de 250 c.c. avec 100 c.c. d'acide sulfurique pur dilué (1 partie d'acide concentré pour 5 p. d'eau); on ajoute à peu près 1 gramme de bicarbonate sodique, et l'on ajuste les deux parties de l'appareil (fig. 31) en laissant ouverte

Le matras *c* contient 20 ou 30 c.c. d'eau distillée pure. Le matras *a* est placé sur un support au-dessus d'une lampe qui en élève le contenu doucement à l'ébullition, on le maintient à cette température jusqu'à ce que le fer soit dissous; pendant ce temps on porte à l'ébullition dans un autre vase environ 300 grammes d'eau distillée pour en chasser tout l'air et on laisse refroidir. Dès que le fer est dissous, on enlève la lampe et l'on ferme la pince-robinet: le liquide à peu près refroidi, on ouvre la pince-robinet et l'eau de lavage rentre dans le matras *a* avec l'eau bouillie, que l'on ajoute encore jusqu'à ce que le matras soit rempli à peu près jusqu'à la marque. L'appareil est alors démonté, le matras *a* bien fermé avec un bon bouchon de caoutchouc est abandonné au refroidissement à la température du laboratoire. Finalement le flacon est rempli exactement jusqu'à la marque avec de l'eau distillée bouillie, et le tout bien agité et mélangé. S'il reste quelques traces de carbone indissous on les laisse déposer, puis on prend avec une pipette 50 c.c. du liquide, correspondant à $\frac{1}{2}$ du poids du fer, et on les titre avec le permanganate ou le bichromate.

Si l'on opère avec le permanganate on dilue les 50 c.c. avec de l'eau distillée récemment bouillie et refroidie, et l'on verse peu à peu la solution titrée avec une burette à robinet divisée en $\frac{1}{10}$ c.c. jusqu'à ce que l'on aperçoive une légère teinte rose.

Si l'on se sert de bichromate la solution doit être peu évaluée et l'opération conduite comme au § 34.

Strock (C. N., XXXIX, p. 47) a publié le tracé et la description d'un matras particulier et d'un entonnoir d'excellente disposition pour effectuer la solution du fer ou du minéral de fer dans les acides à l'abri de l'air.

Si les solutions de permanganate ou de bichromate ont été bien préparées avec des réactifs très purs, il est très probable qu'on les trouvera exactes en les titrant par le procédé qui vient d'être décrit, en tenant compte de l'impureté connue du fer métallique que l'on peut évaluer à 0,4 p. 100; mais pour s'assurer exactement du pouvoir réel de la solution il faut la prouver complètement et ne pas se servir de solutions systématiques; on est forcé d'opérer comme il suit. Supposons donc que l'on ait dissous de la façon dite 1^{gr},030 de fer, et que la moyenne de trois dosages ait fait reconnaître une moyenne de 21,3 c.c. de permanganate, la quantité de fer pur transformée par 100 c.c. de solution titrée est trouvée comme il suit: $\frac{1,03}{5} = 0^{\text{gr}}, 210$ de fil de fer, mais comme il n'est pas pur la correction suivante est nécessaire: $0,210 \times 0,996 = 0^{\text{gr}}, 20915$ poids réel du fer pur; de là l'équation $21,3 \text{ c.c.} : 0^{\text{gr}}, 20915 = 100 \text{ c.c.} : x^{\text{gr}} = 0^{\text{gr}}, 98197$, d'où 100 c.c. de ce permanganate représentent $0^{\text{gr}}, 98197$ de fer métallique pur.

Les mêmes calculs sont naturellement applicables à la solution de bichromate, mais comme la fin de l'opération est obtenue par un indicateur externe, le titrage doit être répété deux ou trois fois pour obtenir une plus grande exactitude.

Le double sel de fer convient très bien pour régler des solutions titrées, mais il doit être préparé avec des matières d'une extrême pureté, bien desséché sous la forme granulaire et conservé à l'abri de la lumière dans des flacons secs et bien fermés. En cet état il se conserve inaltéré pendant des années, on ne le dissout dans l'eau qu'au moment d'en faire usage. Si ce sel n'était pas rigoureusement exempt d'oxyde ferrique, parce qu'il aurait été mal préparé, il faudrait immédiatement le dessécher complètement et le conserver comme il a été dit, sa valeur réelle comme sel ferreux serait déterminée par comparaison avec du fer métallique et le facteur trouvé serait appliqué aux pesées.

Il ne faut surtout jamais oublier que les sels ferreux sont beaucoup plus stables en solution dans l'acide sulfurique que dans l'acide chlorhydrique, et qu'autant que possible il faut faire usage de l'acide sulfurique comme dissolvant. S'il faut se servir de l'acide chlorhydrique, on appliquera dans toute leur rigueur les précautions indiquées au § 31, 3.

2. Dosage du fer pur dans l'acier, dans le fer fondu et travaillé, dans le fer laminé, etc. (MÉTHODE DE MOHR).

Au lieu de la méthode communément employée jusqu'à présent de doser les impuretés dans les échantillons de fer et d'acier manufacturés, ce procédé s'applique au dosage délicat du fer lui-même, il est fondé sur un principe semblable à l'essai de l'argent de GAY-LUSSAC; c'est dire que cette méthode d'analyse peut conduire à une extrême exactitude.

On emploie deux solutions titrées de bichromate potassique; la première est préparée de telle sorte que 100 c.c. convertissent 1 gramme de fer en peroxyde; la seconde solution ou solution décime est un dixième de la précédente.

La solution de bichromate N°1 est préparée en dissolvant 8^{gr},783 de sel pur pour un litre de solution dans l'eau distillée à 16° C. La solution décime N°2 s'obtient en prenant 100 c.c. de la solution N° 1 et la diluant au volume d'un litre.

100 c.c. solution N° 1 = 0^{gr},01 de fer.

100 c.c. solution N° 2 = 0^{gr},001 de fer.

Pratique de l'analyse : On réduit en poudre fine dans un mortier d'acier l'échantillon de fer à examiner ; s'il est en fil ou à l'état de fer doux on le divise en petits morceaux et l'on en pèse exactement $1^{\text{sr}},050$ que l'on introduit dans l'appareil fig. 29, ou dans un appareil à peu près semblable et que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique pur ou dans l'acide sulfurique pur. Quand la solution est terminée, on ajoute 100 c.c. de la solution de bichromate N° 1 (contenant $0^{\text{sr}},8785$ de bichromate, laquelle suffit exactement à peroxyder 1 gramme de fer pur) ; puis on ajoute la solution décime avec une petite burette jusqu'à ce qu'une goutte de mélange mise au contact du cyanoferride potassique ne produise plus de coloration bleue. L'analyse est calculée comme à l'ordinaire.

Exemple : 1,05 d'acier BESSEMER est dissous dans de l'acide sulfurique pur, on ajoute 100 c.c. de la solution de bichromate N° 1, puis 39 c.c. de la solution N° 2 pour compléter l'oxydation ; par conséquent il y avait $1^{\text{sr}},039$ de fer pur dans les $1^{\text{sr}},05$ de fer pris pour l'analyse, ce qui correspond à 989,4 p. 1000 ou à 98,94 p. 100.

A la place de la solution empirique ci-dessus, on se sert avec un égal succès des solutions ordinaires décimales et centimales de bichromate ou de permanganate. Comme 100 c.c. de solution décimale correspondent à $0^{\text{sr}},56$ de fer, il est nécessaire de peser une quantité de fer un peu plus forte, soit $0^{\text{sr}},58$ ou $0^{\text{sr}},60$; 100 c.c. de la solution décimale sont ajoutés et l'analyse est complétée avec la solution centimale.

Réduction des composés ferriques en sels ferreux.

Cette transformation s'obtient avec du zinc métallique si l'on se sert de permanganate, ou avec le chlorure stanneux si l'on emploie la solution de bichromate. Quelques opérateurs se servent d'autres agents de réduction, comme le sulfite ou l'hyposulfite sodique, de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate d'ammoniaque, etc. Mais les méthodes du zinc et de l'étain sont plus simples et préférables. Le zinc doit être exempt de fer, ou s'il en renferme un peu, on doit en connaître la proportion exacte et en tenir compte ; d'autre part, les fragments de zinc seront entièrement dissous avant que l'on procède au titrage. La forme la meilleure sous laquelle le zinc doit être employé est celle de la poudre de zinc obtenue en pilant le métal dans un mortier chauffé à 210° , tamisant le produit pour séparer la partie la plus fine, et conservant les parcelles granuleuses pour l'usage.

La solution de chlorure stanneux doit être limpide ; il est avantageux qu'elle contienne 10 à 15 grammes par litre, comme

au § 34. 2. Le point de la réduction exacte dans le liquide bouillant est très exactement indiqué par la disparition de la coloration du sel ferrique; mais on s'en assure par l'emploi d'une solution récente de sulfocyanure de potassium étalée par gouttes sur une soucoupe blanche, en ayant soin de porter aussi promptement que possible la goutte de solution de fer au contact du sulfocyanure, pour éviter la réoxydation à l'air. La production d'une légère teinte rosée est le point terminal de l'opération. Quand ce point est atteint, on ajoute deux ou trois gouttes de la solution de bichromate à la liqueur et l'on répète l'essai: s'il y a manifestation d'une légère, mais indubitable coloration avec le sulfocyanure, il y a preuve en même temps qu'il n'y a pas un excès de sel stanneux, et le titrage peut être immédiatement commencé.

DOSAGE DU FER A L'ÉTAT DE SEL FERRIQUE.

. 1. Dosage direct du fer par le chlorure stanneux.

§ 60. La réduction du fer de l'état de sel ferrique à celui de sel ferreux vient d'être exposée; on a pu voir que le principe sur lequel repose la réaction est applicable au dosage direct du fer, car il est, de fait, simplement l'inverse du procédé ordinaire de titrage par le permanganate et le bichromate.

FRESENIUS a publié une série d'essais sur le côté faible de ce procédé, d'où il conclut qu'à l'aide de soins on arrive à des résultats tout à fait exacts. Voici un résumé de ce procédé:

(a) Une solution d'oxyde ferrique d'une force connue est d'abord préparée en dissolvant $10^{\text{gr}},04$ de fil de fer doux (= 10 grammes de fer pur) dans l'acide chlorhydrique, ajoutant du chlorate de potasse pour compléter l'oxydation, faisant bouillir pour chasser l'excès de chlore et diluant au volume de 1 litre.

(b) Une solution limpide de chlorure stanneux, d'une richesse telle qu'il faille à peu près un volume de cette solution et deux volumes de la solution de fer pour que la réaction soit complète (§ 34, 2).

(c) Une solution d'iode dans l'iodure de potassium, contenant environ $0^{\text{gr}},010$ d'iode dans 1 c.c. (si l'opérateur possède la solution décimale d'iode, elle est également applicable). L'opération se pratique comme il suit:

(1) 1 ou 2 c.c. de la solution d'étain sont placés dans un verre à essai avec un peu d'eau amidonnée, puis l'on verse la solution d'iode à l'aide d'une burette jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste; cette quantité est notée.

(2) 50 c.c. de solution de fer (= $0^{\text{gr}},3$ de fer) sont versés dans un petit matras avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, et

chauffés à une douce ébullition (préférentiellement sur une plaque chaude) ; on fait alors écouler la solution d'étain d'une burette jusqu'à ce que la coloration jaune de la liqueur soit à peu près détruite ; on ne fait plus couler que goutte à goutte, en attendant après chaque addition jusqu'à ce que la coloration ait entièrement disparu et que la réduction soit terminée. Si l'écoulement a été bien conduit, on n'a pas employé plus de liqueur d'étain qu'il ne convenait ; mais pour éviter toute erreur à ce sujet, la solution est refroidie, additionnée d'une petite quantité d'eau amidonnée, puis de solution d'iode, goutte à goutte, jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste. Comme on connaît (en 1) la force de la solution d'iode comparée à celle de l'étain, l'excès de la solution correspondant à l'iode employé est réduit de la quantité primitive, ce qui conduit à avoir le volume de la solution d'étain qui correspond à 0^{sr},5 de fer.

L'opérateur est donc désormais en situation de doser une quantité inconnue de fer qui existe dans une solution donnée, à l'état ferrique, au moyen d'une solution d'étain.

Si le fer existe partiellement ou complètement à l'état d'oxyde ferreux, on l'oxyde d'abord par une addition de chlorate potassique, on chasse l'excès de chlore par l'ébullition, ainsi que cela a été dit en *a*.

Exemple : 50 c.c. de solution de fer, contenant 0^{sr},5 de fer, exigent 25 c.c. de solution d'étain.

Une solution contenant une quantité inconnue de fer a été prise pour analyse ; elle exige 20 c.c., par conséquent une simple règle de trois donne la proportion de fer comme il suit :

$$25 : 0^{\text{sr}},50 : : 20 : 0^{\text{sr}},40$$

Il faut se rappeler que la solution d'étain n'est pas stable, par conséquent il faut l'essayer chaque jour, à moins qu'elle ne soit préservée de l'accès de l'air comme il est dit au § 34, 2. Deux conditions doivent être remplies pour obtenir des résultats exacts.

(1) La solution de fer doit être assez concentrée, pour que la fin de l'opération par disparition de la coloration soit plus sensible ; et de plus la dilution du liquide à un volume quelconque a une influence sur la quantité de solution d'étain nécessaire à la réduction. FRESSENIUS a constaté qu'en diluant 10 c.c. de solution de fer avec 30 c.c. d'eau distillée, il fallait 0,1 c.c. de plus de solution d'étain qu'avec la solution de fer concentrée. C'est toujours le cas avec le chlorure stanneux en solution acide, et c'est un côté faible de la méthode d'analyse de STRENG par ce moyen. Il semble que la grande dilution du liquide prédispose à une rapide oxydation, ou que l'eau a elle-même le pouvoir de lui céder de son oxygène.

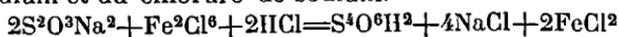
(2) L'addition de la solution d'étain à celle de fer est réglée de manière qu'il ne faille qu'une petite quantité d'iode pour en doser

l'excès; faute de quoi une nouvelle cause d'erreur vient s'ajouter à l'influence bien connue qu'exerce sur la réaction la dilution, d'une part, et la présence de grandes et de petites quantités d'acide chlorhydrique d'autre part. Pratiquement il est reconnu que si l'addition de la solution d'étain à la solution de fer un peu concentrée a été faite avec assez de prudence pour que la décoloration soit obtenue exactement, le mélange étant alors rapidement refroidi, l'amidon ajouté, puis la solution d'iode jusqu'à la coloration bleue, le dosage est d'une très grande exactitude.

2. Dosage par la solution d'hyposulfite.

SCHERER a le premier proposé le dosage direct du fer par l'hyposulfite ajouté à la solution de chlorure ferrique jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration violette. D'après quelques opérateurs, cette réaction conduit à des résultats inexacts, mais KREMER (Journ. f. prakt. Chem., XXXIV, p. 339) a fait une série d'expériences desquelles il résulte que la méthode modifiée est très recommandable.

La réaction qui se passe entre l'hyposulfite sodique et le chlorure ferrique donne du chlorure ferreux, du tétrathionate de sodium et du chlorure de sodium.



L'hyposulfite $\frac{N}{10}$ convient très bien, on l'ajoute en excès, et l'on dose cet excès par l'iode et l'amidon.

Pratique de l'analyse : La solution de fer ne renfermant pas au delà de 1 p. 100 de fer à l'état ferrique et sans excès du produit ayant servi à la suroxydation du fer (avantageusement obtenu en ajoutant du permanganate potassique concentré jusqu'à ce que la coloration rouge se manifeste, et faisant bouillir jusqu'à ce que le mélange ne renferme plus de chlore libre) est modérément acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acétate sodique jusqu'à ce que le mélange prenne une coloration rouge, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse. Cela fait, on dilue la liqueur pour qu'elle ne contienne que $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ p. 100 de fer et l'on ajoute un excès de $\frac{N}{10}$ hyposulfite, ce dont on s'assure en déposant une goutte du mélange sur une parcelle de sulfocyanure de potassium après que la coloration violette produite par l'hyposulfite ne se manifeste plus; si la couleur rouge apparaît, on verse beaucoup plus d'hyposulfite. On ajoute de l'eau amidonnée, puis $\frac{N}{10}$ iode, pour mesurer l'excès d'hyposulfite. Chaque c. c. d'hyposulfite correspond à 0^{sr},0036 de fer. Une moyenne de plusieurs expériences a donné 100,06 Fe au lieu de 100.

Méthode d'Oudemans. — Un procédé plus simple pour le dosage direct du fer par l'hyposulfite a été imaginé par

OUDEMANS (Z. a. C. VI, p. 129 et IX, p. 342); il donne de bons résultats.

Pratique de l'analyse : La solution ferrique diluée, qui ne doit pas contenir plus de 0^{sr},1 à 0^{sr},2 de Fe en 100 c.c., ni beaucoup d'acide chlorhydrique libre, reçoit 3 c.c. d'une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 100, 2 c.c. d'acide chlorhydrique concentré et pour chaque 100 c.c. de liquide environ 1 c.c. d'une solution à 1 p. 100 de sulfocyanure de potassium.

Il est avantageux de chauffer un peu le mélange et de verser l'hyposulfite à l'aide d'une burette tout d'abord assez librement. La coloration rouge produite par l'hyposulfite diminue graduellement; ce point atteint, on ne verse plus l'hyposulfite que par petite quantité, en agitant constamment le liquide jusqu'à ce qu'il soit incolore comme l'eau pure. Si l'on conserve quelques doutes sur la fin de l'opération, on ajoute un petit excès d'hyposulfite et l'on en détermine la quantité par $\frac{N}{10}$ iode et l'amidon. Il faut prendre de grandes précautions en ajoutant l'excès d'hyposulfite, puis l'eau amidonnée, enfin on fait le titrage inverse avec l'iode jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste.

L'exactitude de ce procédé n'est point influencée par la présence des sels alcalins, des sels de strontium, de calcium, de magnésium, d'aluminium ou d'oxyde manganoux, ni par les sels de nickel, de cobalt, de cuivre, à moins qu'ils ne soient en telle quantité qu'ils colorent la solution.

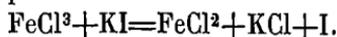
D'après OUDEMANS, la petite quantité de solution de cuivre ajoutée à l'essai exerce une sorte d'effet catalytique déterminant la réduction du fer. Cette opinion est mise en doute, et Popp (Z. A. C. v. *Beilstein*, n° 11, 1870) a obtenu également de bons résultats sans addition de cuivre en chauffant la solution vers 40° C. Le procédé original avec le cuivre ne réclame pas nécessairement l'emploi de la chaleur, ce qui semble confirmer l'idée d'OUDEMANS.

Ce procédé exige peu de temps et il donne des résultats très satisfaisants.

L'iode libre est titré avec l'hyposulfite et l'amidon; 1 c.c. $\frac{N}{10}$ hyposulfite = 0^{sr},01265 d'I, ou 0^{sr},0056 de Fe.

3. Dosage par l'iodure de potassium et l'hyposulfite sodique.

Quand on fait digérer le chlorure ferrique avec un excès d'iodure de potassium, de l'iode est mis en liberté, qui se dissout dans l'iodure de potassium libre.



Pratique de l'analyse: La solution chlorhydrique, exempte de chlore

et acide azotique libres, renferme tout le fer à l'état ferrique; on la neutralise à peu près avec de la potasse ou de la soude caustique, puis on la verse dans un matras pouvant être bien bouché, et on l'additionne d'un excès d'une solution concentrée d'iodure de potassium; on chauffe le tout vers 50 ou 60° au bain d'eau, le matras exactement fermé, pendant environ vingt minutes; on laisse refroidir le matras, on ajoute de l'eau amidonnée et l'on titre avec l'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. Ce procédé donne des résultats très satisfaisants en l'absence de toutes les substances qui peuvent réagir sur l'iodure de potassium, comme le chlore libre, l'acide azotique, et elle est particulièrement commode pour doser de petites quantités de fer.

4. Dosage colorimétrique du fer.

Cette méthode dont la sensibilité approche de l'essai de l'ammoniaque par le procédé NESSLER est applicable à de très minimes quantités de fer, telles que celles que l'on constate dans les cendres du pain, dans la recherche de l'alun, les eaux résiduaires et dans divers cas à peu près semblables. On en obtient des résultats très exacts en opérant avec soin.

Il faut d'abord se procurer une solution de fer à l'état ferrique préparée en dissolvant 1^{er},004 de fil de fer dans l'eau régale, précipitant par l'ammoniaque, lavant le précipité, redissolvant l'oxyde ferrique dans une petite quantité d'acide chlorhydrique et diluant à 1 litre. 1 c.c. de cette solution contient 1 milligramme de fer pur à l'état de perchlorure. On peut au besoin la diluer pour qu'elle ne contienne plus que $\frac{1}{100}$ de milligramme dans 1 c.c., comme dans le cas de la solution d'ammoniaque de NESSLER. La solution de cyanoferride de potassium en usage pour produire la coloration est à $\frac{1}{20}$.

Exemple : La matière contenant une petite quantité indéterminée de fer, par exemple une eau résiduaire, est dissoute dans l'acide chlorhydrique, diluée à 100 c.c. ou à tout autre degré suivant le besoin. 10 c.c. sont versés dans une éprouvette cylindrique jusqu'au trait 100 c.c., on ajoute 1 c.c. d'acide azotique concentré (la présence d'un acide libre est toujours nécessaire dans ce procédé), puis on dilue jusqu'au trait avec de l'eau distillée et l'on agite bien.

On ajoute 1 c.c. de solution de cyanoferride, on mélange, on abandonne au repos pendant quelques minutes pour que la coloration se développe.

On remplit une semblable éprouvette avec un mélange, par exemple, de 1 c.c. de solution titrée de fer, 1 c.c. d'acide azotique avec de l'eau distillée et 1 c.c. de cyanoferride; si la coloration n'est pas rapprochée de celle du premier mélange, on opère sur une autre quantité de fer jusqu'à similitude complète de coloration. La richesse de la solution de fer étant connue, il est facile de conclure qu'elle

est la quantité de fer pur que renferme la substance examinée, et d'en déduire par le calcul la quantité dans son état de combinaison. On se sert avantageusement du colorimètre dans cet essai.

MINÉRAIS DE FER.

§ 61. Dans les analyses de minerais de fer, il est très souvent nécessaire de déterminer non seulement la quantité totale du fer, mais aussi l'état dans lequel il existe ; par exemple, le minerai de fer magnétique est un mélange de deux oxydes en proportions à peu près définies, et il est quelquefois utile de connaître la quantité de chacun de ces oxydes.

En vue d'empêcher dans ces essais l'oxydation consécutive de l'oxyde ferreux, on se sert du petit appareil fig. 32 proposé par MOHR ou de l'appareil fig. 31 qui est également commode.

Le matras du côté gauche contient le minerai pesé réduit en poudre fine, additionné d'acide chlorhydrique de force suffisante ; l'autre matras ne contient que de l'eau distillée ; le tube qui vient du premier flacon se rend au fond du second. Quand le minerai est dans le matras et le tube ajusté, on verse l'acide chlorhydrique et quelques grains de bi carbonate de soude pour produire un courant d'acide carbonique. L'air étant chassé du matras, pendant que le minerai se dissout, les gaz qui se dégagent chassent l'acide carbonique qui vient se dissoudre en partie dans l'eau du second matras. Le minerai étant entièrement dissous, on enlève la lampe, l'eau passe aussitôt du second flacon dans le premier, elle en dilue le contenu, le refroidit, et dans le plus grand nombre des cas, cette liqueur est en état d'être immédiatement titrée. Si elle n'est pas suffisamment refroidie ou diluée, on ajoute une suffisante quantité d'eau distillée bouillie et refroidie.

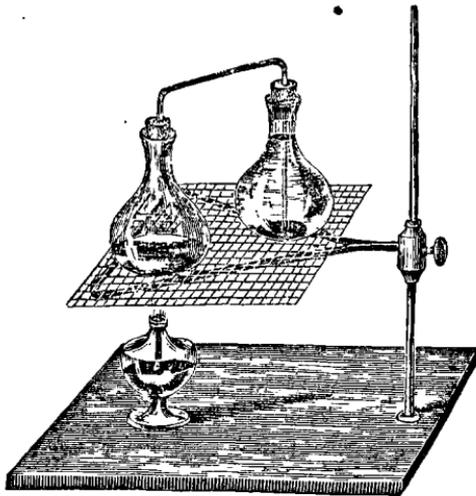


Fig. 32.

Pour doser la quantité totale du fer d'un échantillon, on commence par réduire tout le peroxyde à l'état d'oxyde ferreux avant le titrage.

Réduction à l'état ferreux. — Si l'on se sert de permanganate pour le titrage, il est avantageux de recourir au zinc pour opérer la réduction. Avec le bichromate le meilleur agent de réduction est le sulfite sodique pur exempt de bisulfite et d'hyposulfite, ou le chlorure stanneux.

Il est souvent difficile de dire d'après la coloration d'une solution donnée si le fer qu'elle contient est tout entier à l'état ferreux. Dans ce cas il est toujours prudent de mettre sur une plaque de porcelaine blanche quelques gouttes de solution de sulfo-cyanure et d'y ajouter une goutte de la solution de fer. Une coloration rouge distincte est l'indice certain que la réduction n'a pas été complète; une légère teinte n'est pas une indication, parce qu'une courte exposition à l'air produit une quantité infinitésimale de Fe^2O^3 , d'où une très faible coloration qui prouve l'extrême sensibilité du réactif.

Titrage de la solution de minerai de fer. — En raison de ce fait que l'acide chlorhydrique est dans beaucoup de circonstances le seul dissolvant que l'on puisse employer pour quelques espèces de minerais, l'opérateur technique préfère souvent effectuer le titrage avec le bichromate plutôt qu'avec le permanganate, et ce pour deux raisons. D'abord en raison de l'irrégularité à laquelle donne lieu l'acide chlorhydrique (§ 31, 3) et de la coloration foncée du chlorure ferreux. On évitera le premier inconvénient en prenant quelques précautions; et le second en substituant la lumière d'une lampe ou du gaz à celle du jour. Si la solution du minerai est convenablement diluée et refroidie, la fin de l'opération est très délicate, mais avec un peu de pratique et de discernement la méthode du bichromate est la meilleure toutes les fois qu'il faut employer l'acide chlorhydrique.

HART recommande le permanganate comme le meilleur agent de dosage. Il chauffe le minerai au rouge dans un tube de porcelaine, pendant trois heures au moins, dans un courant d'hydrogène; après le refroidissement il le dissout dans l'acide sulfurique étendu en même temps qu'il fait passer un courant d'hydrogène dans le liquide, et il titre avec le permanganate comme à l'ordinaire. On ne peut se servir du gaz d'éclairage parce que quelques-uns de ses constituants absorbables par l'acide agissent sur le permanganate.

Quelques hématites brunes, réduites par cette méthode, donnent du fer presque insoluble dans les acides. DROWN propose

de chauffer ces minerais dans l'air ou dans l'oxygène, pour brûler les matières carbonées avant de faire agir l'hydrogène sur elles; le fer ainsi réduit se dissout aisément. Beaucoup de minerais magnétiques ont une partie insoluble qui renferme du fer; pour ces minerais cette méthode ne vaut pas mieux que les méthodes ordinaires.

Titrage direct avec le chlorure d'étain. — Cette méthode de doser l'oxyde ferrique dans les minerais est extrêmement rapide; et, quand la solution de fer est très acide et suffisamment chaude, les résultats sont très concordants; elle convient surtout au dosage des échantillons des mines.

DROWN dissout le minerai de fer dans l'acide chlorhydrique, évapore à peu près à siccité, ajoute un peu d'eau, puis verse le chlorure stanneux avec une burette. L'excès de chlorure stanneux est dosé avec de l'amidon et la solution d'iode. La solution de fer doit être assez concentrée et chaude; la solution récente d'étain est préférable : 1 c.c. = 0^{sr},012 de fer = 3 c.c. d'iode ou à peu près. Dix essais ont donné une moyenne de 38,235 p. 100; deux essais avec le permanganate ont donné 38,17 et deux dosages par pesées 38,14 p. 100 de fer. L'auteur fait quatre essais simultanés en 80 minutes, la solution d'étain est préparée en même temps que la dissolution du minerai. Du fer métallique est dissous dans l'acide chlorhydrique avec un peu de chlorate potassique, la solution évaporée à peu près à siccité sert à titrer la solution d'étain.

1. Hématite rouge, Hématite brune.

L'hématite rouge est généralement constituée par de l'oxyde ferrique accompagné de matières insolubles dans les acides. Parfois elle contient de l'acide phosphorique, du manganèse et des carbonates terreux.

L'hématite brune contient de l'hydrate d'oxyde ferrique, souvent accompagné de petites parties d'oxyde ferreux, de manganèse et d'alumine; quelques traces de cuivre, de zinc, de nickel, de cobalt, avec de la chaux, de la magnésie et de la silice; accidentellement avec des matières organiques.

Quand on doit ne doser que la totalité du fer, ou réduire le minerai en poudre fine, on le chauffe au rouge pour détruire les matières organiques, puis on le traite par l'acide chlorhydrique concentré à une température voisine de celle de l'ébullition jusqu'à dissolution complète du fer. Et si le mélange contient de

l'oxyde ferreux on ajoute une petite quantité de chlorate potassique, on évapore à siccité pour chasser l'excès de chlore; puis on dissout le fer avec dans l'acide chlorhydrique, à chaud, et l'on dilue la solution à un volume déterminé avant de la titrer.

Dans quelques circonstances le résidu insoluble retient un peu de fer sous la forme insoluble; si ce cas se présente, on fond le résidu avec du bisulfate potassique, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

2. Minerai de fer magnétique.

L'oxyde ferreux est d'abord dosé à l'aide de l'appareil fig. 31 ou 32. Le minerai est mis dans le matras à l'état de poudre fine, on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis quelques grains de bicarbonate sodique, ou ce qui vaut encore mieux de magnésite, et l'on chauffe doucement sur une lampe jusqu'à ce que le minerai soit dissous, on dilue si c'est nécessaire et l'on titre avec le bichromate potassique ou le permanganate.

Exemple : 0^{sr},5 de minerai traité comme il vient d'être dit ont exigé 19,5 c.c. de $\frac{N}{10}$ bichromate, lesquels $\times 0,0056$ donnent 0^{sr},1092 de fer = 0^{sr},1404 d'oxyde ferreux = 28,08 p. 100.

L'oxyde ferrique a été dosé en réduisant 0^{sr},5 du même minerai et dosant le fer total : la quantité de bichromate était :

$$59 \text{ c.c. } \frac{N}{10} = 0^{\text{sr}},3304 \text{ total Fe}$$

$$\text{à déduire } \underline{0^{\text{sr}},1092 \text{ à l'état FeO}}$$

$$\text{Il reste } 0^{\text{sr}},2212 \text{ à l'état Fe}^2\text{O}^3$$

Les résultats de l'analyse sont donc :

Oxyde ferreux.....	28,08	p. 100
Oxyde ferrique.....	63,20	»
Différence (gangue, etc.)....	8,72	»
	<hr/>	
	100,00	

3. Minerai de fer spathique.

On dose directement la quantité totale d'oxyde ferreux de ce carbonate après l'avoir dissous dans l'acide chlorhydrique; comme l'acide carbonique qui se dégage suffit d'ordinaire à chasser l'air, le tube qui plonge dans l'eau peut être supprimé. Si le minerai est très impur, on ajoute du zinc pour assurer la réduction de tout le fer.

Comme ce minerai renferme en beaucoup de cas du manganèse, de la chaux, de la magnésie, on peut en déterminer la quantité, en même temps que celle du fer, en opérant comme il suit :

Une quantité pesée du minerai est dissoute dans l'acide chlorhydrique, et filtrée pour séparer les matières siliceuses insolubles, s'il y a lieu.

On porte la solution à l'ébullition avec quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer, on dilue, on ajoute du carbonate sodique en suffisante quantité pour précipiter l'oxyde ferrique, puis de l'acétate sodique, on fait bouillir le tout pour rendre le précipité plus dense et faciliter sa séparation du liquide ; on filtre, et au besoin on réduit l'oxyde de fer bien lavé avec du zinc ou du chlorure stanneux et l'on dose avec le permanganate ou le bichromate.

Le liquide filtré contenant les bases autres que le fer est traité par l'hypochlorite de sodium, couvert, et abandonné au repos pendant 24 heures pour laisser la précipitation de l'hydrate d'oxyde de manganèse s'effectuer ; on le recueille et on le titre comme au § 64.

Le liquide séparé de ce dernier précipité est additionné d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux qui est dosée avec le permanganate, comme au § 48.

Le liquide filtré séparé de la chaux contient la magnésie ; celle-ci peut être précipitée avec le phosphate sodique et l'ammoniaque et le précipité pesé comme à l'ordinaire ou titré avec la solution d'uranium,

4. Dosage du fer dans les silicates.

WILBUR et WHITTLESEY (*C. N.* XXII, p. 2) donnent une série de dosages du fer de divers silicates, soit à l'état de mélanges d'oxyde ferrique et de sels ferreux, soit séparément, qui paraît très satisfaisante.

Le silicate en poudre très fine est mélangé avec un peu plus que son propre poids de cryolite exempte de fer dans un creuset de platine, on couvre d'acide chlorhydrique, on chauffe au bain d'eau jusqu'à ce que le silicate soit entièrement dissous. Pendant la digestion, de l'acide carbonique ou du gaz d'éclairage exempt d' H^2S arrive à la surface du liquide pour empêcher l'accès de l'air. Quand la décomposition est complète (le temps varie avec la nature de la matière) le mélange est dilué et titré avec le permanganate à la manière ordinairement suivie pour l'oxyde ferreux ; puis on réduit l'oxyde ferrique par le zinc et on le titre.

Par l'acide fluorhydrique (procédé EARLY) : deux grammes de silicate finement pulvérisé sont mis dans un creuset de platine profond avec 40 c.c. d'acide fluorhydrique à 20 p. 100 de HF. On fait chauffer ce mélange à une température voisine de son ébullition et l'on agite de temps en temps avec un fil de platine jusqu'à ce que la décomposition du silicate soit complète, ce qui réclame d'ordinaire dix minutes. 10 c.c. d' H^2SO^4 dilué avec un égal volume d'eau sont ajoutés et la chaleur continuée encore pendant quelques minutes.

On fait rapidement refroidir le creuset et son contenu, on étend d'eau bouillie son contenu et l'on y dose le sel ferreux avec le permanganate ou le bichromate, comme à l'ordinaire.

Leeds (*Z. a. C.* XVI, p. 323) recommande de mélanger le silicate en poudre fine avec une suffisante quantité d'acide sulfurique dilué, et de déplacer l'air par CO_2 pendant que l'on fait réagir l'acide fluorhydrique. On procède au titrage dès que la décomposition est complète.

Si l'acide fluorhydrique a été préparé dans des vaisseaux de plomb, il renferme toujours SO_2 ; dans ce cas il faut l'additionner, avant d'en faire usage, d'une petite quantité de permanganate pour oxyder SO_2 .

Ce procédé est rapide et satisfaisant, il donne des résultats bien plus exacts que la méthode de fusion avec les carbonates alcalins ou le bisulfate potassique.

5. Dosage du fer par le chlorure cuivreux (WINKLER).

Le chlorure cuivreux peut réduire complètement, à la température ordinaire, les composés ferriques en composés ferreux. La disparition de la couleur jaune peut jusqu'à un certain point servir d'indicateur de la fin de l'opération; mais comme diverses raisons obligent l'opérateur à n'opérer que sur des liqueurs diluées, il est mieux de se servir du sulfocyanure potassique comme d'indicateur. L'instabilité de la solution cuivreuse est un très sérieux inconvénient de ce procédé.

Ce réactif est si sensible à l'action de l'oxygène qu'il est bien difficile de le verser dans une burette sans qu'il se colore en bleu par suite de la formation du chlorure cuivrique. On peut empêcher cette altération par une disposition particulière de l'appareil, et il convient dans l'examen technique des minerais de fer de déterminer rapidement et à froid la quantité approximative de fer à l'état ferrique d'une solution donnée.

Le cobalt, le nickel, le cuivre, l'arsenic en quantité modérée n'ont pas d'importance, surtout si la solution analysée est très diluée; en fait, les métaux qui seuls peuvent être réduits en même temps que le fer exercent une influence sur ce mode de dosage.

On prépare la solution de chlorure cuivreux en prenant des poids égaux d'azotate cuivrique et de chlorure de sodium, dissolvant dans un matras dans l'eau, à l'ébullition, ajoutant de l'acide chlorhydrique assez largement, puis des copeaux de

cuivre mince, en spirale, bien nets; on fait bouillir le tout sur un bain de sable jusqu'à ce que le mélange soit incolore ou à peu près incolore. Le matras, bien exactement fermé, est abandonné au refroidissement, puis on étend son contenu refroidi avec de l'eau récemment bouillie et refroidie contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'en titrant la solution on trouve qu'il en faut 1 c.c. pour réduire environ 0^{sr},006 Fe.

A ce moment on se hâte de verser la solution dans un flacon bien fermé, qui contient déjà une spirale de fil de cuivre épais qui s'élève jusqu'au bouton. La solution subit constamment un changement de composition, aussi sa force doit-elle être fixée avant chaque série d'essais, tous les jours. La solution titrée de perchlorure de fer est décrite § 42 4 a; 10 c.c. de cette dernière contiennent 0^{sr},1 Fe.

Pratique de l'analyse : 10 c.c. de solution ferrique sont dilués avec 400 ou 450 c.c. d'eau, on y ajoute 5 gouttes d'une solution saturée de sulfocyanure de potassium, à l'aide d'une petite pipette, et 10 c.c. d'acide chlorhydrique.

Puis la solution est mise au-dessous de la burette contenant la solution de cuivre que l'on fait couler peu à peu jusqu'à ce que la coloration rouge ait disparu. Un excès de solution de cuivre au delà de ce point produit un trouble dû à du sulfocyanure de cuivre. On a donc deux indications de la fin de la réaction.

Si la solution de cuivre n'est pas exactement réglée, par exemple, qu'il en faille 14 ou 15 c.c. pour chaque 10 c.c. de solution de fer, on la règlera en la diluant avec de l'eau récemment bouillie et refroidie contenant environ 10 p. 100 d'acide chlorhydrique, ou on la renforcera par une addition de chlorure cuivreux en solution concentrée.

6. Dosage du cuivre dans ses minerais par comparaison avec le même poids de fer pur.

Le principe de cette méthode est complètement exposé au § 3, il est naturellement applicable à toute substance qui peut être obtenue dans un suffisant état de pureté, tel est le fil de fer doux. La solution qui sert au titrage est le permanganate ou le bichromate de potassium d'une force inconnue.

PLOMB

$$\text{Pb} = 206,4$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ c.c. } \frac{N}{10} \text{ permanganate} &= 0^{\text{sr}} 01032 \text{ de plomb.} \\ 1 \text{ c.c. acide oxalique normal} &= 0^{\text{sr}} 1032 \quad \text{»} \end{aligned}$$

Fer métallique	$\times 1,842 = \llcorner$
Double sel de fer	$\times 0,263 = \llcorner$
Acide oxalique cristallisé	$\times 1,638 = \llcorner$

§ 62. Dans la plupart des cas on opère plus généralement le dosage du plomb par pesées que par l'analyse volumétrique; mais dans quelques cas cette dernière méthode est avantageuse; on a recours aux procédés suivants :

1. A l'état d'oxalate (HEMPÉL).

La solution acétique du plomb, laquelle ne doit pas contenir d'autre matière précipitable par l'acide oxalique, est versée dans un matras de 300 c.c. avec une quantité mesurée d'acide oxalique normal en excès, le matras est rempli d'eau jusqu'au trait, agité, puis abandonné au repos. On prend 100 c.c. du liquide clair, on l'acidule avec de l'acide sulfurique, et l'on titre l'excès d'acide oxalique avec le permanganate. La quantité ainsi trouvée $\times 3$ et déduite de la quantité d'acide oxalique primitivement employée donne la quantité d'acide oxalique combinée avec le plomb.

Si la nature du liquide filtré est telle que le permanganate ne puisse servir au titrage, il faut recueillir le précipité, le laver, le dissoudre dans l'acide azotique, ajouter une quantité considérable d'acétate sodique, puis de l'acide sulfurique et titrer avec le permanganate.

Dans tous les cas les résultats ne sont pas absolument exacts en raison de la faible solubilité du précipité; mais en opérant bien, l'erreur n'excède pas 1 p. 100. L'erreur est beaucoup plus grande en présence des sels ammoniacaux.

2. A l'état de chromate.

Le plomb est précipité à l'état de chromate, on le lave, on le fait digérer avec un excès de double sel de fer et de l'acide chlorhydrique; la solution qui en résulte contient des chlorures de fer et de chrome, avec du chlorure de plomb et du sel de fer indécomposé. La quantité de ce dernier est trouvée avec le permanganate et déduite du poids primitif; le reste \times le facteur 0,263 donne le poids du plomb.

SCHWARZ a simplifié cette méthode de la façon suivante : — La solution titrée contient 14^{gr},73 de bichromate potassique sous le volume d'un litre : 1 c.c. de cette solution précipite 0^{gr},02064 de plomb.

Pour analyser le plomb métallique, on en dissout un poids déterminé dans la plus petite quantité possible d'acide azotique, on dilue la solution avec de l'eau, on la neutralise avec soin avec de l'ammoniaque ou du carbonate sodique, on ajoute un excès d'acétate sodique, et l'on précipite avec la solution de bichromate. Quand le précipité va cesser de se former, ou quand il commence à se déposer aisément,

ment, on met sur une plaque de porcelaine quelques gouttes d'une solution neutre d'azotate d'argent, et l'on verse la solution de bichromate par deux ou trois gouttes et l'on examine le liquide après chacune de ces additions; pour cela on agite bien le mélange, on laisse déposer et l'on met une goutte de liquide clair décanté au contact d'une goutte de solution d'argent. Tant que le bichromate est en excès, les deux gouttes donnent une coloration rouge, car le chromate précipité est sans action sur le sel d'argent, et le surnage sous la forme de flocons jaunes. Si la solution prend une coloration jaune avant que la réaction du sel d'argent se manifeste, c'est l'indice que l'on n'a pas employé tout d'abord une suffisante quantité d'acétate sodique, il faut en ajouter de nouveau, et en même temps 1 c.c. de solution normale de plomb, contenant $0^{\text{sr}},02064$ de plomb à l'état d'azotate. Le léger trouble qui se manifeste disparaît bientôt et l'opération est continuée. On déduit de la quantité totale de solution de chrome 1 c.c. en raison de cette addition de 1 c.c. de solution d'azotate de plomb.

Exemples : Des essais faits avec $0^{\text{sr}},6975$ du plomb le plus pur de Tarnowitz donnent les résultats suivants : — Il exige 33,7 c.c. de solution de bichromate, et comme il est toujours nécessaire d'avoir un léger excès de bichromate, on est certain qu'il a fallu 33,6 c.c. pour la précipitation totale du plomb. $33,6 \times 0,02064 = 0^{\text{sr}},6935$ ou 99,8 p. 100, ce qui indique du plomb à peu près pur.

$0^{\text{sr}},399$ d'azotate de plomb bien sec exigent 12 c.c. de bichromate, indiquant $0^{\text{sr}},2474$ de plomb ou 62,28 p. 100. D'après le calcul, l'azotate de plomb contient 62,54 p. 100 de plomb.

$0^{\text{sr}},385$ d'acétate de plomb cristallisé exigent 10,2 c.c. de bichromate = $0^{\text{sr}},211$ ou 54,84 p. 100 de plomb; d'après la formule $\text{PbA}^2 + \text{H}^2\text{O}$, on doit avoir 54,61 p. 100.

On peut se servir du chromate neutre de potassium au lieu de bichromate.

DIEHL (*Z. a. C.*, 1880, p. 306) a modifié cette méthode avec succès en précipitant le plomb avec un excès de solution de bichromate et titrant l'excès de ce dernier avec l'hyposulfite.

Les solutions nécessaires sont :

Une solution titrée de bichromate contenant $7^{\text{sr}},37$ par litre;

Une solution titrée d'hyposulfite contenant environ 5 grammes par litre.

On détermine tout d'abord par des essais à blanc la relation de ces deux solutions l'une vis-à-vis de l'autre.

20 ou 30 c.c. de bichromate sont introduits dans un matras avec 300 c.c. d'eau et 20 ou 30 c.c. d' H^2SO^4 dilué (1 : 2). On porte le liquide à l'ébullition et l'on fait couler goutte à goutte

l'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration jaune disparaisse, ce que l'on distingue bien en tenant le matras au-dessus d'un papier blanc ou d'une plaque de porcelaine blanche.

Les minerais de plomb et les résidus sont traités par l'eau régale, et l'acide sulfurique étendu, on évapore jusqu'à ce que de l'acide sulfurique fumant apparaisse, puis on introduit le mélange dans un matras, on fait bouillir pour dissoudre le sulfate ferrique, etc. ; on laisse refroidir la solution, et quand elle est à peu près limpide on la filtre sur un filtre préalablement mouillé d'acide sulfurique dilué, et on laisse le précipité de sulfate de plomb dans le matras.

Cela fait, on porte ce précipité à l'ébullition avec une solution concentrée d'acétate neutre d'ammoniaque (environ 15 c.c. pour 1 gramme de sulfate) et de l'eau, en vue de le dissoudre ; on passe la solution sur le filtre précédent et l'on recueille le liquide filtré dans un flacon bien propre. On répète l'ébullition avec une petite quantité d'acétate et d'eau, et finalement on lave le filtre avec de l'eau chaude contenant un peu d'acétate. Pour s'assurer que tout le plomb a été enlevé du filtre, on termine par un lavage de ce filtre à l'acide chlorhydrique dilué et chaud. La solution de plomb est alors acidifiée avec quelques gouttes d'acide acétique, et précipitée, à froid, par un léger excès de bichromate (pas moins de 3 à 5 c.c.) ce que l'on reconnaît à la coloration du liquide. On agite bien le mélange, et on le laisse déposer pendant une demi-heure. On passe le liquide clair sur un double filtre, on lave le précipité à trois ou quatre reprises à l'eau froide, et le liquide filtré et les eaux de lavage sont titrés avec l'hyposulfite pour l'excès de bichromate, comme il a été dit pour l'expérience à blanc.

1 c.c. de bichromate représente 0^{sr},01032 de plomb. Les résultats obtenus avec des poids connus de plomb pur sont très exacts.

Le cuivre, le cadmium, le zinc, les sels ferriques et le cobalt n'ont pas d'influence sur la réaction, mais il faut exclure tous les métaux précipitables par l'acide chromique.

3. Méthode alcalimétrique (MORH).

Le plomb est précipité à l'état de carbonate par un petit excès de carbonate d'ammoniaque, et d'ammoniaque libre, on lave le précipité, on le dissout dans un excès mesuré d'acide azotique normal ; on ajoute une solution neutre de sulfate sodique pour précipiter le plomb à l'état de sulfate. Sans filtrer, on dose l'acide azotique en excès avec l'alcali normal, chaque c.c. correspond à 0^{sr},1032 de plomb.

4. Essai du plomb métallique raffiné.

Fresenius a publié un long mémoire (*Z. a. C.*, VIII, p. 148) sur le dosage des petites quantités des autres métaux que renferme le plomb raffiné, et dont la présence exerce une influence considé-

nable sur la valeur de ce métal pour divers usages. Le raffinage est aujourd'hui si parfait que le plomb doux peut être couramment obtenu avec 99,94 à 99,995 p. 100 de plomb pur. Les métaux qui souillent d'ordinaire le plomb sont l'argent, le cuivre, l'antimoine, le bismuth, le cadmium, le zinc, le nickel, avec des traces de cobalt, manganèse et arsenic. Les plus fréquemment observés sont l'argent, le fer, l'antimoine, le cuivre, le zinc; tous ces métaux, d'après les essais de Fresenius, peuvent être dosés volumétriquement avec une plus grande exactitude que par pesée. Le procédé de séparation est décrit au complet dans le mémoire indiqué plus haut, il est trop étendu pour trouver place ici.

MAGNÉSIE ET ALUMINE.

§ 63. La magnésie existe dans les sels du commerce de Stassfurt employés pour engrais, etc., avec d'autres sels magnésiens solubles; on peut les doser avec exactitude par la méthode de STOLBA, décrite pour P_2O_5 aux §§ 23, 2 et 69, toutes les fois que la séparation peut en être effectuée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. La précipitation est considérablement hâtée sous la forme de cristaux microscopiques si l'on opère en présence d'un assez grand excès de chlorure d'ammonium et si l'on agite fortement le liquide. Une demi-heure suffit alors à précipiter tout le triple phosphate, et son adhérence au fond du verre à essai est sans importance si le titrage a lieu dans le même verre, avec le même agitateur de verre, en se servant d'un excès d'acide normal, et titrant l'excès d'acide avec une solution titrée faible d'ammoniaque.

L'indicateur 8 ou 10 (§ 13) comme aussi la cochenille peuvent être employés. On titre aussi souvent le précipité avec la solution normale d'uranium (§ 69). PRECHT (*Z. a. C.* 1879, p. 438) adopte la méthode suivante pour les sels solubles de magnésium dans la Kainite, la Kieserite, etc., fondée sur l'insolubilité de l'hydrate de magnésie dans la potasse caustique faible :

On dissout 10 gr. de substance, on ajoute 25 c.c. de solution normale de potasse caustique, si la substance contient moins de 50 p. 100 de sulfate de magnésie et 50 c.c. si elle en contient plus de 50 p. 100. On chauffe un peu le mélange, on le verse dans un matras de 500 c.c. et on complète ce volume avec de l'eau. On laisse déposer pendant une demi-heure et l'on décante 50 c.c. de liquide clair, on y dose l'excès d'alcali normal comme à l'ordinaire avec la solution acide décinormale. Il ne doit y avoir ni ammoniaque ni sels ammoniacaux.

1 c.c. de potasse normale = 0^{gr},02 MgO.

Les sels d'aluminium (les aluns et le sulfate d'alumine employés dans la teinture et les fabriques de papier) peuvent être titrés pour l'alumine en l'absence du fer (excepté s'il n'y en a que des traces) en ajoutant aux solutions acides un excès de $\frac{N}{10}$ solution de phosphate (20^{gr},9 de phosphate ammoniaco-sodique par litre), chauffant jusqu'à l'ébullition, sans filtrer; on détermine l'excès de phosphate immédiatement avec la solution normale d'uranium. S'il y a du fer, on peut le doser dans une portion séparée de la substance et en déduire la quantité ou calculer celle de l'alumine.

Cette dernière est précipitée à l'état de $AlPO_4$, et le fer à celui de $FePO_4$. Chaque c.c. de $\frac{N}{10}$ phosphate = 0^{gr},00513 Al_2O_3 .

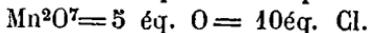
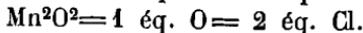
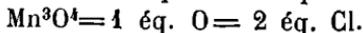
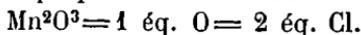
MANGANÈSE.

$$Mn = 55, MnO = 71, MnO^2 = 87.$$

Facteurs.

Fer métallique	×	0,63393 = MnO.
» »	×	0,491 = Mn.
» »	×	0,7768 = MnO ² .
Double sel de fer	×	0,0914 = MnO.
Acide oxalique cristallisé	×	0,6916 = MnO ² .
Double sel de fer	×	0,111 = MnO ² .
1 c.c. $\frac{N}{10}$ solution		= 0 ^{gr} ,00355 MnO ou 0 ^{gr} ,00435 MnO ² .

§ 64. Tous les oxydes de manganèse, à l'exception du protoxyde, mis en ébullition avec de l'acide chlorhydrique donnent du chlore dans les proportions suivantes :



On peut faire réagir le chlore ainsi produit sur un poids connu de sel ferreux, et quand la réaction est terminée, on dose par le permanganate ou le bichromate la quantité de sel ferreux inaltérée.

Ou bien l'on recueille le chlore dans une solution d'iodure de potassium qui peut tenir en solution 1 éq. d'iode libre, dont on mesure la quantité à l'aide de la solution d'hyposulfite de sodium.

Et, dans le cas des minerais de manganèse, on peut agir avec l'acide oxalique, d'où résulte la production de l'acide carbonique que l'on pèse dans les méthodes de FRESSENIUS et de WILL,

que l'on mesure dans la méthode de PARRY, ou bien l'on dose avec le permanganate la quantité d'acide oxalique inaltérée*.

La consommation considérablement accrue du peroxyde de manganèse dans les fabriques d'acier a rendu hautement nécessaire un procédé de dosage aussi rapide qu'exact; deux chimistes, PATTINSON et KESSLER, ont eu le bonheur de résoudre simultanément ce problème; tous les deux ont trouvé une méthode qui permet d'isoler le bioxyde de manganèse d'une composition parfaitement définie. PATTINSON s'est servi du perchlorure de fer pour assurer la précipitation, et KESSLER du chlorure de zinc. WRIGHT et MENKE ont obtenu de ces deux procédés des résultats également satisfaisants, tout en donnant une légère préférence au zinc. PATTINSON titre le MnO^2 produit par la solution titrée de bichromate, et KESSLER avec le permanganate.

Pattinson a décrit sa méthode dans le *Journal of the chemical Society*, 1879, p. 365. En voici le résumé :

1. Précipitation à l'état de MnO^2 et titrage avec le bichromate (PATTINSON).

Les réactifs nécessaires sont :

Solution titrée de bichromate. — 1 c.c. correspond à 0^{sr},01 Fe.

Solution titrée de sulfate ferreux. — 10 grammes de fer par litre, ou à très peu près, est une force convenable, mais comme la richesse s'altère avec le temps, il n'est pas nécessaire de fixer une dose rigoureuse. 53 gr. de sulfate ferreux dans un mélange de 250 c.c. d'acide sulfurique concentré pur et de 750 c.c. d'eau constituent un mélange qui correspond à très peu près à la proportion susdite.

Solution de poudre de blanchiment (chlorure de chaux). — Ce réactif sert à oxyder le manganèse avant la précipitation (KESSLER se sert d'eau bromée dans le même but); 15 grammes par litre. La solution claire est décantée et conservée dans un flacon bien bouché.

Carbonate calcique. — Employé pour se débarrasser de

* Indications bibliographiques concernant les composés du manganèse et leur dosage :

WRIGHT et MENKE, *J. C. S.*, 1880, p. 22-48.

MORAWSKI et STINGL, *Journ. f. prakt. Chem.* XVIII, p. 96.

VOLHARD, *Annalen*, CXCVIII, p. 318.

GUYARD, *Bull. de la Soc. chim.* [2] I, p. 88.

KESSLER, *Z. a C.*, 1879, p. 1 à 14.

PATTINSON, *J. C. S.*, 1879, p. 365.

l'acide libre pendant la précipitation. Il doit être en poudre assez fine, de texture granuleuse, comme il est dit au § 14, 6.

Le principe de cette méthode est celui-ci : le composé de manganèse est dissous dans l'acide chlorhydrique, on ajoute du perchlorure de fer (si la liqueur n'en renferme pas déjà) ou du chlorure de zinc (l'oxyde et le sulfate de zinc remplissent également le but) en quantité assez grande pour qu'il n'y ait pas moins de fer ou de zinc que de manganèse; un excès de fer ou de zinc n'a pas d'importance.

On verse dans le mélange l'agent oxydant et de l'eau chaude pour élever la température vers 60 à 70°C., on ajoute un léger excès de carbonate calcique, et l'on agite bien le mélange pour dégager tout CO_2 , on laisse déposer le précipité de MnO_2 mélangé de fer ou de zinc ou de ces deux métaux. Le liquide qui surnage devient limpide et incolore; si l'on a opéré avec l'eau bromée, il est de couleur ambrée, ce qui est dû à un excès de brome. Quand on analyse des fers ou des aciers manganésifères, comme aussi quelques minerais, il y a toujours du fer en abondance; si ce n'est pas le cas, il vaut toujours mieux se servir de zinc plutôt que de fer pour l'addition nécessaire.

WRIGHT et MENKE obtiennent les meilleurs résultats quand la dilution est telle qu'il y a 150 ou 200 c.c. du liquide total (y compris la solution oxydante) pour chaque 0^{gr},1 de MnO_2 précipité, et qu'on s'est servi d'une quantité de sulfate de zinc ou de chlorure ferrique contenant 1 $\frac{1}{2}$ à 2 parties de métal pour chaque partie de MnO_2 .

Titrage du précipité MnO_2 . — Le précipité est recueilli sur un double filtre d'assez grande dimension, ou sur de la laine de verre (*glass wool*) et lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus ni chlore ni brome, ce que l'on reconnaît avec le papier d'amidon ioduré (§ 36).

Finalement le précipité et le filtre sont remis dans le verre à essai où la précipitation avait eu lieu, et dont les parois peuvent avoir retenu quelques traces de précipité, on y ajoute un excès mesuré de solution ferreuse, dont l'acide libre dissout rapidement MnO_2 ; on ajoute encore de l'eau froide; puis on complète le titrage avec le bichromate, comme à l'ordinaire.

Comme le papier à filtrer exerce une légère action réductrice sur le bichromate, il est bon de titrer la solution ferreuse en présence d'un poids de papier égal à celui que l'on emploie d'ordinaire dans chaque analyse.

Si le minerai ou l'alliage est plus riche de manganèse que de fer, il est nécessaire d'ajouter du sulfate ou du chlorure de zinc pour parfaire la quantité nécessaire. La solution du sel ferreux s'altère faiblement chaque jour, aussi faut-il la soumettre de temps en temps à un nouveau titrage.

Le procédé de KESSLER est plus compliqué que celui de PATTINSON, il consiste à réduire MnO^2 par le protochlorure d'antimoine, puis à titrer l'oxyde manganéux avec la solution de permanganate titrée avec du pyrophosphate manganéux.

Minerais et Alliages de manganèse.

Voici des exemples pratiques, la plupart empruntés aux expériences de PATTINSON.

Spiegeleisen. — Ce minerai usuel renferme 10 à 25 p. 100 de manganèse, et naturellement une quantité de fer suffisante à la précipitation du bioxyde. On en prend 1 gramme pour une analyse. On dissout cette prise d'essai dans environ 12 c.c. d'acide chlorhydrique à l'aide d'une douce chaleur. On ajoute environ 5 c.c. d'acide azotique dans le but de convertir le sel ferreux en sel ferrique. Après avoir rincé le couvercle et les parois du verre à essai avec de l'eau froide, on neutralise l'excès d'acide par du carbonate calcique jusqu'à ce que la coloration devienne rouge; 100 c.c. de solution de chlorure de chaux ou 50 c.c. d'eau bromée sont alors ajoutés, sans addition préalable d'acide chlorhydrique comme s'il s'agissait d'un minerai. On ajoute de l'eau bouillante pour élever la température vers 60 à 80°C., puis 2^{sr},50 de carbonate calcique, et l'on agite bien le mélange. Le reste de l'opération comme précédemment.

Ferro-manganèse. — On prend pour l'analyse de cet alliage un poids de matière contenant 2 à 4 grains de manganèse (13 à 26 centigrammes). On dissout l'alliage comme dans le cas du spiegeleisen. Si l'alliage contient moins de fer que de manganèse, on ajoute du chlorure de zinc pour que le poids total du fer et du zinc égale celui du manganèse. La quantité de solution de chlorure de chaux à ajouter dépend de la quantité de manganèse en solution, en ayant soin d'ajouter environ 24 c.c. de solution de chlorure de chaux de la force susdite pour chaque grain (0^{sr},065) de manganèse.

Quand on opère sur un minerai, au lieu de peser séparément les prises d'essai, on en dissout une quantité beaucoup plus considérable et on peroxyde la dissolution, puis on étend la solution

à un volume déterminé dans un matras gradué, et l'on prend pour chaque essai la quantité nécessaire de liquide.

Acier. — On dissout 58 grains ($3^{\text{sr}}, 25$) d'acier à l'aide d'une douce chaleur dans environ 21 c.c. d'acide chlorhydrique de densité 1,18. Puis on convertit le chlorure ferreux ainsi produit en chlorure ferrique par l'addition de $3^{\text{co}}, 15$ d'acide azotique de densité 1,4. La solution est effectuée dans un verre à essai d'environ 994 c.c. de capacité. On ajoute du carbonate calcique jusqu'à ce que le mélange devienne un peu rouge. On pèse $8^{\text{sr}}, 775$ de carbonate calcique et l'on en ajoute la moitié à la solution. Après que l'effervescence due au dégagement de l'acide carbonique a cessé, on ajoute environ 24 c.c. de solution de chlorure de chaux (pour 4 grains), puis de l'eau bouillante jusqu'à la température de 65° C., enfin le reste du carbonate calcique. Si ce dernier est ajouté tout d'une fois, l'effervescence est si grande que la matière peut être entraînée hors du vase, et si la solution de chlorure de chaux est versée avant que le carbonate calcique ait été ajouté, il y a dégagement de chlore en même temps que d'acide carbonique. On recueille alors le précipité sur un filtre assez grand, on le lave jusqu'à ce qu'il ne renferme plus de chlore. Bien que très volumineux, ce précipité est d'un lavage facile.

On titre environ 12 c.c. de solution de sulfate ferreux, et l'on en emploie la même quantité pour décomposer le bioxyde de manganèse dans le cas de l'acier; mais il est quelquefois nécessaire d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour dissoudre l'oxyde ferrique précipité et l'excès de carbonate calcique qu'il peut contenir.

Laitier de manganèse, etc. — On leur fait subir le traitement précédent, on opère sur une quantité qui ne renferme pas plus de $0^{\text{sr}}, 162$ de manganèse pour les mêmes quantités de réactif données plus haut, en ayant le soin d'avoir une quantité suffisante de chlorure ferrique ou de chlorure de zinc en solution au moment de précipiter le manganèse.

Si le mélange examiné contient du plomb, du cuivre, du nickel ou du cobalt, il faut les séparer avant de précipiter le manganèse, parce que ces métaux, dans les conditions de la précipitation, donnent des oxydes plus élevés capables, comme le bioxyde de manganèse, de convertir l'oxyde ferreux en oxyde ferrique. Heureusement que dans le plus grand nombre des minerais de fer manganésifères, comme aussi dans le

spiegeleisen, le ferro-manganèse et l'acier, on ne trouve pas ces métaux en quantité suffisante pour affecter l'exactitude du dosage du manganèse.

La nouvelle méthode s'applique très bien au dosage du manganèse dans les aciers. Deux échantillons chacun de 3^{gr},25 de fer pur, auxquels on avait ajouté des poids connus de manganèse, ont donné 0,304 et 0,640 p. 100 de manganèse au lieu de 0,302 et 0,640 p. 100. Un acier où l'analyse par pesée soigneusement faite indiquait 0,912 p. 100 de manganèse, en a donné 0,92 avec la nouvelle méthode volumétrique.

PATRINSON a essayé un grand nombre d'échantillons de minerais de fer manganésifères, spiegeleisen, ferro-manganèse, par cette méthode, et il a trouvé que les résultats de doubles essais étaient presque absolument identiques, il n'a observé que des différences de 0°,1 ou 0°,2 dans la lecture de la burette, lesquelles correspondent à 0,03 à 0,10 p. 100 de manganèse dans l'échantillon. En fait, il est aujourd'hui possible de doser volumétriquement le manganèse par cette méthode aussi exactement et presque aussi rapidement qu'il est possible de doser volumétriquement le fer par la méthode bien connue de PENNY.

2. Par précipitation avec le permanganate potassique

(GUYARD).

Si l'on chauffe vers 80°C. une solution neutre ou faiblement acide d'un sel de manganèse et qu'on l'additionne de permanganate, MnO^2 se dépose à l'état d'hydrate[†], la réaction est terminée dès qu'une coloration rose, indiquant un excès de permanganate, se manifeste. La réaction est exacte dans les solutions neutres. Un grand excès d'HCl ou H^2SO^4 produit des irrégularités, comme aussi les sels ferriques ou chromiques; le nickel, le cobalt, le zinc, l'alumine, et la chaux, en quantité modérée sont sans importance.

Cette méthode est de facile exécution, elle donne de bons résultats dans les cas où elle est applicable, mais ces cas sont peu nombreux.

Pratique de l'analyse : On dissout dans l'eau régale 1 ou 2 grammes du composé manganésien, on fait bouillir pendant quelques minutes, on neutralise l'excès d'acide avec un alcali, puis on étend d'eau bouillante abondamment (1 à 2 litres) pour que le liquide soit à la température de 80°, on ajoute la solution titrée de permanganate tant qu'il se forme un précipité brun, et que le liquide clair qui le surnage ait une légère teinte rose. 2 ég. de

permanganate = 3 éq. de manganèse, d'où 1 c.c. de $\frac{N}{10}$ solution = 0^{sr},0016542 de Mn.

Une modification de ce procédé est très recommandée par WRIGHT et MENKE (*J. C. S.*, 1880, p. 42); elle consiste dans la combinaison du principe adopté par KESSLER et PATTINSON, c'est-à-dire dans l'addition du sulfate de zinc pour régulariser la précipitation de MnO².

On dilue la solution neutre ou faiblement acide de façon qu'elle ne contienne pas plus de 0^{sr},1 MnO² dans 150 c.c. On prépare une solution de permanganate à $\frac{1}{2}$, p. 100, dans laquelle on dissout du sulfate de zinc cristallisé dans une proportion telle qu'il y en ait à peu près 10 parties pour 1 partie de MnO² à précipiter.

La solution de manganèse froide est ensuite versée dans le mélange, lentement et en agitant doucement. On laisse couler un léger excès de permanganate qu'accuse une teinte rosée. Au bout de quelques minutes on verse le liquide rosé clair sur un filtre de laine de verre; le précipité de MnO² (contenant un peu de zinc) est également recueilli sur le même filtre, bien lavé à l'eau froide, et finalement titré avec le sulfate ferreux ou le double sel de fer et $\frac{N}{10}$ permanganate ou bichromate.

Les nombres obtenus par WRIGHT et MENKE sont très satisfaisants avec les solutions de manganèse de force connue.

3. Par précipitation à l'état d'ammonio-phosphate. (WOLCOTT GIBBS).

Les protosels de manganèse peuvent être précipités de leurs solutions contenant de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium par le phosphate sodique comme le sont les sels de magnésium. Ce précipité est pratiquement insoluble dans l'eau chaude, avec ou sans ammoniaque et chlorure d'ammonium. Pour obtenir le précipité de manganèse sous la forme cristalline dense, il faut employer un excès considérable de phosphate sodique. Le mélange doit subir une ébullition soutenue, puis être maintenu à une température voisine de celle de l'ébullition.

En se servant d'une solution titrée de phosphate sodique en assez grand excès et dont la force exacte après dilution convenable a été déterminée en présence des sels ammoniacaux par l'uranium, on trouvera la quantité d'acide phosphorique en combinaison avec le manganèse.

Le précipité a la formule $P(MnAzH^4)O^4 + H^2O$. 1c.c. de phosphate sodique normal = 0^{sr},01838 de Mn.

4. Dosage colorimétrique du manganèse dans la fonte, l'acier et les minerais de fer (BREMNER).

0,1 de substance pareille à l'échantillon, et contenant une quantité connue de manganèse, est mis dans un creuset de la capacité d'environ 30 c.c. avec 2 c.c. d'acide azotique concentré ; on évapore le tout à siccité, et l'on chauffe le résidu au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges. Ce résidu réduit en poudre fine avec une spatule de platine est chauffé avec 2 c.c. de solution concentrée de potasse, en évitant soigneusement toute projection, puis on dessèche et chauffe doucement jusqu'au rouge. La masse est fondue, après l'avoir refroidie on la traite par 25 c.c. d'eau, et l'on agite bien. Après un repos de dix minutes, on enlève avec une pipette 5 c.c. de liquide clair de couleur verte que l'on place dans un tube gradué, à essai, ou colorimètre. Cette solution étant prise pour type, on traite comme il vient d'être dit un poids égal de l'échantillon à essayer, et dans les mêmes conditions. Si la coloration verte est plus foncée dans cette solution que dans la solution type, on l'additionne d'eau jusqu'à ce que les teintes coïncident, l'augmentation du volume indique une plus grande quantité de manganèse dans l'échantillon essayé, comme une égale teinte et un égal volume dénotent une quantité égale de manganèse dans les deux substances. Si l'on éprouve dans certains cas des difficultés pour comparer les teintes, en raison des nuances, une goutte d'acide sulfurique dans chaque tube peut produire du permanganate rouge qui permet une comparaison bien plus délicate. Dans ce cas, il est vrai, il se dépose immédiatement du peroxyde de manganèse qui trouble le liquide, aussi n'a-t-on recours à cette dernière indication que dans quelques cas seulement. L'exactitude de cette méthode a été prouvée par comparaison avec une autre où le manganèse était dosé directement par pesée à l'état de sulfure, elle donne de très bons résultats, mais on n'y parvient qu'après une longue pratique.

5. Dosage de petites quantités de manganèse (CHATARD).

Cette méthode repose sur la production de l'acide permanganique par l'action de l'acide azotique et du peroxyde de plomb ; elle donne des résultats exacts, quand la quantité de manganèse est très petite, comme celle que renferment quelques minerais, le sol, etc.

On dissout la substance à examiner dans l'acide azotique et

l'on fait bouillir avec le peroxyde de plomb, d'où la transformation du manganèse en permanganate ; on détermine la quantité de permanganate produite avec une solution titrée d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammoniaque.

L'auteur de ce procédé trouve qu'il donne de bons résultats dans le dosage du manganèse dans les dolomites et les pierres à chaux, quand la quantité varie de $\frac{1}{10}$ à 2 p. 100. Au delà de cette quantité, la conversion totale ne peut être atteinte.

PETERS se sert de cette méthode pour doser le manganèse dans la fonte et dans l'acier ; il pèse 0^{gr},1 de l'échantillon, le fait bouillir avec 3 ou 4 c.c. d'acide azotique, jusqu'à ce que le métal soit entièrement dissous, on ajoute 0^{gr},2 ou 0^{gr},3 PbO², on fait bouillir pendant 2 ou 3 minutes sans séparer le graphite insoluble, s'il en existe. On laisse refroidir la solution, on la filtre sur de l'asbeste dans une éprouvette graduée de dimensions convenables, et l'on compare la coloration avec une solution titrée de permanganate contenue dans un pareil tube.

On a une bonne solution titrée de permanganate en diluant 1 c.c. de solution $\frac{N}{10}$ avec 100 c.c. d'eau ; chaque c.c. représente 0^{gr},00001 de Mn. Il a été dit déjà que cette méthode ne donne des résultats exacts qu'autant qu'elle est appliquée à de très petites quantités de matière. PETERS considère comme tels les cas où le fer contient 0,10 à 0,35 p. 100 de Mn, et alors il recommande de faire l'essai sur 0^{gr},1. Quand le fer renferme 0,8 à 1 p. 100 on prend 0^{gr},1 de l'échantillon et l'on ne traite par PbO² qu'un quart de la solution ; avec des échantillons encore plus riches, on prend des quantités proportionnelles. Pour se guider, il est bon de se rappeler que quand la quantité de fer prise pour essai donne une coloration égale à celle de 25 à 35 c.c. de la solution type, tout le manganèse est oxydé. Dans chaque essai la quantité de manganèse ne doit pas excéder un demi-milligramme. (*C. N.* XXXIII, p. 36.)

6. Dosage dans le spiegeleisen, l'acier, etc., en appréciant le volume de CO² (PARRY).

PARRY a mis à profit la réaction bien connue du procédé de FRESSENIUS et WILL pour la décomposition de MnO² par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique et l'oxalate sodique ; il dissout un poids connu de spiegeleisen dans l'acide azotique fort, dans un petit matras pyriforme de verre dur ; il évapore à siccité, chauffe doucement au rouge pendant dix minutes, laisse refroidir, traite le résidu par l'oxalate sodique et l'acide

chlorhydrique, et relie le matras à un appareil à recueillir les gaz qui amène CO^2 dégagé sous une éprouvette graduée reposant sur le mercure. PARRY se sert d'un appareil qu'il a inventé et qui figure *C. N.*, LXXIX, p. 86. Mais un meilleur appareil est celui de FRANKLAND et d'ARMSTRONG représenté fig 33, tel qu'il est employé pour l'analyse des résidus d'eau (VI^e partie); ou le plus grand appareil de MAC LEOD ou THOMAS représenté dans la septième partie de cet ouvrage. Le nombre de c.c. de CO^2 760 m.m. de pression et 0°C. étant connu, il est aisé d'en déduire la quantité correspondante de manganèse.

87 parties en poids de $\text{MnO}^2 = 88 \text{ CO}^2 = 55$ Manganèse.

Il est vrai qu'il n'a pas été possible d'obtenir un produit contenant MnO^2 . Bien que de nombreux essais aient été faits dans ce but, en chauffant sur le brûleur de BUNSEN décrit plus haut, le manganèse a toujours été obtenu à l'état Mn^2O^3 , et alors en le chauffant encore pendant 30 minutes il ne perd plus d'oxygène.

Par conséquent 88 parties de CO^2 représentent 110 parties de manganèse métallique.

Exemple :

0 ^{sr} ,5 de spiegelcisen donne CO^2	31,80 c.c.
Température.....	19°
Baromètre.....	738 m.m.
Tension de la vapeur d'eau....	16 ^{mm} ,36

$$\frac{31,8 \times 721,64}{760 \times \{1 + (0,003665 \times 19)\}} = \frac{28^{\circ},22 \text{ CO}^2 \times 0,1966 \times 110}{88}$$

$$= 0^{\text{sr}},06934 \text{ Mn.}$$

Manganèse = 13,868 p. 100.

Le calcul précédent paraît un peu pénible, mais il demande moins de temps qu'un dosage de manganèse par pesée, ce dernier procédé réclame au moins six heures, et dans beaucoup de cas un bien plus long temps. On peut aussi simplifier le calcul par l'emploi d'une table qui donne le diviseur pour la formule.

$$\frac{V \times B}{760 \times (1 + \delta t)}$$

On peut aussi inscrire la quantité en poids de Mn à laquelle correspond 1 c.c. de CO^2 . Ainsi, 28, 22 c.c. de $\text{CO}^2 = 0^{\text{sr}},06934$ de CO^2 ; d'où 1 c.c. = 0^{sr},00245716 de Mn; ce poids $\times x$ c.c. de CO^2 trouvé donne immédiatement la quantité correspondante de manganèse.

Cette méthode a été appliquée au dosage du manganèse dans l'acier ; on ne traite pas moins de 4 grammes d'acier, et l'on mesure CO^2 sur le mercure. Le produit sec exige une tempéra-

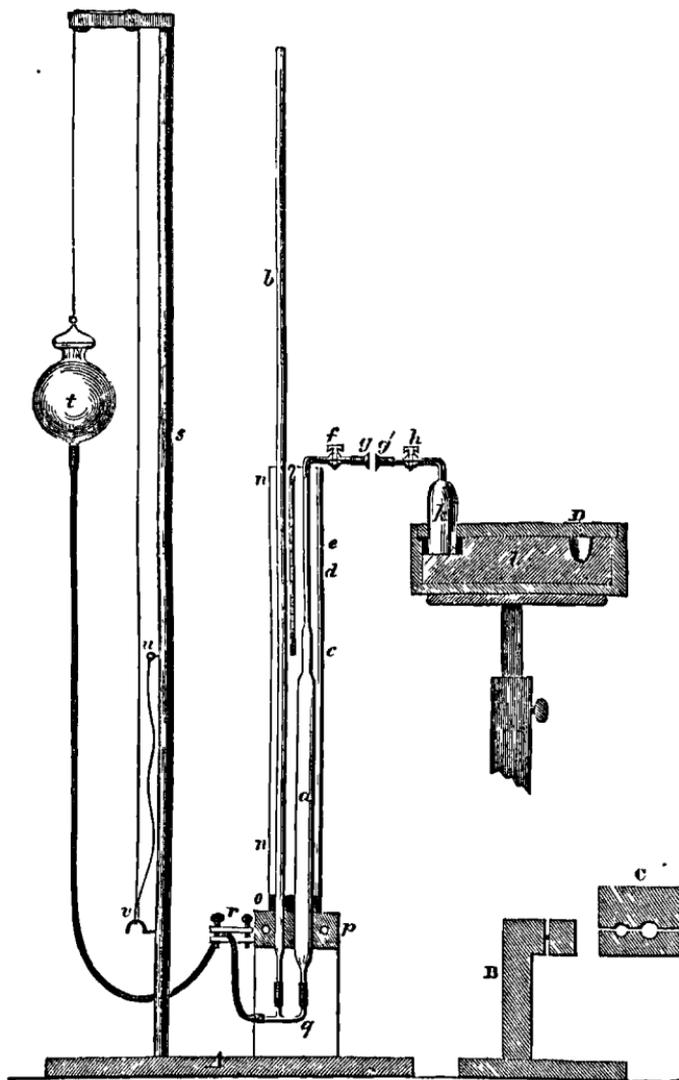


Fig. 33.

ture un peu plus forte, que l'on obtient bien en chauffant sur un petit brûleur de Bunsen dans une capsule de platine ouverte. Il vaut mieux prendre 10 grammes d'acier, les dessécher dans une capsule de porcelaine et chauffer une partie pesée de ce

résidu sec comme il a été dit plus haut, afin d'en réserver une portion pour un second essai.

On a omis sur la figure la graduation du tube.

7. Examen technique des minerais de manganèse qui servent à la fabrication du chlorure de chaux, etc.

Un des points les plus importants de l'analyse des minerais de manganèse est le dosage de l'humidité, et comme des discussions s'élèvent parfois entre les analystes et ceux qui achètent ou vendent des minerais parce que l'échantillon examiné par un analyste contient plus ou moins d'humidité qu'un autre échantillon de même volume examiné par un autre analyste, il est toujours bon de mentionner sur chaque certificat d'analyse la quantité d'humidité que renfermait l'échantillon. Une longue série d'essais minutieux ont démontré à FRESenius que c'est à 120° C. que l'eau est entièrement chassée du minerai, sans que celle qu'il contient à l'état de combinaison soit déplacée ; aussi est-ce à cette température qu'opèrent la plupart des chimistes de l'Angleterre et du continent. L'appareil imaginé par FRESenius pour opérer cette dessiccation est une étuve à air, en fonte, de forme ronde, d'environ dix pouces de diamètre, de deux pouces de profondeur, ayant six ouvertures à sa partie supérieure dans lesquelles sont engagées de petites bassines de laiton de deux pouces et demi de diamètre, chacune de ces bassines contient le minerai réduit en poudre fine ; dans une des bassines on a placé la boule d'un thermomètre entourée de limaille de fer, cet instrument est maintenu vertical par une tige de fer et un anneau fixé à la surface supérieure de l'étuve. Le tout repose sur un trépied et est chauffé à la température voulue par un bec de gaz. Le minerai, pulvérisé et desséché à cette température, absorbe rapidement l'humidité atmosphérique si on l'expose à l'air, et par conséquent si l'on en doit peser un poids déterminé, il faut le faire rapidement ; pour cette raison il vaut mieux conserver le minerai sec et pulvérisé dans un petit flacon bien fermé, dont le poids (y compris le bouchon et le contenu) est exactement connu. On en verse donc 1 à 2 grammes ou une quantité très voisine que l'on met dans un vase approprié, et l'on en détermine le poids exact en pesant de nouveau le flacon après avoir remis le bouchon.

Un mortier en acier trempé ou en agate réduit le minéral en une poudre aussi fine que possible afin que l'acide chlorhydrique le décompose rapidement et complètement.

Dans ces derniers temps on a beaucoup discuté du meilleur procédé de dosage de l'oxygène dans les minerais de manganèse ; ces discussions ont surtout pour origine la présence du fer à l'état d'oxyde ferreux dans les minerais. Aussi quand ces minerais sont analysés avec l'acide chlorhydrique comme on le fait ordinairement pour le fer, une partie du chlore produit est employé à l'oxydation du fer que contient le minerai. Si ces minerais sont analysés par la méthode de FRESSENIUS et de WILL, ils donnent un plus grand rendement de fer, puisqu'il n'y a pas de dépense de chlore dans ce dernier procédé. De là le refus par des manufacturiers d'accepter les certificats relatifs à l'analyse de ces minerais par la méthode de FRESSENIUS et WILL.

Les résultats démontrent que les trois méthodes suivantes donnent des résultats très satisfaisants (voir SCHERER et RUMPF, *C. N.* XX, p. 302 ; et PATTINSON, *ibid.*, XXI, p. 266 ; et PAUL, XXI, p. 16).

8. Analyse directe par distillation avec l'acide chlorhydrique et titrage avec l'hyposulfite sodique (BUNSEN).

C'est la méthode la plus rapide et la plus exacte de déterminer la quantité d'oxygène utilisable contenue dans un minerai de manganèse ou dans un mélange de minerais, quand l'opération est conduite avec soin et habitude. Elle se recommande surtout parce que la quantité de chlore mise en liberté représente le but de l'analyse ; et, de plus, elle fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à la décomposition de ce minerai, ce qui ne manque pas d'importance dans les fabriques de chlorure de chaux.

Le meilleur appareil que l'on puisse employer est représenté fig. 25. Pour procéder à la distillation, il faut se conformer aux indications du § 33 a.

Dans le but de pouvoir exprimer directement le rendement du bioxyde en centièmes par une solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite, 0^{re},436 de l'échantillon desséché et pulvérisé sont mis dans un matras ; on verse dans un large tube une quantité suffisante d'une solution d'iodure de potassium pour absorber tout l'iode qui sera mis en liberté (si cette solution contient $\frac{2}{10}$ d'éq. ou 33^{re},2 par litre, 70 ou 80 c.c. suffiront pour les cas ordinaires) ; on ajoute de l'acide chlorhydrique très concentré au matras distillatoire, et l'on opère comme au § 33 a. Chaque équivalent d'iode mis en liberté représente 1 éq. de Cl et aussi 1 éq. de MnO².

Au lieu d'opérer sur un poids défini, on peut aussi, comme

cela a été dit plus haut, verser d'un flacon approximativement la prise d'essai, et en déterminer le poids en pesant le flacon avant et après la sortie du minerai.

PICKERING (*J. C. S.*, 1880, p. 124) a montré que les oxydes de manganèse purs, récemment préparés, ou les oxydes desséchés en poudre très fine peuvent être dosés rapidement sans distillation, simplement en les additionnant dans un verre à essai d'un grand excès d'une solution d'iodure de potassium, versant ensuite 2 ou 3 c.c. d'acide chlorhydrique; les oxydes sont alors immédiatement attaqués, décomposés, et l'iode mis en liberté est titré avec l'hyposulfite. Les oxydes impurs, particulièrement ceux qui contiennent de l'oxyde ferrique, ne peuvent, il est vrai, être dosés par ce moyen, puisque l'oxyde ferrique exercerait la même action que l'oxyde manganique; il faut recourir à la distillation quand on opère sur de tels minerais, et il est de toute nécessité d'employer de l'acide chlorhydrique aussi concentré que possible.

Le procédé de PICKERING modifié est bien approprié à l'analyse de la terre de Weldon pour le dosage du bioxyde de manganèse utilisable.

9. Dosage par l'acide oxalique.

Le minerai en poudre très fine est mélangé avec un volume connu de solution normale d'acide oxalique, on ajoute de l'acide sulfurique, on chauffe le mélange et on l'agite pour le rendre bien homogène et en même temps dégager l'acide carbonique. Quand tout le minerai est décomposé, ce que l'on reconnaît à l'absence d'un dépôt brun ou noir, le contenu du vase est élevé à un volume défini, par exemple à 300 c.c., et l'on prend 100 c.c. de ce liquide laiteux trouble pour titrer l'excès d'acide oxalique par le permanganate. Si, en raison des impuretés de ce minerai, le mélange est coloré en brun ou en rouge, ce qui doit vicier les indications du permanganate, il faut filtrer ce mélange avant de faire agir le permanganate; les 300 c.c. seront donc bien mélangés et versés sur un filtre de dimensions assez grandes. On se servira des 100 c.c. qui filtreront d'abord pour pratiquer le titrage.

Si la liqueur n'est pas suffisamment diluée et ne contient pas assez d'acide libre, le permanganate produira un trouble brun au lieu de la coloration rouge rosée bien connue; si dès que les premières gouttes de permanganate sont versées on obtient la coloration convenable, c'est que la solution est suffisamment acide et diluée.

Si l'on a pesé 4^{sr},357 de minerai pour l'analyse, le nombre de c.c. d'acide oxalique normal indique le pourcentage du bioxyde; mais comme cette quantité est un peu considérable, et qu'elle exige un assez long temps pour se dissoudre et se décomposer, on n'en prend que la moitié et alors le pourcentage est obtenu en doublant le nombre de c.c. d'acide oxalique.

Exemple : Le permanganate a été titré avec l'acide oxalique normal, et l'on a trouvé que 1 c.c. = 0,25 c.c. d'acide oxalique normal. 2^{sr},178 d'un échantillon finement pulvérisé de manganèse du commerce (pyrolusite) ont été traités par 50 c.c. d'acide oxalique normal, et 5 c.c. d'acide sulfurique concentré ont été ajoutés pour compléter la décomposition. La solution obtenue était laiteuse, mais elle ne renfermait rien qui pût empêcher de saisir la coloration du permanganate, aussi n'y eut-il pas besoin de la filtrer. Elle fut diluée à 300 c.c. dont 100 c.c. pris pour le titrage exigèrent 6,2 c.c. de permanganate. Une seconde prise d'essai de 100 c.c. exigea 6,3 c.c., moyenne 6,25, laquelle $\times 3$ donne 18,75 c.c.; ce nombre \times le facteur 0,25 pour le convertir en acide oxalique donne 4,68 c.c. d'acide oxalique normal, à déduire des 50 c.c. pris tout d'abord, il reste donc 45,32 c.c. = 90,64 p. 100 de bioxyde de manganèse pur.

Ce procédé possède un avantage sur le suivant, car l'accès de l'air ne peut en fausser les résultats. On peut donc interrompre l'analyse à toutes ses phases et la reprendre à sa convenance.

10. Dosage par le fer.

Le fer le mieux approprié à ce procédé est le fil de fer fin et recuit, d'une grande pureté et d'une facile solubilité dans l'acide sulfurique. On gagne du temps, si l'on a sous la main du sel double de fer parfaitement sec et non suroxydé. 1 molécule de ce sel = 392 représente 43,5 de bioxyde de manganèse, par conséquent 1 gramme de bioxyde exige 9 grammes de sel double. Pour que le pourcentage soit obtenu sans calcul, on pèse 4^{sr},111 de minerai que l'on fait digérer dans de l'acide sulfurique avec 10 grammes de sel double de fer, cette quantité suffirait si l'échantillon était du bioxyde pur. Le sel indécomposé qui reste à la fin de la réaction est dosé avec du permanganate ou du bichromate de potassium; on déduit la quantité ainsi trouvée des 10 grammes primitivement employés, et le reste $\times 10$ donne le pourcentage de bioxyde.

Au lieu de procéder de cette façon, qui exige des pesées exactes, on extrait du flacon taré une quantité convenable, comme il a été dit précédemment, on la fait digérer avec une

quantité connue de double sel de fer. On détermine ensuite la quantité de ce sel indécomposé par le permanganate ou par le bichromate, le reste \times le facteur 0,111 donne la quantité présente de bioxyde, laquelle sert au calcul du pourcentage.

On peut opérer la décomposition du minerai dans le matras de l'appareil fig. 31. On introduit d'abord le minerai dans le matras où doit s'effectuer la décomposition, puis le sel de fer et l'eau, afin que la dissolution soit terminée avant que l'on ajoute l'acide sulfurique. Ce dernier doit être en grand excès et le matras chauffé sur la lampe à alcool jusqu'à ce que le minerai soit totalement décomposé; on laisse alors refroidir, on dilue, et l'on titre toute la liqueur ou une partie seulement avec le permanganate ou le bichromate. Au lieu de cet appareil, un simple matras avec un tube courbé plongeant dans l'eau peut rendre les mêmes services.

Exemple : 1 gramme de sel double de fer a été titré avec la solution de permanganate, il a fallu en employer 21,4 c.c.

Un poids de 1^{er},24 de minerai préparé a été versé hors du flacon d'échantillon. 10 grammes de sel double de fer et une petite quantité d'eau sont ajoutés (quand on fait plusieurs analyses, il est bon de conserver la quantité nécessaire de minerai dans des tubes bien bouchés), enfin l'acide sulfurique. Après que la décomposition a été terminée, il a fallu 32,5 c.c. de permanganate pour titrer le sel de fer indécomposé; par conséquent

$$21,4 : 1 :: 32,5 : 1,51.$$

Donc en déduisant 1,51 de 10 grammes, il reste 8^{es},49; ce nombre \times 0,111 donne 0^{es},942 de bioxyde pur; on en tire le pourcentage comme il suit :

$$1,24 : 0,942 :: 100 : x = 75,9 \text{ p. } 100.$$

1,111 du même échantillon pesé exactement ont été mis en digestion, comme précédemment, avec 8 grammes de sel de fer et de l'acide sulfurique. Après la décomposition il a fallu 8,8 c.c. de permanganate pour peroxyder le sel de fer indécomposé (= 0^{es},42), lesquels déduits des 8 grammes primitivement employés laissent 7^{es},58; ou en déplaçant la virgule d'un rang sur la droite 75,8 p. 100 de bioxyde pur.

Dans ce dernier exemple on a employé 8 grammes de sel de fer, parce que la dernière expérience avait fait connaître le pourcentage du bioxyde et conséquemment il n'était pas nécessaire de dépasser dans une grande proportion la quantité exigible du sel de fer. 8 grammes d'ailleurs sont suffisants dans les cas nombreux où le minerai ne renferme pas plus de 80 p. 100 de bioxyde.

Quand on se sert de $\frac{N}{10}$ bichromate pour le titrage, on pro-

cède comme il suit : 100 c.c. de $\frac{N}{10}$ bichromate = 3^{sr},92 de double sel de fer (supposé parfaitement pur), donc si l'on fait bouillir 0^{sr},436 de l'échantillon de minerai avec 3^{sr},92 du double sel et un excès d'acide, le nombre de c.c. de bichromate requis déduit de 100 laisse le nombre correspondant au pourcentage.

Exemple : 0^{sr},436 de l'échantillon examiné précédemment a été mis en ébullition avec 3^{sr},92 de sel double, après quoi le mélange a exigé 24 c.c. de $\frac{N}{10}$ bichromate, lesquels déduits de 100 laissent 76 p. 100 de bioxyde, ce qui concorde avec les dosages antérieurs.

Quand on se sert de fer métallique pour le titrage (ce que l'on préfère bien souvent), PATTINSON opère comme il suit : 30 grains ou 1^{sr},95 de fil de fer bien décapé sont mis dans l'appareil fig. 31 avec 3 onces ou 93 grammes d'acide sulfurique dilué, contenant 3 parties d'eau et 1 partie d'acide concentré. Le fer entièrement dissous, on met dans le matras 30 grains ou 1^{sr},95 de l'échantillon de manganèse sec et finement pulvérisé, on le ferme avec un bouchon, et l'on fait doucement bouillir son contenu sur la flamme du gaz jusqu'à ce que la dissolution soit complète. On verse alors de l'eau dans le petit matras pour qu'elle retourne au grand matras par le tube recourbé, avec une plus grande quantité d'eau on rince le tube recourbé, le petit matras ou le verre à essai, le bouchon, enfin on étend d'eau distillée le contenu du matras jusqu'au volume de 8 ou 10 onces = 224 à 285 c.c. On apprécie alors la quantité de fer inoxydé que renferme le matras à l'aide d'une solution titrée de bichromate potassique. La quantité indiquée par le bichromate déduite du poids total du fer donne la quantité de fer qui a été oxydé par le manganèse, à l'aide de laquelle on calcule le pourcentage du bioxyde de manganèse contenu dans le minerai. Supposons qu'on ait trouvé 4 grains ou 26 centigrammes de fer inoxydé ; (30 — 4 = 26 grains) ou 1,95 — 0,26 = 1^{sr},39 de fer ont été oxydés par 30 grains de minerai. Alors



$$56 : 43,5 :: 26 : 20,2$$

quantité de bioxyde dans 30 grains ou 1^{sr},95 de minerai. Le pourcentage est donc 67,33. En effet

$$30 : 20,2 :: 100 : 67,33.$$

MERCURE

$$\text{Hg} = 200$$

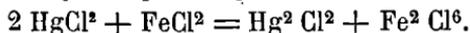
$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ c.c. solution } \frac{N}{10} & = & 0^{\text{sr}}, 0200 \text{ Hg} \\ & = & 0^{\text{sr}}, 0208 \text{ Hg}^2\text{O} \\ & = & 0^{\text{sr}}, 0271 \text{ HgCl}^2 \\ \text{Double sel de fer} & \times & 0^{\text{sr}}, 5104 = \text{Hg} \\ \text{—} & \times & 0^{\text{sr}}, 6914 = \text{HgCl}^2 \end{array}$$

1. Précipitation à l'état de chlorure mercureux.

§ 65. La solution à titrer ne doit pas être chauffée, elle ne doit contenir que du mercure à l'état de protosel. On verse la solution $\frac{N}{10}$ chlorure de sodium en léger excès, on lave le précipité avec la plus petite quantité d'eau possible pour enlever tout le chlorure de sodium, on ajoute au liquide filtré quelques gouttes de chromate, puis du carbonate sodique jusqu'à ce que le liquide soit d'un jaune clair, enfin la solution $\frac{N}{10}$ argent jusqu'à ce qu'un précipité rouge apparaisse. On déduit la quantité de chlorure de sodium ainsi trouvée de celle dont on s'est servi primitivement et l'on calcule la différence comme à l'ordinaire.

2. Par l'oxyde ferreux et le permanganate (MOHR).

Ce procédé est fondé sur ce fait que si du bichlorure de mercure (chlorure mercurique, sublimé corrosif) est mis au contact d'une solution d'oxyde ferreux en excès, ce dernier est converti en oxyde ferrique tandis que le mercure passe à l'état de chlorure mercureux (calomel). On détermine alors l'excès d'oxyde ferreux par le permanganate ou le bichromate.



Dans tous les cas il faut donc convertir préalablement tout le mercure à doser sous la forme de sublimé, en évaporant la masse à siccité avec un excès d'eau régale; cette opération doit être pratiquée à une température inférieure à celle de l'ébullition, parce que à 100° C. les vapeurs de chlorure de mercure distillent avec la vapeur d'eau (FRESENIUS).

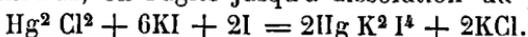
Pendant la décomposition par le protosel de fer, il ne doit y avoir dans le mélange ni chlore libre, ni acide azotique libre, car alors le titrage du résidu serait inexact et la quantité de sel de fer doit être beaucoup plus que suffisante pour absorber le chlore du sublimé.

Exemple : On a dissous 1 gramme de sublimé corrosif dans l'eau chaude, on a ajouté à la liqueur 3 grammes de double sel de fer, puis assez de soude caustique pour rendre le mélange franchement alcalin. Le mélange devient boueux et de couleur foncée; après l'avoir agité pendant quelques minutes, on a ajouté du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique et l'on a continué l'agitation jusqu'à ce que la coloration du mélange ait disparu et que le précipité d'oxyde ferrique soit redissous, laissant du calomel blanc. A ce moment on a dilué le mélange à 300 c. c., on l'a filtré sur un filtre sec, et 100 c. c. du liquide filtré titrés avec $\frac{N}{10}$ permanganate ont exigé 13,2 c. c. de cette liqueur; soit $13,2 \times 3 = 39,6$ c. c., lesquels déduits de 76,5 c. c.

(quantité requise pour 3 grammes de sel double de fer) laissent 36,9 c.c. = 1^{er},447 de sel de fer indécomposé, lesquels \times le facteur 0,6914 donnent 1^{er},0005 de sublimé, au lieu de 1 gramme, ou les 36,9 c.c. \times le facteur de $\frac{N}{10}$ pour le chlorure mercurique donnent exactement 1 gramme.

3. Par l'iode et l'hyposulfite (HEMPEL).

Si le mercure existe à l'état de protosel on le précipite par le chlorure de sodium, on lave bien le précipité, puis on le fait passer par l'entonnoir qui le porte avec le filtre dans un matras pouvant être bien fermé, on ajoute une suffisante quantité d'iodure de potassium, et de la solution $\frac{N}{10}$ d'iode (pour 1 gramme de calomel, environ 2^{es},5 d'iodure et 100 c.c. de $\frac{N}{10}$ iode), on ferme le matras, on l'agite jusqu'à dissolution du précipité.



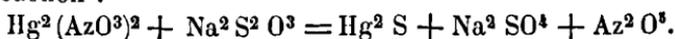
On titre la liqueur brune avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite jusqu'à ce qu'elle soit incolore, on dilue à un volume défini, l'on en prend un volume déterminé, et l'on titre avec $\frac{N}{10}$ iode et l'amidon pour l'excès d'hyposulfite. 1 c.c. $\frac{N}{10}$ iode = 0^{es},02 Hg.

Si la solution mercurielle contient de l'acide azotique ou si le métal est à l'état de peroxyde, on peut le réduire à l'état de protochlorure par l'action réductrice du sulfate ferreux, comme dans la méthode de MOUR. La solution doit contenir de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium en suffisante quantité pour transformer tout le mercure en calomel. Il faut employer un poids de sulfate ferreux en solution au moins triple de celui du mercure, puis un excès de soude caustique, agiter le mélange boueux pendant quelques minutes, l'additionner d'un excès d'acide sulfurique dilué, et agiter vivement jusqu'à ce que le précipité de couleur foncée soit devenu blanc. On recueille sur un filtre le calomel ainsi produit, on le lave et le titre avec $\frac{N}{10}$ iode, et l'hyposulfite comme précédemment.

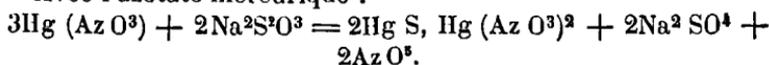
4. Dosage direct avec l'hyposulfite sodique (SCHERER).

Dans tous les cas la solution d'hyposulfite est obtenue en dissolvant $\frac{1}{10}$ éq. = 12^{es},4 de ce sel dans 1 litre d'eau, on en ajoutant à $\frac{N}{10}$ hyposulfite un égal volume d'eau distillée.

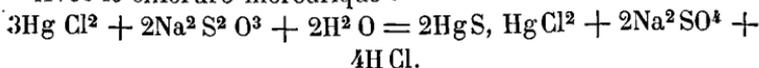
Dans le cas de l'azotate mercurieux et de l'hyposulfite on a la réaction :



Avec l'azotate mercurique :



Avec le chlorure mercurique :



(a) *Sels mercurieux* : On dilue la solution contenant le métal seulement à l'état de protosel, on la chauffe doucement, et on y fait couler, à l'aide d'une burette et par parties, la solution d'hyposulfite ; à chaque intervalle on agite bien jusqu'à ce que la dernière goutte ne donne plus la coloration brune. On laisse déposer le sulfure ; ce dépôt effectué, on voit nettement si la réaction est terminée. 1 c.c. de la solution d'hyposulfite = 0^{sr},020 Hg, ou 0^{sr},0208 Hg²O.

(b) *Azotate mercurique* : la solution considérablement diluée est versée dans un matras muni d'un bouchon, on ajoute de l'acide azotique, puis peu à peu avec une burette la solution d'hyposulfite, on agite à chaque arrêt d'écoulement jusqu'à ce que la dernière goutte ne donne plus de précipité jaune. SCHERER recommande de précipiter tout d'abord la plus grande partie du métal, puis de diluer le mélange à un volume défini, de le laisser déposer et de prendre une quantité mesurée du liquide limpide pour compléter l'opération ; l'analyse est contrôlée par un second dosage du liquide clair, s'il en est besoin. 1 c.c. d'hyposulfite = 0^{sr},015 Hg, ou 0^{sr},0162 HgO.

(c) *Chlorure mercurique* : La fin de la réaction n'est pas aussi aisée à distinguer avec le chlorure mercurique (sublimé) ; on procède de la façon suivante : — On acidifie la solution très diluée avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe à une température voisine de l'ébullition, et l'on fait couler peu à peu l'hyposulfite tant qu'il se forme un précipité blanc ; un grand excès d'hyposulfite produit une coloration d'aspect sale. Il faut filtrer pour voir nettement la fin de la réaction, on se sert dans ce but du filtre de BEALE (fig. 38).

La méthode de LIEBIG est l'inverse de celle qui sert au dosage du chlore des urines ; le phosphate sodique sert d'indicateur dans le dosage du mercure au lieu de l'urée que l'urine renferme naturellement. Cette méthode trouve peu d'application.

5. A l'état d'iodure mercurique (PERSONNE, *Comptes rendus*, LVI).

Si l'on ajoute une solution de chlorure mercurique à une solution d'iodure de potassium, dans la proportion de 1 éq. du premier pour 4 éq. du dernier, il se forme de l'iodure rouge qui se dissout et donne une liqueur incolore tant que cette proportion n'est pas dépassée, à ce moment la couleur rouge vif de l'iodure mercurique se manifeste dans tout le liquide même pour une très minime quantité d'iodure mercurique. Il faut toujours verser la solution de chlorure mercurique dans celle de l'iodure de potassium ; l'opération inverse, quoique

donnant finalement la même réaction quantitative, est beaucoup moins fidèle et moins rapide. Le composé mercuriel qui sert dans ce procédé doit être exclusivement sous la forme de chlorure neutre mercurique.

Les solutions décimales dont on se sert sont préparées comme il suit :

Solution d'iodure de potassium. — 33^{gr},2 de ce sel pur sont dissous, et le liquide porté au volume d'un litre. 1 c.c. = 0^{gr},01 Hg, ou 0^{gr},01335 HgCl².

Solution de chlorure mercurique. — 13^{gr},537 de ce sel avec environ 30 grammes de chlorure de sodium pur (pour aider à la solution du sel mercurique) sont dissous dans un litre d'eau. 1 c.c. = 0,1 Hg.

Pour effectuer la transformation des diverses formes du mercure en chlorure mercurique, PERSONNE conseille de chauffer le mélange avec de la soude ou de la potasse caustique, et d'y faire passer un courant de chlore, on chasse l'excès de chlore en portant le mélange à l'ébullition (le bichlorure de mercure n'étant pas volatil à l'ébullition quand il est associé aux chlorures alcalins). La liqueur refroidie est diluée à un volume déterminé, introduite dans une burette et versée dans une solution mesurée décimale d'iodure de potassium jusqu'à l'apparition de la coloration caractéristique. Il est préférable de diluer considérablement la solution mercurielle, soit à 300 c.c., soit à 500 c.c.; et de faire un premier essai sur 20 c.c. ou à peu près de solution d'iodure de potassium, et de la titrer approximativement avec la solution mercurique à l'aide d'une pipette graduée. Cela fait, on détermine la force exacte en faisant usage d'une burette d'un volume suffisant.

6. Par le cyanure de potassium (HANNAY).

Ce procédé de dosage a une grande valeur pour le dosage de presque tous les sels de mercure qui sont déjà ou peuvent être amenés à un passable état de pureté. La présence des composés organiques n'a d'importance qu'autant que la coloration de la solution est modifiée.

Cette méthode repose sur ce fait que l'ammoniaque libre produit un précipité ou (si la quantité de mercure est très faible) une opalescence dans les solutions mercurielles; ce précipité disparaît par une quantité définie de cyanure de potassium. L'opération est pratiquée dans un verre à essai reposant

sur un fond noir, par exemple sur du papier non glacé noir ou sur du velours noir.

La sensibilité de cette réaction est diminuée par une quantité excessive de sels ammoniacaux, ou par la soude ou par la potasse caustique; mais cette difficulté est évincée par les modifications apportées à ce procédé par TUSON et NEISON (*J. C. S.*, 1877, p. 679).

Les composés de mercure insolubles dans l'eau sont dissous dans les acides azotique, sulfurique, ou chlorhydrique, parfois dans l'eau régale. Puis on mélange cette solution à une certaine proportion de chlorure d'ammonium et de carbonate de potassium, le précipité caractéristique est alors formé et doit disparaître par l'addition de la solution titrée de cyanure.

Les solutions sont :

Solution décimale de chlorure mercurique. — 13^{gr},537 par litre.

Solution de cyanure de potassium. — De force correspondante, préparée en dissolvant environ 17 grammes de cyanure de potassium pur dans 1 litre d'eau.

Il est utile d'avoir aussi :

Solution de chlorure d'ammonium. — 5^{gr},36 par litre.

Solution de carbonate de potassium. — 69 grammes par litre.

Solution d'ammoniaque. — Une partie de solution concentrée pour neuf parties d'eau.

Ces dernières liqueurs ne sont employées qu'autant que l'opérateur les juge nécessaires, car il est rare que le titrage ait lieu en présence d'une quantité de sel ammoniacal qui atteigne dix ou quinze fois celle du mercure. D'ailleurs il est avantageux d'opérer autant que possible les dosages analytiques dans des conditions aussi rapprochées que possible de celles où ont été effectués les titrages des solutions normales.

Si le composé mercuriel n'est qu'un peu acide, l'ammoniaque libre pourra servir à le neutraliser; d'un autre côté, dans le cas où il y a beaucoup d'acide libre, on remplacera l'ammoniaque par du carbonate de potassium, précédé d'un peu de chlorure d'ammonium pour que le précipité se produise. Si une solution mercurielle contient une grande proportion de composés ammoniacaux, on ajoute du carbonate potassique en excès, et l'on fait bouillir pour chasser l'ammoniaque. On ne perd pas de mercure en opérant de cette façon; d'un autre côté, il est dangereux d'essayer de se débarrasser de l'excès

d'acide libre par l'ébullition, parce que l'on perd du mercure dans de telles conditions.

Titration du cyanure de potassium : 50 c.c. de la solution titrée de chlorure mercurique sont versés dans un verre à essai posé sur une surface noire, on les additionne de 2 à 3 c.c. de chlorure d'ammonium, et d'une ou 2 gouttes d'ammoniaque. Puis on verse peu à peu le cyanure avec une burette en agitant constamment, jusqu'à ce que la dernière trace d'opalescence ait disparu. Si le volume de cyanure est inférieur à 50 c.c. on le dilue à la force voulue; s'il est plus grand, on se sert d'un facteur pour le calcul. La solution varie un peu avec le temps, aussi faut-il la vérifier avant d'en faire usage.

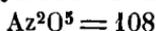
Dans une longue série d'essais sur les sels de mercure, TUSON a trouvé ce procédé très exact. Quand on opère sur de très faibles quantités de sels de mercure, on se sert d'une solution de cyanure $\frac{N}{100}$.

NICKEL

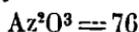
§ 66. Le dosage volumétrique de ce métal est pénible et difficile. Si l'on peut obtenir une solution de ce métal dans un assez grand état de pureté, débarrassée des autres métaux qui gênent sa précipitation à l'état d'oxalate, on peut le titrer sous la même forme et de la même manière que le zinc (§ 78). Uni au cobalt on le dose d'après le § 53.

AZOTE A L'ÉTAT D'AZOTATES ET D'AZOTITES

Anhydride azotique.



Anhydride azoteux.



Facteurs.

Acide normal	×	0,0340 = Az^2O^5
Ditto	×	0,1011 = KAzO^3
Fer métallique	×	0,3750 = 2HAzO^3
Ditto	×	0,6018 = KAzO^3
Ditto	×	0,3214 = Az^2O^5

§ 67. Le dosage exact de l'acide azotique combiné présente de grandes difficultés, et l'on n'y parvient que par des moyens indirects; les méthodes qui vont suivre suffisent à la plupart des cas.

1. Méthode de GAY-LUSSAC modifiée par ABEL (applicable seulement aux azotates alcalins).

Ce procédé consiste à convertir les azotates de potassium et de sodium en carbonates en les chauffant au rouge avec du

charbon, à titrer le carbonate alcalin ainsi obtenu avec l'acide normal, comme il est dit à l'alcalimétrie. Le nombre de c.c. d'acide normal $\times 0,101$ donne en grammes le poids de l'azotate de potassium; $\times 0,085$ il donne le poids de l'azotate de sodium.

Le meilleur mode opératoire est le suivant :

L'échantillon est réduit en poudre fine et séché dans l'étuve à air, on en pèse 1 gramme que l'on met dans un creuset de platine, et que l'on mélange à quatre fois son poids de graphite pur (préparé par le procédé BRODIE) et quatre fois son poids de chlorure de sodium pur préalablement chauffé au rouge. Puis on couvre le creuset et on le chauffe modérément pendant vingt minutes sur un brûleur de BUNSEN ou pendant 8 ou 10 minutes dans un moufle (dont la température ne doit pas être assez élevée pour volatiliser le chlorure de sodium). Si le mélange renferme des sulfates, ils peuvent être réduits à l'état de sulfures, et comme ils absorbent de l'acide normal, ce qui fausse les résultats, il est nécessaire de projeter à la surface de la masse fondue une petite quantité de chlorate potassique et de chauffer modérément jusqu'à cessation d'effervescence. On laisse refroidir le creuset, on y verse de l'eau chaude, on verse le contenu sur un filtre qu'on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule ne soit plus alcaline. Enfin on titre le liquide filtré avec du tournesol et de l'acide normal par la méthode ordinaire.

2. Dosage des azotates par distillation avec l'acide sulfurique.

Cette méthode est d'application très générale, elle convient surtout aux azotates impurs du commerce. Le procédé réclame des manipulations minutieuses, mais il donne des résultats exacts.

Il y a deux modes opératoires.

(a) On introduit la prise d'essai d'azotate dans une petite cornue tubulée avec un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'eau, dans la proportion de 10 c.c. d'eau, 5 c.c. d'acide sulfurique et 1 gramme d'azotate. Le col de la cornue est étiré en pointe et courbé en bas, il pénètre dans un appareil à boule à potasse ou dans tout autre appareil approprié contenant de l'alcali normal caustique. On enfonce cette cornue jusqu'au col dans un bain de sable et l'on chauffe jusqu'à 170° C. tant qu'il passe du liquide à la distillation. La température ne doit pas dépasser 175° C., sans quoi l'acide sulfurique distillerait en même temps que l'acide azotique. La quantité d'acide passée à la distillation est titrée avec l'acide normal, en saturant avec cet acide normal le liquide alcalin du réceptif.

(b) **Distillation dans le vide partiel (FINKENER).** — Cette disposition empêche que le liquide distillé soit souillé d'acide

sulfurique, car l'opération se fait dans un bain d'eau, et n'a besoin d'aucune surveillance.

La cornue est celle du procédé précédent, mais son col n'est ni étiré ni recourbé; le bouchon de la tubulure doit être bien rodé. Le condensateur est un matras de 200 c.c. à col étroit, contenant la quantité voulue d'alcali normal dilué à 30 c.c. environ. Le récipient est ajusté, sans que l'air puisse y avoir accès, au col de la cornue par un tube vulcanisé; on introduit dans la cornue les proportions susdites d'eau et d'acide à l'aide d'un tube entonnoir. On enlève le bouchon de la cornue et l'on chauffe le récipient sur la lampe à alcool et la cornue pour en chasser l'air; on introduit alors dans la cornue le petit tube qui contient la prise d'essai d'azotate, on remet le bouchon, on enlève la lampe, et l'on place la cornue dans le bain d'eau, tandis que l'on refroidit le récipient avec des étoupes mouillées, ou en le plongeant dans un bain d'eau froide. Le produit distillé est titré comme précédemment; 1 ou 2 grammes de salpêtre exigent environ quatre heures de traitement par ce procédé.

FINKENER a obtenu des résultats très exacts par cette méthode.

Quand l'azotate contient des chlorures, on l'additionne avant la distillation d'une petite quantité d'oxyde d'argent encore humide.

3. Dosage par conversion en ammoniacque (SCHULZE et VERNON HARCOURT).

Le principe de cette méthode est fondé sur ce fait que si l'on chauffe un azotate avec une solution alcaline concentrée en présence du zinc, il se dégage de l'ammoniacque; si l'on se sert de zinc seulement on n'a pas une mesure constante de l'acide azotique présent. VERNON HARCOURT et SIEWERT sont arrivés séparément à obtenir une réaction complète en faisant usage d'un mélange de zinc et de fer (*J. C. S.*, 1862, p. 381; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXXV, p. 293).

La fig. 34 montre un appareil qui convient à cette conversion.

Le matras distillatoire contient environ 200 c.c., il est solidement relié par un tube recourbé à un autre petit matras, de telle façon que tous les deux peuvent être obliquement disposés sur un bain de sable, la partie renflée du petit matras se trouvant juste au-dessous du col du plus grand. La direction oblique prévient la projection du liquide en ébullition dans le tube qui relie les deux matras, et par surcroît de précaution, le tube de sortie du grand matras est recourbé en crochet. Du second matras, dont l'ouverture doit être assez large, part un long tube qui traverse un condensateur de LIEBIG (que l'on peut construire avec un large tube de verre) et se rend à un récipient tubulé ordinaire, contenant

de l'acide sulfurique normal coloré avec du tournesol. L'extrémité du tube de dégagement s'engage jusqu'à la moitié environ du récipient; la tubulure du récipient reçoit (HARCOURT) un appareil à boules de formes particulières, contenant aussi de l'acide norma

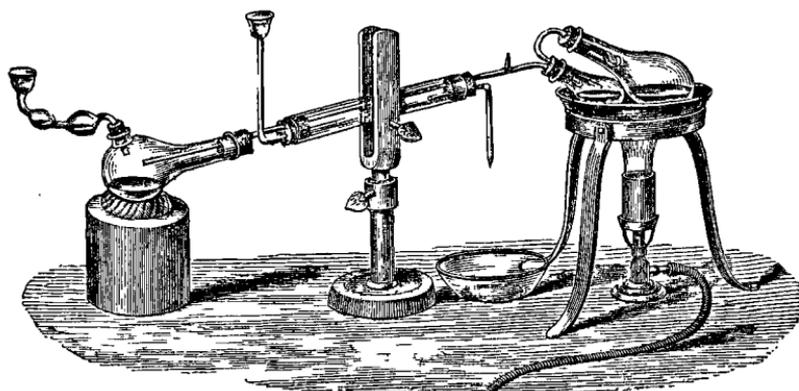


Fig. 34.

coloré; on peut le remplacer par un tube à chlorure de calcium, rempli de fragments de verre humectés d'acide. Le tube qui amène les produits de la distillation au récipient est coupé à environ 2 pouces du bouchon du second flacon, et maintenu solidement par un tube de caoutchouc vulcanisé, ce qui permet à l'eau de passer dans le tube pendant la distillation comme aussi de chasser quelques traces d'ammoniaque qui adhèreraient à ses parois. Tous les bouchons de l'appareil ont été imprégnés de paraffine, afin d'en obturer les pores.

L'appareil monté, on met dans le plus grand matras environ 50 grammes de zinc finement granulé (obtenu en triturant du zinc fondu dans un mortier avec un pilon) avec la moitié de ce poids de limaille de fer bien nette préalablement chauffée au rouge dans un creuset couvert (à chaque analyse on emploie du fer et du zinc nouveaux); on introduit alors la prise d'essai d'azotate, soit déjà dissoute, soit avec une suffisante quantité d'eau pour la dissoudre, on ajoute une solution concentrée de potasse caustique, on relie immédiatement le matras avec l'appareil et on le place sur un petit bain de sable, que l'on chauffe avec un brûleur à gaz, après avoir mis un peu d'eau dans le second matras. Les proportions convenables sont 0^{gr},5 d'azotate, et 25 c.c. d'eau et autant de solution de potasse ($D = 1,3$). Le mélange est abandonné à lui-même à la température ordinaire environ 1 heure (EDER).

On chauffe d'abord le bain de sable immédiatement au-dessous du plus gros matras et l'on élève graduellement son contenu à l'ébullition. Quand la distillation commence, on échauffe aussi l'eau du second matras à l'ébullition; par cette disposition le liquide est

soumis à une double distillation, et si quelques traces d'alcali fixe se sont échappées du premier matras, elles sont sûrement retenues par le second. Avec les quantités susdites la distillation dure à peu près une heure et demie, elle est terminée quand de l'hydrogène devient libre en raison de la concentration de la potasse. A ce moment on éloigne la lampe, on laisse le refroidissement s'opérer, on rince le tube de dégagement dans le récipient, et aussi le tube qui contient les fragments de verre, et l'on titre avec $\frac{N}{10}$ potasse caustique ou soude, comme à l'ordinaire, le contenu du récipient.

EDER recommande de se servir d'une cornue ordinaire, avec un bec relevé, pour remplacer le matras qui renferme l'azotate, et il fait fixer un aspirateur au tube de sortie, afin de pouvoir faire passer un courant d'air pendant et après la distillation.

Les chlorures et les sulfates sont sans influence sur l'exactitude des résultats. HARCOURT, EDER, d'autres et moi-même, nous avons obtenu des résultats très satisfaisants par cette méthode.

SIEWERT a proposé une modification de cette méthode; l'appareil distillatoire est un matras de 300 à 350 c.c. avec un tube qui le relie à deux petits matras joints l'un à l'autre comme des flacons laveurs et contenant de l'acide titré. Pour 1 gramme de nitre, il faut 4 grammes de fer, 10 grammes de limaille de zinc, 16 grammes de potasse caustique et 100 c.c. d'alcool de densité 0,825. Après une demi-heure de digestion à froid ou à une douce chaleur, on chauffe à une haute température pour faire passer l'ammoniaque dans l'acide du matras. Finalement 10 — 15 c.c. d'alcool sont encore ajoutés au matras distillatoire, et distillés pour chasser les dernières traces d'ammoniaque, puis on titre, comme résidu, la solution acide, par la méthode ordinaire. L'alcool est employé pour éviter les soubresauts, mais on peut s'en passer en ayant recours au courant d'air recommandé par EDER.

THORPE s'est servi du couple zinc-cuivre de GLADSTONE et TRIBE pour réduire les azotates en azotites dans les eaux résiduaires, etc. (*J. C. S.*, 1873, p. 545). L'ammoniaque qui en résulte est condensée dans l'acide chlorhydrique faible, puis une partie est dosée par le procédé NESLER comme à l'ordinaire.

M. W. WILLIAMS (*J. C. S.*, 1881, p. 100) a montré que cette réduction dans le cas de petites quantités d'acide azotique ou d'acide azoteux est effectuée par une simple digestion avec un couple convenable disposé, à la température ordinaire, et peut sûrement être hâtée en élevant la température à 25°C. environ en présence de certaines substances salines ou acides; les

substances alcalines, au contraire, retardent cette transformation. Les détails opératoires sont à la partie VI.

4. — Par oxydation des sels ferreux (PELOUZE). Inapplicable en présence des matières organiques.

Le principe sur lequel repose ce procédé bien connu est le suivant :

(a) Quand on met en contact une solution d'un sel ferreux avec un azotate et que l'on ajoute de l'acide chlorhydrique libre, puis que l'on chauffe, une partie de l'oxygène de l'acide azotique se fixe sur le fer, formant un persel, tandis que la base se combine avec l'acide chlorhydrique et que de l'oxyde nitrique (AzO^2) devient libre, 3 éq. de fer = 168 sont oxydés par 1 éq. acide azotique = 63. Si donc une quantité pesée d'azotate est mélangée avec une solution acide de chlorure ferreux ou de sulfate ferreux, d'une force connue, en excès, et que la solution soit portée à l'ébullition pour chasser le bioxyde d'azote, la quantité de fer non suroxydée qui reste dans le mélange sera déterminée par une méthode de titrage convenable et la quantité d'oxyde ferreux convertie en acide ferrique peut servir de mesure jusqu'à ce que le liquide ait disparu. de la quantité primitive d'acide azotique dans la proportion de 168 à 63; en divisant 63 par 168 on a le facteur de 0,375, en multipliant par ce facteur la quantité de fer transformée comme il a été dit, le produit représente la quantité d'acide azotique présente.

Cette méthode, parfaite théoriquement, comporte dans la pratique d'importantes causes d'erreurs, en raison de la facilité avec laquelle une solution d'oxyde ferreux absorbe l'oxygène de l'atmosphère. De ce côté on n'obtient des résultats exacts qu'en faisant passer de l'hydrogène ou de l'acide carbonique dans l'appareil pendant l'ébullition. Cette modification a été adoptée par Fresenius, elle donne des résultats très satisfaisants. Le vase où l'ébullition est produite, est une petite cornue tubulée, disposée de telle façon que son col soit relevé; un bouchon engagé dans la tubulure laisse passage à un petit tube en communication avec un appareil à hydrogène ou à acide carbonique. Si l'on prépare la solution avec un poids déterminé de fer, l'acide carbonique lavé ou l'hydrogène traverse l'appareil pendant la dissolution; la solution ainsi obtenue ou une solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque de force connue étant déjà dans la cornue, on introduit l'azotate avec précautions, on chauffe doucement le mélange sur une petite

lampe ou sur un bain d'eau, pendant 10 minutes à peu près, puis on fait bouillir jusqu'à ce que la coloration rouge sombre du liquide ait disparu et fasse place à la coloration jaune brun du composé ferrique. On laisse alors refroidir la cornue, tout en maintenant le courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, puis on dilue largement le liquide et on le titre avec $\frac{N}{10}$ permanganate. En raison des irrégularités que présente le permanganate en présence de l'acide chlorhydrique, il vaut mieux, si l'on s'est servi de cet acide, diluer un peu moins le liquide et le titrer avec le bichromate. Deux grammes de fer pur, ou son équivalent en double sel de fer, 0^{gr},5 de salpêtre et environ 60 c.c. d'acide chlorhydrique concentré sont des proportions convenables pour l'analyse.

EDER (Z. a. C., XVI. p. 267) a modifié comme il suit le perfectionnement de Fresenius : on dissout 1^{gr},5 de fil de fer fin dans 30 à 40 c.c. d'acide chlorhydrique fumant, dans une cornue d'environ 200 c.c. de capacité; le bec de la cornue se dirige en haut sous un angle modérément aigu et il est relié à un tube en U, qui contient de l'eau. On hâte la dissolution du fer en approchant une petite flamme de la cornue. Tant que l'opération dure, un courant de CO²; traverse l'appareil. Quand le fer est entièrement dissous, on laisse refroidir tout en maintenant le courant de CO²; la quantité pesée d'azotate contenue dans un petit tube de verre (correspondant à peu près à 0^{gr},2 d'HAzO³) est alors rapidement engagée par le col de la cornue; puis on chauffe dans les mêmes conditions que précédemment jusqu'à ce que le liquide prenne la couleur du perchlorure de fer. On laisse refroidir dans un courant de CO²; on ajoute une assez grande quantité d'eau, et l'on dose le fer non oxydé par le permanganate. Les résultats sont excessivement bons. Si CO² est produit dans un matras avec un tube qui descend au fond pour la réception de l'acide, l'air pénètre toujours dans la cornue et les résultats sont défectueux. EDER recommande l'appareil à CO² de KUPF. En procédant exactement comme il a été dit, on a eu d'excellents résultats en substituant le sulfate ferreux au chlorure. On se sert du même appareil; le tube par lequel CO² arrive dans la cornue descend au fond du liquide, l'extrémité de ce tube est étirée en pointe fine. Les bulles d'acide carbonique sont de petit volume, et tout le bioxyde d'azote est chassé du liquide par le passage de ces bulles. Le fil de fer est dissous dans un excès d'acide sulfurique dilué (1 : 3 ou 1 : 4). Quand le liquide de la cornue est en partie refroidi, on introduit rapidement le

petit tube d'azotate attaché à un fil de platine par la tubulure de la cornue, et on replace le bouchon avant que le tube ait touché le liquide; on fait passer de nouveau CO_2 dans l'appareil pendant quelque temps, puis par un léger desserrement du bouchon le tube à azotate tombe au fond du liquide. On laisse l'appareil revenir à la température ordinaire, pendant une heure environ, — cela est essentiel; — après ce temps on chauffe le contenu de la cornue jusqu'à l'ébullition, sans interrompre le passage de CO_2 , et l'on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que le liquide prenne la couleur jaune du sulfate ferrique. Après le refroidissement, on ajoute de l'eau (ce qui n'est pas nécessaire avec le bichromate) et l'on dose le fer non peroxydé avec le permanganate. EDER décrit encore une petite modification de ce procédé, où il remplace la cornue par un matras et le fil de fer par le sulfate ammoniacoferreux. Quoique le dosage par le permanganate soit plus exact quand on se sert d'acide sulfurique que d'acide chlorhydrique, il pense néanmoins que le chlorure ferreux doit être préféré au sulfate ferreux. Quand on emploie le chlorure, il n'est pas besoin d'une concentration spéciale; le bioxyde d'azote est plus aisément chassé du liquide et l'opération exige moins de temps.

La fin de l'opération quand on titre avec le permanganate, si l'on se sert du sulfate, est plus facile à saisir si l'on additionne le liquide d'une petite quantité de sulfate potassique.

(b.) *Dosage direct du sel ferrique produit au moyen du chlorure stanneux.* — Fresenius a proposé l'usage du protochlorure d'étain pour le titrage du sel ferrique; les résultats sont très satisfaisants.

Le mode opératoire suivant est recommandé par le même chimiste.

On prépare une solution de sulfate ferreux en dissolvant 100 gr. de cristaux dans 500 c.c. d'acide chlorhydrique ($D = 1,10$); au moment de procéder à l'analyse, on titre la petite proportion d'oxyde ferrique que renferme toujours ce liquide, avec du protochlorure d'étain, comme au § 60, 1. L'azotate pesé ou mesuré, suivant le cas, est mélangé à 50 c.c. (plus ou moins suivant la dose d'azotate) d'une solution de fer dans un matras à long col, dans le bouchon duquel on a fait passer deux tubes de verre, l'un d'eux en communication avec un appareil à acide carbonique, arrivant jusqu'au milieu du matras, et l'autre simplement destiné à l'issue du gaz. Quand le gaz a déplacé tout l'air, on chauffe doucement d'abord le matras, et plus tard on le fait bouillir pour chasser tout le bioxyde d'azote. On rince alors le tube à acide

carbonique dans le matras, et l'on titre le liquide encore chaud pour le chlorure ferrique qu'il renferme comme au § 60,1. Il faut laisser refroidir le liquide avant de titrer par l'iode l'excès de chlorure stanneux. Pendant le refroidissement on continue le passage de l'acide carbonique. La quantité changée en peroxyde \times le facteur 0,375 donne la quantité d'acide azotique.

Exemple : (a) On s'est servi d'une solution de chlorure stanneux pour titrer 10 c.c. d'une solution de perchlorure de fer pur contenant 0^{sr},215075 de fer. Il a fallu 25,65 c.c. de solution d'étain, cette quantité correspond à 0^{sr},0807 de HAZO³ ou 0^{sr},069131 Az²O⁵.

(b) 50 c.c. de sulfate ferreux acide ont été titrés pour l'oxyde ferrique avec la solution d'étain ; il a fallu 0,24 c.c.

(c) 1 c.c. de solution d'étain = 3,3 c.c. de solution d'iode.

(d) 0^{sr},2177 de nitre pur mis en ébullition, de la façon décrite, avec 50 c.c. de sulfate ferreux acide, ont exigé 45,03 c.c. de solution d'étain, et 4,7 c.c. d'iode.

4,7 c.c. de solution d'iode = 1,42 c.c. SnCl².

Le peroxyde contenu dans la solution de protosulfate

$$\begin{array}{r} = 0,24 \text{ c.c.} \\ \hline = 1,66 \end{array}$$

45,03 — 1,66 = 43,37 ; donc 25,65 : 0,069131 = 43,37 : x = 0,1169 Az²O⁵ au lieu de 0,1163, ou 53,69 pour cent au lieu de 53,41. Une moyenne de cette opération et de trois autres dosages donnent exactement 53,41 pour cent. Ce procédé donne des résultats absolument satisfaisants quand on opère sur des substances pures.

Ce procédé a été un peu modifié par EDER. On dissout à peu près 40^{sr} de sulfate ammoniaco-ferreux dans un matras, avec 50 c.c. environ d'acide chlorhydrique (D = 1,07), dans un courant de CO². Le tube d'arrivée de CO² est effilé en pointe ; le tube de sortie, un peu en forme de trompette, recueille les parcelles liquides projetées, les ramène au fond du liquide. On introduit successivement la solution du double sel, puis l'azotate (avec les précautions déjà indiquées, puis on fait bouillir le liquide jusqu'à ce que le bioxyde d'azote soit complètement expulsé. Le liquide chaud est étendu de deux fois son propre volume d'eau, on y verse un excès de la solution titrée de protochlorure d'étain, on laisse refroidir dans un courant de CO² et l'on détermine l'excès d'étain avec une solution titrée d'iode.

(c). *Dosage direct du chlorure ferrique produit par l'iode et l'hyposulfite.* — MOHR procède comme il suit : — L'azotate sec est introduit avec 12 fois son poids de sel double de fer dans un matras de 100 à 150 c.c., avec 50 c.c. d'acide chlorhydrique et

un peu d'eau. Le matras est fermé par un bouchon traversé par un tube de verre coupé obliquement au-dessous du bouchon; on fixe alors à l'extrémité supérieure de ce tube de verre un fort tube de caoutchouc de 1 pouce $\frac{1}{2}$ de longueur et on le ferme avec une tige de verre. Le tube de caoutchouc porte une fente verticale qui donne issue aux vapeurs quand le liquide entre en ébullition et qui fonctionne comme une soupape; la pression atmosphérique ferme l'orifice quand l'ébullition cesse. On fait bouillir le contenu du matras jusqu'à ce que le bioxyde d'azote soit dégagé et que la solution ait la couleur du perchlorure de fer, on laisse refroidir, et l'on ajoute une suffisante quantité d'iodure de potassium pour décomposer le chlorure ferrique; la décomposition étant complète, on ajoute de l'eau amidonnée, et on titre le mélange avec l'hyposulfite. Comme l'oxygène de l'acide azotique représente trois fois son équivalent d'hyposulfite,

$$\frac{0.0063}{3} = 0,0021 \text{ HAzO}_3 \text{ ou } \frac{0.0101}{3} = 0,00337 \text{ KAzO}_3.$$

La quantité d'hyposulfite employée \times ces facteurs donne respectivement les quantités d'acide azotique ou d'azotate de potassium. MOUR dit avoir obtenu de très bons résultats de cette méthode, mais mes propres essais n'ont pas été aussi satisfaisants.

(d) *Procédé de PELOUZE modifié par HOLLAND.* — La disposition de l'appareil figure 35 dispense d'opérer dans une atmosphère

d'H ou de CO_2 . A est un matras d'essai à long col courbé vers B comme en forme d'épaule, qui s'engage dans un fort tube de caoutchouc D de 6 centimètres de longueur environ, lequel porte à son autre extrémité un tube de verre F qui se termine par un petit orifice. Sur le tube de jonction D on a placé une pince à compression. En C, à 3 centimètres de la courbure, on a soudé au chalumeau un tube de verre de 2 centimètres environ de longueur, terminé par un fort tube de caoutchouc de 4 à 5 centimètres de longueur. Ce tube élastique est solidement fixé au tube de verre par du fil de fer. Après l'avoir ainsi fixé, il est bon de renverser le revers du tube conducteur et d'enduire sa surface interne avec du caoutchouc fondu, puis de le replacer pour rendre le joint imperméable à l'air.

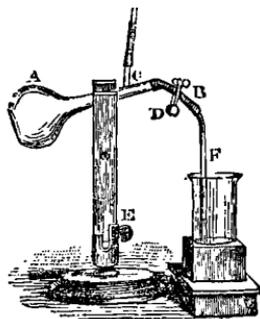


Fig. 35.

Pratique de l'analyse : On engage un petit entonnoir sur le tube élastique en C en laissant pendant quelque temps la pince D ouverte,

après avoir introduit la solution, puis un peu d'eau pour rincer l'entonnoir et le tube, on enlève l'entonnoir et l'on maintient le matras à l'aide d'une pince de bois dans la position inclinée qu'il occupe sur la figure. On fait bouillir le contenu du matras pour chasser l'air et réduire le volume du liquide à 4 ou 5 c.c. Arrivé à ce point, on engage une baguette de verre dans le tube élastique en C pour que la vapeur d'eau s'échappe en F.

On verse dans le petit verre cylindrique environ 50 c.c. d'une solution de sulfate ferreux dans l'acide chlorhydrique, préalablement bouillie, et dont on connaît la richesse en persel.

On continue l'ébullition pendant quelques instants pour assurer la complète expulsion de l'air de F, puis on enlève la lampe et l'on serre un peu le tube de caoutchouc entre l'indicateur et le pouce de la main gauche. Pendant que le matras refroidit, la solution de fer y pénètre; quand elle est à peu près en totalité absorbée, on serre solidement le tube de caoutchouc entre les doigts, pendant qu'on lave le vase cylindrique à l'eau bouillante que l'on fait passer à son tour dans le matras. Le lavage peut être répété, mais il faut prendre garde d'outrepasser certaines limites qui pourraient donner lieu à la pénétration de l'air. Pendant que F est encore rempli d'eau, le tube élastique d'abord serré entre les doigts sera solidement fermé à l'aide de la pince dont l'écrou sera serré de la main droite. Si la pince est bonne, F restera plein d'eau pendant la digestion subséquente du matras.

Après avoir chauffé le matras au bain d'eau bouillante pendant une demi-heure, on l'enlève du bain et on le chauffe avec précautions sur une petite flamme, les doigts restant appliqués sur le tube de caoutchouc dans la partie la plus voisine de la courbure; dès qu'on sent que le tube se dilate en raison de la pression qu'il supporte, on enlève la lampe, on desserre la pince, les doigts suffisant à maintenir le tube, et l'on chauffe de nouveau avec la lampe à gaz. Dès que la pression se fait de nouveau sentir dans le tube, on le relâche tout à fait pour que le bioxyde d'azote se dégage par le tube F qui reste plongé au-dessous du niveau de l'eau du vase cylindrique pendant toute la durée de ces manipulations. On continue l'ébullition du matras jusqu'à ce que le bioxyde d'azote soit entièrement chassé; à ce moment la solution de fer a la couleur brune du perchlorure. Pour compléter l'opération on enlève d'abord le vase cylindrique, puis la lampe. Il ne reste plus qu'à transvaser la solution ferrique dans un vase convenable pour y doser le perchlorure avec le chlorure stanneux comme en b.

Une moyenne de six expériences pour le dosage de Az^2O^5 dans dunitre pur a donné 53, 53 pour cent au lieu de 53, 41. Ce procédé est d'exécution facile, il donne des résultats satisfaisants. Il est

absolument nécessaire que l'appareil ne puisse être pénétré par l'air, ce à quoi l'on parvient en se servant de caoutchouc et de pinces de premier choix.

5. — Méthode de SCHLÖSING (applicable en présence des matières organiques).

On fait bouillir la solution d'azotate pour en chasser l'air, puis on y verse une solution de chlorure ferreux, on fait bouillir le mélange, et l'on recueille le bioxyde d'azote sur le mercure, dans un ballon rempli de lait de chaux et de mercure; le gaz est mis, en évitant toute perte, au contact de l'oxygène et de l'eau, qui le convertissent en acide azotique que l'on titre avec $\frac{N}{10}$ alcali.

Cette méthode a été imaginée par SCHLÖSING pour doser l'acide azotique dans le tabac, elle est surtout applicable à ce produit et à quelques autres similaires, où la présence des matières organiques gêne le dosage direct par la solution de fer. Quand la quantité d'acide azotique est inférieure à 0^{gr},15 le procédé reste très exact, mais il faut un appareil spécial un peu plus compliqué, que l'auteur a décrit dans les *Annales de chimie et de physique* [3], XL, p. 479, ou *Journ. für prakt. Chemie*, LXII, p. 142, et en abrégé dans FRESSENIUS, *Analyse quantitative*.

WARINGTON (J. C. S. 1880, p. 468) a fait une série d'essais sur ce procédé, en vue de s'assurer de son exactitude quand il s'agit de doser de faibles quantités d'acide azotique en présence des substances organiques, par exemple dans le sol, dans le suc de betterave, etc.; mais au lieu de convertir de nouveau le bioxyde d'azote en acide azotique comme dans la méthode originale de SCHLÖSING, il recueille le gaz soit sur de la soude caustique comme le recommande REICHARDT, ou sur le mercure, et en détermine la quantité dans l'appareil à gaz de FRANKLAND. Les résultats obtenus par WARINGTON démontrent nettement que, même dans les circonstances les plus favorables, la méthode ordinairement pratiquée en Allemagne, soit par le titrage alcalimétrique ou par la mesure des gaz, donne invariablement des résultats trop bas; spécialement quand la quantité d'azotate sur laquelle on opère est très petite, par exemple 5 ou 6 centigrammes de nitre. D'ailleurs quand on opère en présence du sucre et des matières analogues, les gaz sont très impurs et le produit distillé très coloré par des substances volatiles. Le bioxyde d'azote subit donc une diminution assez considérable de volume, quand il est laissé pendant quelque temps au contact du liquide distillé, surtout sur la soude caustique. Dans ce cas, le procédé suivant, recom-

mandé par SCHLÖSING, doit être employé; il consiste dans l'emploi de l'anhydride carbonique pour chasser l'air de l'appareil et déplacer aussi le bioxyde d'azote produit. L'appareil adopté par

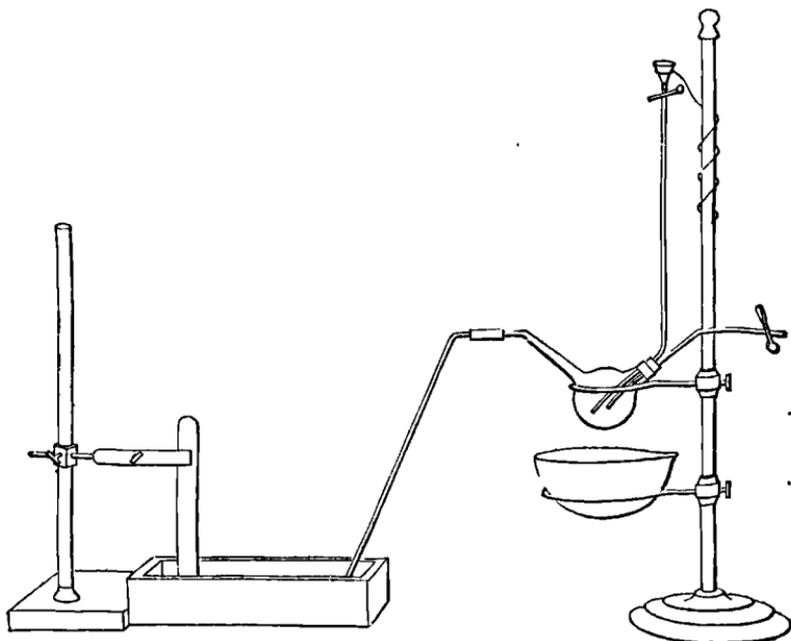


Fig. 36.

WARINGTON est représenté par la figure 36. Le vase dans lequel la réaction s'effectue est un petit récipient tubulé, dont une tubulure a été courbée à l'une de ses extrémités pour faciliter sa jonction avec le tube de dégagement qui plonge dans la cuve à mercure placée sur la gauche. Le long tube d'alimentation qui est fixé au récipient est d'un petit diamètre, et $\frac{1}{4}$ c.c. de liquide suffit pour le remplir. Le tube court de droite est aussi de petit diamètre, il est uni par un tube de caoutchouc et une pince à un appareil à dégagement continu d'acide carbonique.

Pour se servir de cet appareil, on remplit d'abord le tube d'alimentation d'acide chlorhydrique concentré et l'on fait passer de l'acide carbonique dans l'appareil jusqu'à ce qu'une portion de ce gaz essayée sous une cloche sur le mercure soit entièrement absorbable par la potasse caustique. On arrête alors le courant d'acide carbonique en serrant la pince de droite. Un bain de chlorure de calcium à 140° est aussitôt placé sous le récipient, dont la moitié ou plus plonge dans le liquide, et l'on

maintient la température du bain pendant toute la durée de l'opération à l'aide d'un brûleur à gaz placé au-dessous. En laissant pénétrer quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans le récipient porté à une température assez élevée, l'acide carbonique qu'il renferme est presque aussitôt déplacé. On place alors une éprouvette remplie le mercure à l'extrémité du tube de dégagement, et tout est dès lors installé pour le dosage.

A l'azotate qui doit être sous la forme d'un résidu sec dans environ 2 c. c. de solution concentrée de chlorure ferreux^{*}, on ajoute 1 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et le tout est introduit dans le récipient par le tube d'alimentation, puis suivi de lavages répétés à l'acide chlorhydrique, chaque rinçage n'excède pas 1/2 c. c. parce qu'on a en vue de n'introduire que le plus petit volume possible de liquide. En quelques minutes l'ébullition réduit à siccité le contenu du matras ; on fait arriver un peu d'acide carbonique avant que la dessiccation soit complète, et on recommence pour déplacer tout le bioxyde d'azote. Si le gaz ne doit être analysé que le jour suivant, il est avantageux d'employer une plus grande quantité d'acide carbonique afin que le bioxyde d'azote soit dilué dans plusieurs fois son volume de ce gaz. Dès qu'une opération est terminée, l'appareil est prêt pour une autre charge.

Ce mode opératoire offre les avantages suivants :

(1) Le volume du liquide introduit dans l'appareil est beaucoup diminué, et conséquemment la quantité d'air dissous apportée par cette source.

(2) L'évaporation à siccité rend complète la réaction de l'azotate sur le chlorure ferreux, et l'expulsion du bioxyde d'azote produit est aussi complète que possible.

(3) Le bioxyde d'azote recueilli dans la cloche est au contact d'un beaucoup plus petit volume d'acide distillé, et sa disposition à l'absorption est considérablement diminuée par la dilution de ce gaz avec l'acide carbonique.

Les résultats obtenus avec cet appareil par WARINGTON sur de petites quantités de nitre seul ou mélangé avec des quantités des sels ammoniacaux et des substances organiques que le sucre renferme, démontrent qu'il est un perfectionnement marqué sur la méthode ordinairement suivie.

(1) Supposons que le chlorure ferreux contienne 2 gr. de fer par 10 c.c., alors 1 c.c. de cette solution équivaut à peu près à 0^{sr},12 de nitre, ou 0^{sr},0166 d'azote. On peut, il est vrai, employer un excès considérable de fer.

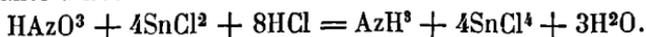
Le perfectionnement est surtout manifeste dans les essais qui ont lieu en présence des matières organiques. Passant en revue les principes ordinaires des suc végétaux, ou a dosé les azotates en présence des sels ammoniacaux, de l'asparagine, des matières albuminoïdes et du sucre ; aucune de ces substances ne paraît exercer une influence pratique sur le résultat. Dans le mode opératoire précédent, avec les mêmes quantités d'azotates les rendements pour cent variaient de 87,0 à 80,6 par l'addition du sucre. Dans le nouveau mode opératoire le rendement avec le sucre s'élève à 93,0 p. 100, il est à peine plus élevé avec du nitre pur *.

La perte du bioxyde d'azote résultant du contact du bioxyde d'azote avec le liquide distillé est maintenant à peine appréciable, ce que démontrent les résultats comparatifs obtenus par une analyse immédiate des gaz, et par l'analyse des gaz faite le jour suivant.

Cette méthode n'est guère applicable à l'analyse des azotites. Un azotite soumis à l'action de la solution de chlorure ferreux est immédiatement décomposé avec dégagement de bioxyde d'azote. Les azotites ne doivent donc être introduits dans l'appareil qu'avec de l'eau et le volume du liquide s'en trouve augmenté d'une façon fâcheuse. Il est préférable de convertir les azotites en azotates avec une solution de bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée) ou avec le permanganate, puis de procéder comme il a été dit. Une solution de bioxyde d'hydrogène transforme en quelques minutes une solution d'azotite de potassium en azotate ; l'excès d'eau oxygénée disparaît naturellement pendant l'évaporation à siccité.

6. Dosage par conversion en ammoniacque avec le chlorure stanneux (PUGH.)

Ce procédé est fondé sur ce fait que si l'on fait digérer un azotate sous pression, à la température d'environ 160° C. avec un excès de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, la réaction suivante a lieu :



Dans ces conditions, 1 éq. d'acide azotique fait passer 4 éq.

(1) WASHINGTON m'informe qu'il a depuis ce temps obtenu des résultats encore meilleurs en prenant d'extrêmes précautions pour éviter l'accès de l'air, soit par un courant d'acide carbonique, soit en faisant usage d'autres moyens. En employant 0^{re},0101 de nitre, il a obtenu 97,7 pour cent de l'azote qu'il contient.

d'étain de l'état de protochlorure à celui de bichlorure, par conséquent, si une quantité inconnue d'acide azotique est mise en digestion avec un suffisant excès de chlorure stanneux d'une richesse connue, la quantité qui aura été changée en bichlorure étant déterminée consécutivement par une méthode convenable, on en déduira la quantité d'acide azotique, en admettant bien entendu que dans tous les cas il n'y aura pas dans la solution d'étain d'autres substances capables d'effectuer la même transformation.

PUGH est parvenu à la connaissance de la réaction précédente par des expériences minutieuses détaillées in J.C.S., XII, p. 35; et en servant du procédé imaginé par STRENG pour titrer la solution d'étain; particulièrement du bichromate potassique, de l'iode de potassium et de l'amidon. L'expérience a montré, il est vrai, que le dosage de l'étain par cette méthode et loin d'être satisfaisant, en raison de l'oxydation variable de la quantité d'étain quand les quantités d'eau et d'acide varient pendant le titrage.

Dans mes expériences sur ce procédé, j'ai donc adopté la méthode de LENSSEN (§ 76) pour apprécier la force de la solution d'étain, et j'ai obtenu les résultats les plus satisfaisants, en me servant dans tous ces essais d'une quantité exactement pesée d'azotate de potassium pur.

Exemple : (a) On a préparé une solution de nitre pur contenant 0^{sr},1 KAzO³ par chaque 1 c.c.

(b) Une solution d'étain pur dans l'acide chlorhydrique, comme § 34,2.

(c) Un tube à combustion en verre fort, d'un demi-pouce environ de diamètre et de quinze pouces de longueur, est fermé à l'une de ses extrémités puis, chauffé au chalumeau à neuf pouces environ de l'extrémité close, enfin étiré et rendu étroit sur une longueur d'un pouce; on coupe ensuite ce tube en avant de cette partie rétrécie de manière à laisser une sorte d'ouverture en entonnoir.

(d) 1 c.c. de la solution d'étain a été mesuré avec une pipette exactement graduée dans un matras de 500 à 600 c.c.; on ajoute 3 ou 4 c.c., d'une solution saturée du sel de la Rochelle, puis une solution de carbonate sodique pur, tant qu'il y a effervescence, de manière à obtenir un liquide limpide et légèrement alcalin. On lave le matras avec de l'eau distillée froide, et l'on y verse environ 20 c.c. d'une solution saturée de bicarbonate sodique; puis de l'eau amidonnée, et une solution $\frac{N}{10}$ d'iode avec une burette divisée en $\frac{1}{10}$ c.c. jusqu'à l'apparition de la couleur bleue. 17,9 c.c. ont été nécessaires, et comme 1 c.c. d' $\frac{N}{10}$ iode correspond à 0^{sr},0059 d'étain, 1 c.c. de la solution d'étain contient 0^{sr},10561 d'étain.

(e) 2 c.c. de la solution a sont alors mesurés dans le tube-c. On

ajoute 14 c.c. de solution d'étain, on lave le petit entonnoir avec quelques gouttes d'eau, on introduit un petit morceau de marbre pour dégager de l'anhydre carbonique et chasser l'air du tube. Quand le dégagement de gaz a cessé, le tube rétréci est chauffé et exactement fermé; environ 2 pouces d'espace se trouvent ainsi remplis d'acide carbonique. Le tube fermé et refroidi, on l'agite pour opérer le mélange des liquides, on le met dans une étuve à air en cuivre, que l'on chauffe à 160° C. pendant quinze minutes environ; puis on laisse refroidir, et, après un complet refroidissement, on brise l'extrémité du tube, on transvase son contenu dans un grand matras et on le titre comme en *d* avec la solution alcaline de tartrate et de carbonate; le tube est lavé dans le matras avec de l'eau distillée froide, on ajoute du bicarbonate sodique en solution ou en poudre, et l'on titre l'étain non transformé avec $\frac{N}{10}$ iode, comme il est dit en *d*; la quantité nécessaire = 88,6 c.c. On calcule comme il suit :

1 c.c. de solution d'étain = 0^{sr},10361 d'étain, par conséquent 14 c.c. = 1^{sr},47854; il faut en déduire le poids d'étain qui correspond à 88,6 c.c. $\frac{10}{N}$ d'iode = 0^{sr},52274, ce qui montre que 0^{sr},9558 d'étain ont été oxydés par l'acide azotique présent; en multipliant ce nombre par le facteur 0,1144 (obtenu en divisant le poids de l'éq. de l'acide azotique par quatre fois le poids éq. de l'étain); on a 0^{sr},10934 d'Az²O⁵; la théorie exige que 0^{sr},2 KAzO³ en contiennent 0,10693. Dans ce cas, en conséquence, le pourcentage d'acide azotique de ce sel a été trouvé 54,67, tandis qu'il doit être 53,41; mais la moyenne de quinze expériences faites avec des quantités variables de solutions d'étain et d'azotate (en ayant toujours soin qu'il y ait au moins 10 éq. d'étain pour chaque éq. d'acide azotique) donne 54,1 pour cent, au lieu de 53,41.

On peut éviter le titrage avec l'iode en séparant l'ammoniaque de la solution d'étain, par distillation, après digestion, dans l'appareil fig. 19. Dans ce cas on se borne à neutraliser le liquide avec la potasse ou la soude caustique, on le verse dans l'appareil distillatoire, on ajoute un excès d'alcali caustique, on fait bouillir le contenu du matras (comme au § 18) et l'on reçoit l'ammoniaque dans l'acide normal, puis on titre comme à l'ordinaire.

CHAPMAN et SHENK ont trouvé que dans le dosage des azotates dans les substances qui renferment des matières organiques azotées, telles sont les eaux d'égouts et autres eaux impures, le procédé de PUGN ne peut être utilisé. Car l'alumine, la gélatine, l'urée, dégagent de l'ammoniaque par digestion avec le chlorure stanneux sans qu'il y ait oxydation de ce sel.

Dans le cas des eaux résiduaires, ou d'autres matières contenant des substances organiques non azotées, l'acide azotique

ne peut être dosé par l'oxydation du sel stanneux, mais par distillation de l'ammoniaque.

Quand il y a des matières inorganiques qui ne réagissent pas sur la solution d'étain, le procédé est bon. L'acide gallique, l'acide pyrogallique et la mannite n'ont pas d'effet réducteur sur l'étain.

Si la substance en digestion avec la solution d'étain contient de l'acide sulfurique libre ou un bisulfate, il peut se produire de l'acide sulfureux; le sulfate de baryum, il est vrai, n'est point attaqué en conséquence il faut précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, avant la digestion, si l'on doit titrer avec l'iode.

7. Dosage avec une solution titrée d'indigo.

Ce procédé, imaginé d'abord par MARX (Z. a. C., VII, p. 412), puis modifié et perfectionné par GOPPELSCHRÖDER et par d'autres, mérite une grande attention, car il donne des résultats rapides et satisfaisants dans le dosage de l'azote, des azotates, des azotites de l'eau, etc. mais il est sujet à de grandes irrégularités si l'on n'a pas recours à des précautions spéciales. Le principe de cette méthode consiste à isoler les acides azotique et azoteux de leurs combinaisons par l'acide sulfurique concentré, et à apprécier la quantité d'acide devenue libre par une solution d'indigo.

En général, dans le cas de l'eau, les chlorures, les sulfates, les alcalis et les matières terreuses ordinaires n'exercent pas d'influence sur ce mode de dosage.

Dans la précédente édition de ce livre, le procédé a été publié avec les modifications proposées par ТНОРР et par moi-même; depuis cette époque WARINGTON a fait de nombreuses et judicieuses expériences sur cette méthode, il en a étudié les côtés faibles; il en résulte que la méthode sera décrite d'après les indications qu'il a tracées dans les cas d'eaux potables, d'eaux de drainage, d'extraits de sols, etc.; on obtient des résultats très concordants en l'absence de grandes quantités de matières organiques, et qui ne présentent que de faibles différences avec les autres méthodes connues. Le mémoire de WARINGTON est publié dans (C. N. xxxv, p. 45, et J. C. S., 1879, p. 578). En voici le résumé:

Solution titrée d'azotate de potassium. — 1^{er},041 d'azotate de potassium pur est dissous dans 1 litre d'eau distillée. C'est là une solution centinormale de nitre, et de la force que j'avais adoptée pour ce procédé.

Solution faible de nitre. — Une partie de la solution centinormale pour trois parties d'eau.

On a besoin d'une série de solutions faibles de nitre pour titrer

l'indigo, on les obtient à $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ et $\frac{1}{64}$ en diluant la solution primitive de nitre

Solution titrée forte d'indigo. — On fait digérer 2 gr. d'indigotine pure, sublimée, avec 10 gr. d'acide sulfurique fumant pendant quelques heures, on dilue au volume d'un litre, et l'on obtient une solution approximativement titrée. Pour qu'elle corresponde exactement à la solution centinormale de nitre, on l'additionne d'à peu près 4 pour cent de son volume d'acide sulfurique afin d'assurer sa conservation.

Solution titrée faible d'indigo. — Cette liqueur correspond à la solution de nitre au quart ; elle contient aussi 4 pour cent de son volume de H^2SO^4 .

On prépare aussi ces solutions avec du carmin d'indigo, (sulfindylate de sodium), mais ce composé donne généralement, quand on l'oxyde par l'acide azotique, une couleur plus rouge que celle que donne l'indigotine pure ; on rencontre quelquefois des échantillons de carmin d'indigo d'excellente qualité pour ce dosage.

On se sert pour l'indigo d'une burette divisée en $\frac{1}{10}$ c.c. ; mais en raison de la coloration foncée du liquide, la lecture est difficile. On diminue considérablement cette difficulté en frottant la surface externe de la burette avec un mélange de céruse, de chaux et d'huile ou de vernis, de façon à remplir de blanc les traits de la graduation. Si l'on fait usage du flotteur d'ERDMANN, et que les traits de la graduation de la burette soient profondément tracés et remplis de matière blanche, on arrive à une extrême précision dans la lecture même quand le liquide est opaque ou très fortement coloré,

Dans l'analyse de l'eau il est bon d'opérer sur 20 c.c. de liquide ; au moment de le faire on titre l'indigo avec 20 c.c. d'une solution de nitre à $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ ou $\frac{1}{64}$ de la solution normale. Si l'on opère sur 10 c.c. d'eau, on titre l'indigo avec 10 c.c. d'une solution à $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{8}$ normale. Il est beaucoup plus pratique de titrer des solutions d'indigo pour 10 ou 20 c.c. d'eau, de façon à pouvoir titrer sans dilution des eaux d'une grande variété de force. Il est inutile de titrer avec 10 c.c. de solutions faibles de nitre ; si la quantité d'azotate d'une eau est inférieure à celle de la solution $\frac{1}{8}$ d'azotate, on prend immédiatement 20 c.c. d'eau pour l'analyse.

On disposera d'une grande provision d'acide sulfurique pur si l'on veut faire de nombreuses analyses. Il sera incolore, exempt

de composés nitreux, aussi pauvre que possible d'acide sulfureux, et de densité à peu près théorique. Comme toute variation dans la composition de l'acide a une influence sur les dosages, on fera le mélange préalable de tous les flacons d'acide avant de procéder au titrage de l'indigo. Pratiquement on mesure l'acide sulfurique à l'aide d'une burette à robinet de verre. Un tube à essai à pied, gradué par 2 c.c., de 10 à 40 c.c. remplace très bien la burette pour la mensuration de l'acide sulfurique; cet acide est conservé dans des flacons bien fermés.

Il faut aussi disposer d'un bain de chlorure de calcium pourvu d'un thermomètre; on le conserve commodément dans une capsule de porcelaine. La température doit être maintenue à 44° C. Comme la température tend à s'élever à cause de l'évaporation de la solution, on l'abaisse au point voulu par une petite addition d'eau ou de chlorure de calcium avant chaque essai. On n'a pas besoin du bain de chlorure de calcium quand on analyse des solutions fortes d'azotates avec des solutions également fortes d'indigo, car la réaction est alors presque instantanée. Avec des solutions faibles d'indigo et d'azotate la réaction exige quelque temps pour être complète; dans les cas extrêmes jusqu'à cinq minutes, et il devient alors important pour que les résultats soient exacts, que la température soit élevée constamment au point normal.

On pratique le titrage de l'indigo comme il suit :

10 c.c. ou 20 c.c. de la solution titrée d'azotate sont introduits dans un matras à large ouverture d'environ 150 c.c. de capacité; on y ajoute de la solution d'indigo en quantité que l'on juge convenable, et l'on mélange le tout. On fait alors couler de la burette dans un tube à essai un volume d'acide sulfurique exactement égal à la somme des volumes des solutions d'indigo et d'azotate. On verse aussi rapidement que possible le contenu du tube à essai dans la solution du matras, on mélange le tout rapidement et l'on plonge immédiatement le matras dans le bain de chlorure de calcium. Pour obtenir des résultats concordants, il est essentiel que l'acide sulfurique soit mélangé uniformément à la solution d'azotate et dans le plus court espace de temps possible. Cette condition est surtout nécessaire dans le cas des solutions concentrées d'azotate avec lesquelles la réaction commence dès que l'acide sulfurique est ajouté; avec de telles solutions il est beaucoup plus difficile de faire de doubles expériences concordantes qu'avec les solutions pauvres dans lesquelles la réaction ne commence pas immédiatement, et qui n'exigent pas un mélange aussi rapide. L'opérateur ne doit pas chercher à égoutter le

tube à essai; car l'acide sulfurique qui adhère à ses parois est en quantité très constante, et après une première opération ce tube laisse écouler une quantité constante de liquide.

Il est bon de tenir le matras couvert avec un verre de montre pendant qu'on le maintient dans le bain de chlorure de calcium. Il faut veiller sur la marche de la réaction, et aussitôt qu'une grande partie de l'indigo a été oxydée, on imprime au matras des mouvements de rotation pendant quelques instants. Avec des solutions très faibles d'azotate, tout d'abord on n'observe aucun changement, et il peut être nécessaire dans quelques cas de maintenir le matras dans le bain de chlorure de calcium pendant cinq minutes. Si la coloration de l'indigo disparaît instantanément, c'est la preuve d'une quantité considérable d'acide azotique, et l'indication de prendre une plus grande quantité d'indigo pour l'opération suivante. S'il reste de l'indigo inoxydé, une petite expérience met l'opérateur à même d'en apprécier la quantité probable, et fait ainsi connaître la quantité d'indigo qu'il conviendra de prendre pour l'opération suivante.

La quantité d'indigo qui correspond à la solution d'azotate est trouvée par une série d'expériences approximatives faites comme il vient d'être dit, dans lesquelles on fait varier les quantités d'indigo; l'acide sulfurique est toujours employé en un volume égal aux volumes réunis de l'indigo et de la solution d'azotate. Le dosage est terminé quand la quantité d'indigo inoxydé ne dépasse pas de 0,1 c.c. la solution d'indigo employée; cette quantité est aisément appréciable à l'œil. Il est bon, mais seulement après que de nombreuses opérations ont été faites, de contrôler le résultat en faisant une nouvelle expérience avec 0,1 c.c. d'indigo en moins alors la décoloration doit être complète. La teinte produite par un petit excès d'indigo est plus sensible quand on remplit d'eau le matras. On déduit naturellement l'excès d'indigo de la quantité lue sur la burette.

Pour diminuer le nombre des essais à faire pour obtenir ce résultat, il est bon de procéder avec quelque hardiesse et de fixer aussitôt que possible les limites entre lesquelles doit se trouver la quantité d'indigo. Il est rare que l'on ait besoin de faire jusqu'à sept essais; d'ordinaire il suffit de quatre essais si l'on connaît déjà l'eau sur laquelle on opère.

Quand on a titré la solution d'indigo avec la série des solutions de nitre déjà énumérées, on peut reconnaître que la quantité d'indigo employée n'est pas rigoureusement proportionnée à la quantité présente d'acide azotique, et qu'elle diminue si la solution d'azotate est beaucoup étendue. En nombres ronds, une diminution de la quantité présente d'azotate s'élevant à $\frac{1}{3}$ est accompagnée d'une diminution d' $\frac{1}{10}$ dans la quantité d'indigo oxydée;

ou, en d'autres termes, si 20 c.c. de la solution titrée à $\frac{1}{8}$ d'azotate exigent 10 c.c. d'indigo, 20 c.c. de la solution à $\frac{1}{64}$ d'azotate exigeront seulement 1 c.c. d'indigo. C'est un fait très important, qui oblige à titrer les solutions d'indigo avec des solutions de richesse graduée, ce qui permet de connaître la valeur de l'indigo pour tous les points de son échelle.

En conséquence il est nécessaire de construire une table qui indique la valeur d'azote qui correspond à chaque division de l'échelle de l'indigo, à l'aide de cette table on calculera toutes les analyses subséquentes. La table ci-dessous en donnera l'idée. On admet, ce qui est très voisin de la réalité, qu'une diminution de $\frac{1}{8}$ dans la force de la solution d'azotate correspond à une diminution de $\frac{1}{10}$ dans la quantité d'indigo consommé. Il est aussi admis, ce qui est également presque exact, que les changements dans les rapports de l'indigo à l'azotate ont lieu d'une façon uniforme entre des limites bien déterminées. On a obtenu les résultats suivants en opérant chaque fois avec 20 c.c. de solution d'azotate.

Valeur de l'indigo en azote pour des solutions d'azotate de potasse de différentes forces.

RICHESSE de la solution de nitre.	INDIGO REQUIS.	DIFFÉRENCES entre les quantités d'indigo.	AZOTE correspondant à 1 c.c. d'indigo.	DIFFÉRENCES entre les valeurs d'azote.	DIFFÉRENCES en valeur d'azote pour chaque différence de 1 c.c. dans la quantité d'indigo.
$\frac{8}{64}$ normale	10 ^{cc} , 00	»	0 ^{gr} ,000035000	»	»
$\frac{7}{64}$ —	8 ,71	1 ^{cc} ,29	0 ,000035161	0 ^{gr} ,000000161	0 ^{gr} ,000000125
$\frac{6}{64}$ —	7 ,43	1 ,28	0 ,000035330	0 ,000000160	0 ,000000132
$\frac{5}{64}$ —	6 ,14	1 ,29	0 ,000035627	0 ,000000298	0 ,000000231
$\frac{4}{64}$ —	4 ,86	,28	0 ,000036003	0 ,000000381	0 ,000000298
$\frac{3}{64}$ —	3 ,57	1 ,29	0 ,000036764	0 ,000000756	0 ,000000586
$\frac{2}{64}$ —	2 ,29	1 ,28	0 ,000038209	0 ,000001445	0 ,000001129
$\frac{1}{64}$ —	1 ,00	1 ,29	0 ,000043750	0 ,000003541	0 ,000004295

L'usage de cette table est très simple. Supposons que 20 c.c. d'une eau exigent 5,36 c.c. d'indigo, cette quantité est de 0,5 c.c. supérieure au nombre le plus voisin (4,86) qui figure à la table. La colonne de droite nous apprend que 0,000000149 doivent être soustraits conséquemment de la valeur unitaire en azote (0^{gr},0000 36008) qui correspond à 4.86 c.c. d'indigo. Nous

trouvons donc que 5, 36 c.c. d'indigo doivent correspondre à 0^{sr},000035839 d'azote par centimètre cube : l'eau contient donc 9,6 parties d'azote à l'état d'acide azotique par million de parties. Si 20 c.c. de cette eau ont exigé moins de 1 c.c. d'indigo, l'unité de valeur correspondant à 1 c.c. d'indigo est employée pour calculer le résultat. On arrive à des résultats exacts si l'acide sulfurique employé est absolument pur.

Dans la pratique il n'est pas nécessaire de construire une table aussi complète que celle que nous avons donnée ; il suffit de déterminer la valeur de l'indigo avec des solutions d'azotate de potasse correspondantes à $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$, $\frac{1}{64}$ de la richesse normale : parmi les autres solutions dont on fait usage, celle de $\frac{5}{64}$ est la plus importante. Il peut suffire dans quelques cas de déterminer simplement la valeur de l'indigo avec des solutions $\frac{1}{8}$ et $\frac{1}{64}$, et d'obtenir par le calcul les valeurs intermédiaires ; des exemples serviront à démontrer la concordance exacte entre les résultats du calcul et ceux de l'expérimentation. On emploie tantôt 10 c.c. d'eau, tantôt 20 c.c. ; des tables doivent être construites pour donner la valeur de l'indigo dans chaque cas.

Cette désagréable nécessité de titrer l'indigo avec des solutions variées d'azotate a un assez grand avantage ; elle tend à annihiler l'erreur due aux impuretés de l'acide sulfurique. Comme le volume de l'acide sulfurique à employer dépend beaucoup plus du volume de l'eau que de l'acide azotique qu'elle renferme, toute erreur due à des matières oxydantes ou réductives contenues dans l'acide sulfurique pèse plus lourdement sur le dosage de minimes quantités d'acide azotique que sur le dosage de grandes quantités. Et même quand l'acide sulfurique est absolument pur il est nécessaire de titrer l'indigo suivant les recommandations, alors même que les rapports de l'indigo à l'acide azotique sont exactement les mêmes dans les solutions faibles et dans les solutions fortes. En titrant comme il a été dit, les erreurs dues à l'acide sulfurique portent sur les résultats de la table et non sur ceux de l'analyse. Ce mode de titrage a aussi pour effet de faire porter les erreurs de calibrage de la burette sur la table et non sur les résultats de l'analyse calculés d'après cette table.

Dans le titrage de l'indigo et dans les opérations qui suivent ce titrage, il faut tenir compte de la température primitive des solutions. A une augmentation de la température primitive correspond une diminution dans la quantité d'indigo oxydé ; cet

effet est bien marqué quand on opère sur des solutions fortes d'azotate. Les tables suivantes donnent les résultats obtenus en titrant la même solution d'indigo à deux températures, représentant à peu près les limites extrêmes auxquelles cette solution sert dans la pratique. La température du laboratoire pendant l'expérimentation était 10°; pour les essais à de plus hautes températures, les matras contenant l'indigo et l'azotate et le tube à essais contenant l'acide sulfurique ont été placés pendant quelque temps dans un bain d'eau à 22 — 23° avant leur mélange.

FORCE de la solution de nitre.	A 10°		A 22°	
	INDIGO requis (réel).	INDIGO calculé avec les deux extrêmes.	INDIGO requis (réel).	INDIGO calculé avec les deux extrêmes.
<i>Solution d'indigo titrée avec 10 c.c. de solution de nitre.</i>				
$\frac{1}{4}$ richesse normale.	10 ^{cc} ,28	10 ^{cc} ,28	9 ^{cc} ,76	9 ^{cc} ,76
$\frac{1}{8}$ —	4 ,97	4 ,97	4 ,78	4 ,73
$\frac{1}{16}$ —	2 ,30	2 ,32	2 ,18	2 ,22
$\frac{1}{32}$ —	0 ,99 (1)	0 ,99	0 ,96	0 ,96
<i>Solution d'indigo titrée avec 20 c.c. de solution de nitre.</i>				
$\frac{1}{8}$ richesse normale.	10 ^{cc} ,26	10 ^{cc} ,26	9 ^{cc} ,74	9 ^{cc} ,74
$\frac{1}{16}$ —	4 ,84	4 ,96	4 ,65	4 ,74
$\frac{1}{32}$ —	2 ,21	2 ,31	2 ,21	2 ,24
$\frac{1}{64}$ —	0 ,99	0 ,99	0 ,99	0 ,99

On voit qu'une augmentation de 12° dans la température diminue l'indigo consommé d'environ 5 p. 100 dans le cas des solutions fortes d'azotate; d'où il est évident que le titrage de la solution d'indigo doit être effectué à peu près à la température où cette solution est employée.

Dans la table les quantités d'indigo qui correspondent aux forces intermédiaires des solutions d'azotate ont été calculées d'après les dosages effectués avec les deux forces extrêmes, elles montrent le degré d'exactitude que l'on peut attendre de ce mode de faire; la concordance des résultats du calcul et de

(1) On ne peut guère admettre qu'il soit possible d'opérer à un centième de centimètre cube près; il a été tenu compte, dans ces tableaux, des erreurs de graduation des vases employés, elles ont indiqué de minimes fractions.

l'expérimentation est parfois très exacte, mais dans d'autres cas les différences sont un peu plus grandes que de simples erreurs d'expérimentation.

Si la solution d'indigo a été titrée avec 20 c.c. de solution d'azotate de potasse, l'opérateur peut s'en servir pour l'analyse de l'eau contenant de l'acide azotique jusqu'à 17,5 parties d'azote par million. Si la solution d'indigo a été titrée avec des solutions $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$ d'azotate, l'opérateur peut, en employant 10 c.c. d'eau, étendre ses analyses jusqu'à l'eau contenant 34 parties d'azote par million. On dilue les eaux plus fortes avant l'analyse. Les erreurs naturelles dans les opérations de dosage démontrent l'utilité de doubler les essais ; elles n'excèdent pas 1 pour 100 de l'acide azotique présent quand l'eau contient 17 parties d'azote par million, et elles peuvent atteindre 5 p. 100 quand l'eau renferme moins de 2 parties d'azote par million.

Les eaux qui contiennent des azotates ne sont assez généralement pas exemptes de chlorures ; ces sels exercent une influence sur le dosage des azotates avec l'indigo.

La présence d'une grande quantité de chlorures apporte une erreur en moins d'environ 1,5 p. 100 dans le cas de la solution titrée $\frac{1}{2}$ d'azotate, et une erreur en plus de 4,44 p. 100 dans le cas d'une solution d'un quart de cette force. Entre ces deux limites, il est un point où l'erreur est probablement nulle. L'action en deux sens que les chlorures produisent est sans doute le résultat de la durée de la réaction. Plus la solution d'azotate est faible, plus la réaction est prolongée, en même temps que la quantité d'indigo diminue. En présence des chlorures, la réaction dure moins longtemps avec les solutions faibles et la quantité d'indigo employée est en conséquence augmentée.

Dans quelques circonstances l'erreur due aux chlorures est insignifiante. En effet, deux solutions d'azotate de potasse contenant 17,8 et 4,3 parties d'azote par million donnent à l'analyse, en présence d'un excès de chlorures, 17,5 et 4,5 par million. Comme il est toujours facile de doser la quantité de chlore dans l'analyse de l'eau, il est bon d'opérer ce dosage avant de procéder à celui de l'acide azotique. On peut aussi titrer l'indigo avec des solutions d'azotate de potasse contenant un excès de chlorure, et ajouter une petite quantité de chlorure à toute eau qui en manque. FINKENER a déjà recommandé l'ad-

dition des chlorures aux solutions titrées d'azotate de potasse.

Les azotites ne peuvent être dosés par l'indigo ; la quantité d'indigo oxydée est beaucoup moindre que dans le cas des azotates, et la réaction est loin d'être sensible. Si l'on mélange une solution diluée d'azotite à une quantité proportionnée d'indigo, et que l'on ajoute de l'acide sulfurique, la réaction est immédiate ; tandis qu'avec une solution correspondante d'azotate il faut un certain temps avant que la décoloration de l'indigo se manifeste. Quand nous cherchons à déterminer la quantité d'indigo qui correspond à l'azotite, nous trouvons que des quantités différentes d'indigo donnent presque exactement la même teinte finale, et que cette teinte n'est pas modifiée en chauffant le mélange au bain de chlorure de calcium.

Les azotites peuvent être aisément transformés en azotates à l'aide du permanganate, et alors ils deviennent dosables par l'indigo. Une solution d'azotite de potassium du commerce, qui donnait par la méthode de CRUM-FRANKLAND 31,5 parties d'azote par million, ne donnait plus que 22,1 parties d'azote par la méthode de l'indigo titré avec l'azotate. La même quantité d'azotite, dans un état de plus grande concentration, a été traitée par le permanganate, acidifiée par l'acide sulfurique, et le permanganate versé peu à peu jusqu'à la décoloration. La solution, finalement élevée au même volume que dans la première opération, a été essayée avec l'indigo ; elle a donné 32,4 parties d'azote par million.

S'il y a autant de chlorures que d'azotites, il peut y avoir un dégagement de chlore libre pendant le traitement par le permanganate, et conséquemment le dosage avec l'indigo donne un résultat trop élevé ; dans ce cas il est bon de rendre le liquide un peu ammoniacal après le traitement par le permanganate et d'élever pendant un court instant la température jusqu'à l'ébullition. Ce mode opératoire, d'après BOUSSINGAULT, détruit tout le chlore libre.

Le côté le plus faible de la méthode de l'indigo est celui qui est relatif à la présence des matières organiques. WARINGTON a trouvé qu'une petite quantité de sucre de canne diminue considérablement la quantité d'indigo oxydée par l'azotate ; l'effet du sucre est surtout marqué dans les solutions diluées, dans lesquelles la réaction est naturellement plus prolongée. Une grande quantité d'acide sulfurique accroît encore l'effet du sucre. L'acide phénique et l'urée agissent comme agents ré-

ducteurs, tandis que de nombreuses expériences ont établi que l'acide tartrique était sans effet.

La méthode de l'indigo ne peut donc être employée en toute sécurité pour l'analyse de l'eau notoirement souillée de matières organiques. Il n'y a donc point de méthode pour la détermination de petites quantités d'acide azotique, à l'exception de celle de SCHLÖSING, qui ne soit suspecte d'inexactitude en présence des matières organiques.

Dans l'essai des eaux de drainage, la méthode de l'indigo et celle de CRUM-FRANKLAND donnent des résultats bien concordants. Les analyses suivantes d'eaux de drainage se rapportent à un sol non chargé d'engrais (WARINGTON).

Quantités d'azote par million :

<i>Méthode de CRUM-FRANKLAND</i>	<i>Méthode de l'indigo</i>
22,7	23,0
16,6	16,9
13,3	13,8

Dans une série d'analyses, par les deux méthodes, de solutions de chlorure d'ammonium additionné d'azotate (*J. C. S.*, 1879, p. 448) la concordance des résultats a été généralement satisfaisante, et les essais comparatifs de HATTON (*J. C. S.* 1881, p. 258) sont également satisfaisants.

La conclusion générale relative au dosage de l'acide azotique par la méthode de l'indigo est qu'elle se recommande très haut par sa simplicité, par sa rapidité, et par sa sensibilité dans l'analyse de l'eau ; mais que toute cette sensibilité n'est atteinte qu'autant que l'on opère dans les conditions dans lesquelles on a effectué le titrage de l'indigo. En présence des matières organiques les résultats obtenus avec l'indigo doivent être considérés comme inférieurs à la quantité réelle.

La description précédente est souvent la reproduction des termes mêmes dont s'est servi WARINGTON, et il n'est pas douteux que ce soit là le meilleur mode opératoire pour obtenir le plus exact résultat ; mais quelques opérateurs semblent disposés à la rejeter précisément pour l'analyse de l'eau (DUPRÉ, *Analyst*, VI, p. 39). J'incline à penser que les causes d'inexactitudes apparentes ou démontrées ont surtout pour cause un défaut de patience ou de pratique, et que si les détails de manipulations sont bien suivis le procédé donne d'aussi bons résultats que le plus grand nombre des procédés mis en usage pour le dosage de petites quantités d'acide azotique.

C'est certainement le procédé le plus commode pour déterminer rapidement la quantité approximative d'acide azotique d'une substance donnée ; il est certainement sans rival pour apprécier d'aussi près que possible la quantité d'acide azotique sur laquelle on doit opérer quand on veut recourir à d'autres méthodes de dosage. Par exemple, quand il s'agit d'opérer sur des guanos, sur des engrais, etc., le mode opératoire peut être abrégé comme il suit :

(1) On fait un essai approximatif avec 10 c.c. de la solution d'azotate et d'une solution forte d'indigo, avec 20 c.c. d'acide sulfurique.

(2) Si 10 c.c. de la solution d'azotate exigent moins de 1 c.c. de solution forte d'indigo, on conclut que 10 c.c. peuvent être immédiatement titrés avec une solution faible d'indigo ; le volume de l'acide étant réglé par la première expérience et égal à celui de la solution d'azotate augmenté du volume de la solution faible d'indigo, 1 c.c. d'acide n'a pas ici d'influence sur l'expérience. Pour que le second dosage soit exécuté soigneusement, on se sert d'une lampe à alcool à petite flamme pour chauffer le mélange, on connaît ainsi la valeur de l'azotate par rapport à la solution faible d'indigo.

(3) Si, dans l'essai préliminaire, 10 cc. de la solution d'azotate exigent plus de 1 c.c. mais moins de 3 c.c. de la solution forte d'indigo, la solution d'azotate peut être immédiatement titrée avec la solution forte d'indigo, en employant environ 12 c.c. d'acide.

(4) Si, dans l'essai préliminaire, 10 c.c. de la solution d'azotate exigent plus de 4 c.c. de la solution forte d'indigo, la solution d'azotate sera diluée de 2, 3 ou un plus grand nombre de fois son volume, afin de l'amener à peu près à la force de la solution titrée faible d'azotate ; alors on la titre avec la solution forte d'indigo et une quantité convenable d'acide.

8. Dosage à l'état de bioxyde d'azote.

Cette méthode de doser l'azote existant à l'état d'acide azotique ou d'acide azoteux, isolés ou réunis, est d'une extrême sensibilité, et peut donner des résultats d'une grande exactitude quand elle est convenablement pratiquée.

On la connaît sous le nom de méthode de CRUM-FRANKLAND. L'idée première de cette méthode appartient à CRUM, elle a été perfectionnée dans le détail des manipulations par FRANKLAND

et par ARMSTRONG, dans leur méthode bien connue d'analyse des eaux.

Tout ce qui a rapport à l'analyse de l'eau et qui touche à cette méthode est décrit dans la VI^e partie ; on y trouvera figuré le tube agitateur qui sert à la décomposition des composés azotés par le mercure et par l'acide sulfurique, et la complète description des détails pour l'application de ce procédé à l'analyse de l'eau.

Cette méthode exige un appareil à gaz. Celle qui va être décrite dispense de cet appareil, et bien que les résultats n'en soient pas absolument exacts, ils sont très satisfaisants pour quelques usages, par exemple pour l'examen de l'acide sulfurique nitreux, pour les azotates bruts du commerce, les engrais, etc.

L'appareil (fig. 37) a reçu de LUNGE le nom de *nitromètre*, ou *azotomètre*. Voici comment LUNGE décrit l'application de cet instrument au dosage des acides azotique et azoteux dans l'acide sulfurique :

Sa partie principale est un tube de verre *a*, de 50 c.c. au plus de capacité, divisé en $\frac{1}{4}$ de c.c. et un peu rétréci dans sa moitié inférieure pour faciliter sa suspension. A son extrémité inférieure il est effilé et s'engage dans un tube élastique ; son extrémité supérieure est disposée en entonnoir, celui-ci communique avec l'intérieur du tube *a* par un robinet de même nature que celui de la burette à gaz de WINKLER. Ce robinet est percé dans le sens de sa longueur d'un trou à angle droit qui met en communication le tube mesureur avec l'entonnoir, et d'un autre trou courbé par lequel le contenu de l'entonnoir peut s'écouler dans la direction de l'axe du robinet. A cette ouverture sont adaptés un court tube élastique avec une pince à vis et un petit tube de verre. Les divisions du tube mesureur *a* commencent au robinet et descendent jusqu'au bas. Le tube *a* est maintenu par une pince que l'on peut ouvrir instantanément à l'aide d'un ressort pour vider le tube. Une autre pince, mobile sur la même tige, porte un tube de verre cylindrique uni *b*, rétréci dans sa partie inférieure, de la même capacité et à peu près du même diamètre que le tube mesureur. Les extrémités inférieures de ces deux tubes sont reliées entre elles par un tube élastique épais. *b* peut glisser de haut en bas dans la pince par simple frottement. Pour se servir de cet instrument, on place *b* de façon que son extrémité inférieure soit plus élevée que le robinet de *a* ; ce robinet étant ouvert, on verse du mercure en *b* jusqu'à ce que ce métal pénètre dans l'entonnoir de *a*. Comme il arrive de la partie inférieure de *a*, il ne laisse pas de bulles d'air dans le tube. On ferme alors le robinet, et l'on

fait écouler le mercure de l'entonnoir par le trou latéral du robinet; *b* est abaissé; et l'acide sulfurique à essayer est versé dans l'entonnoir à l'aide d'une fine pipette. Il est naturellement nécessaire d'avoir une idée de la quantité maximum d' AzO qui peut être dégagée sans déplacer complètement le mercure du tube; aussi prend-on une quantité appropriée d'acide sulfurique. Puis on ouvre avec soin le robinet pour faire écouler cet acide en *a* sans y faire en même temps pénétrer de l'air; en procédant de la même façon on lave deux fois l'entonnoir avec de l'acide sulfurique concentré pur. Il n'est pas prudent de verser plus de 8 à 10 c.c. d'acide dans l'appareil; il vaut mieux n'en employer que 4 à 5 c.c.; mais dans quelques cas il est bon d'avoir un excès d'acide sulfurique. Alors on ouvre le tube *a* à l'aide du ressort de la pince, et l'on agite bien. Avec l'acide azoteux le dégagement du gaz est immédiat, — l'acide prend une coloration pourpre en présence de l'acide azotique, au bout d'une minute ou à peu près. La réaction est terminée après une ou deux minutes d'une vive agitation. Parfois il se passe un assez long temps avant que l'acide devienne clair et que la mousse s'affaisse; mais dans le plus grand nombre des cas il ne faut qu'un temps assez court; parfois il faut attendre un peu pour que l'appareil reprenne la température de l'air. Alors en faisant glisser *b* en haut ou en bas, le mercure de ce tube est à un niveau beaucoup plus élevé que celui de l'acide sulfurique du tube *a*; soit 7 millimètres d'acide pour 1 millimètre de

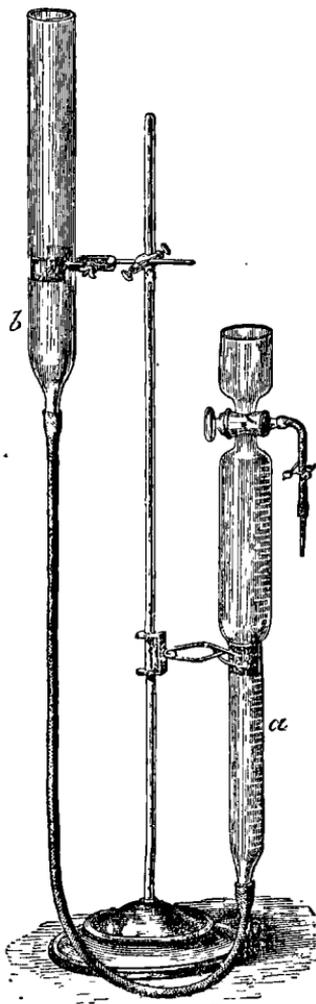


Fig. 37.

mercure; ou plutôt le niveau du mercure est rendu le même dans les deux tubes et la hauteur du mercure qui correspond à la couche d'acide sulfurique dans le tube est déduite de la pression barométrique. On peut apprécier le volume du bioxyde d'azote à $\frac{1}{20}$ c.c.; on le réduit avec les tables de BUNSEN à la température 0° et à la pression 760 m.m. de mercure, et l'on en déduit par le calcul le pour-

centage de l'acide. Chaque c.c. d'AzO mesuré à 0° et 760 m.m. correspond à 1,343 mgr. AzO ou à 1,701 mgr. Az²O³, ou à 2,417 mgr. Az²O³, ou à 4,521 mgr. KAzO³, ou 3,803 NaAzO³. Ce procédé, il est vrai, ne permet pas de distinguer l'acide azotique et l'acide azoteux, mais de les doser ensemble.

Après avoir noté les résultats, on élève le tube *b*, on ouvre le robinet de *a* et l'on fait écouler le bioxyde d'azote et l'acide sulfurique, ce dernier mélangé de sulfate de mercure qui le rend boueux est renvoyé dans l'entonnoir. Au moment où le mercure va pénétrer dans l'entonnoir, on ferme le robinet, on fait écouler l'acide par l'orifice latéral, et l'on dispose l'appareil pour un nouvel essai. Tout d'abord on ferme de nouveau la presse à vis qui termine le robinet de verre, pour empêcher que le nouvel acide sulfurique ne s'écoule dans le tube latéral; il est d'ailleurs aisé de tourner la clef du robinet de façon que pendant que l'on verse l'acide sulfurique dans l'entonnoir celui-ci ne communique ni avec le tube *a* ni avec l'orifice latéral du robinet. S'il y a une quantité notable d'acide sulfureux il est bon d'ajouter un peu de permanganate potassique pulvérisé à l'acide sulfurique.

Le principe de la réaction est exposé au chapitre de l'analyse de l'eau (dosage des azotates et des azotites). Plusieurs chimistes, entre autres WATTS, puis DAVY (*C. N.* XXXVII, p. 43) ont abondamment démontré que cette méthode réussissait pleinement pour l'essai de l'acide sulfurique. L'appareil a reçu diverses modifications, mais le principe de sa construction est resté le même.

ALLEN (*Analyst*, v. p. 181) recommande cet appareil pour le dosage des azotates et des azotites dans les eaux résiduaires; et pour obvier à la difficulté que l'on éprouve quelquefois dans la lecture du niveau du mercure en raison de la mousse, il se sert de deux azotomètres placés l'un à côté de l'autre, dans l'un desquels il opère sur une solution d'azotate pur, et dans l'autre sur la matière à analyser mise précisément dans les mêmes conditions de température, de pression, etc. Si l'appareil témoin n'a point de fuite, il peut servir pendant un long temps comme terme de comparaison.

9. Dosage de l'ammoniaque et des azotates par conversion en gaz azote, à l'aide de l'hypochlorite de sodium bromé.

KROCKER et DIETRICH ont pratiqué cette méthode imaginée tout d'abord par KNOP, mais au lieu de mesurer le volume de l'azote produit, ce qui ne donne pas toujours des résultats exacts, ils emploient un excès de l'agent oxydant, puis, quand

la réaction est complète, ils dosent l'excès résiduaire avec la solution $\frac{N}{10}$ d'acide arsénieux et le papier ioduré, comme au § 36. Avec des sels ammoniacaux purs ou des azotates les résultats sont extrêmement satisfaisants, il en est de même avec d'autres composés sur lesquels la solution bromée n'a pas d'action.

Préparation de la solution chlorobromée : On dissout une partie de carbonate sodique cristallisé dans quinze parties d'eau distillée froide, et l'on fait passer un courant de chlore dans la solution jusqu'à saturation; on ajoute au liquide une suffisante quantité de solution de soude caustique à 25 p. 100 pour la rendre glissante quand on la frotte entre les doigts. On ajoute alors du brome au mélange jusqu'à ce qu'il prenne une coloration jaune citron.

Il est préférable d'ajouter le brome au moment où la solution va servir aux expériences.

Titrage de la solution : On met 10 c.c. de la solution dans un verre à essai, on ajoute de l'eau distillée, exempte d'ammoniaque, et l'on verse la solution $\frac{N}{10}$ acide arsénieux en agitant constamment, jusqu'à ce qu'une goutte prise avec une baguette de verre et placée sur un papier d'amidon ioduré ne produise plus de tache bleue. Sur la fin de l'opération la légère teinte bleue disparaît aussitôt, aussi l'effet doit-il être constaté immédiatement après le contact.

Exemple : 10 c.c. de solution bromochlorée sont titrés comme il a été dit avec la solution arsénieuse, 13, 2 c.c. sont nécessaires. 55 c.c. exigent aussi 72, 8 c.c., d'où 1 c.c. de solution bromée = 1, 32 c.c. de solution arsénieuse.

La solution arsénieuse décimale est préparée en telle sorte que 1 c.c. = $\frac{1}{10000}$ d'éq. de Cl, Br ou I, et par conséquent d'H; mais comme 1 éq. de AzH^3 contient 3 éq. d'H, 3 c.c. de solution arsénieuse représentent $\frac{1}{10000}$ d'éq. d'ammoniaque ou d'azote; et par conséquent 1 c.c. égale respectivement

$$\frac{0,0014}{3} = 0^{sr},0004666 \text{ d'Az,}$$

$$\text{ou } \frac{0,0017}{3} = 0^{sr},0005666 \text{ d'AzH}^3.$$

Sur ces données il est facile de déterminer la valeur relative de la solution bromée, par rapport à l'ammoniaque ou à l'azote, par simple conversion du nombre de c.c. en leur valeur comme solution $\frac{N}{10}$ arsénieuse, et multipliant par le coefficient systématique donné plus haut. En fait, chaque analyse s'exprime d'elle-même sous cette forme, puisque le volume nécessaire de la solution arsénieuse requis représente la quantité d'ammoniaque ou d'azote présente. C'est ainsi que dans les expériences de KROCKER, une solution contenant 1 gr. de chlorure d'ammonium pur a servi à faire des dosages. La solution arsénieuse n'était pas strictement décimale, mais on a trouvé par

un titrage avec la solution $\frac{N}{10}$ d'iode qu'elle était un peu faible et que chaque c.c. représentait $0^{\text{sr}},000439$ d'azote au lieu de $0^{\text{sr}},000466$. 20 c.c. de solution d'ammoniaque = $0^{\text{sr}},02$ de AzH^4Cl sont mis dans un verre à essai et dilués avec de l'eau distillée pure, on ajoute 40 c.c. de solution bromée, et l'on agite pendant 10 minutes pour mettre en liberté l'azote.

40 c.c. de solution bromée = 52,8 c.c. $\text{Az}^2\text{As}^2\text{O}^3$

Solution d'acide arsénieux nécessaire au dosage résiduaire $\frac{40,6 \text{ c.c.}}{12,2 \text{ c.c.}}$

$12,2 \times 0,000439 = 0^{\text{sr}},00535$ Az. Le calcul de la formule exige $0^{\text{sr}},00524$ Az.

Traitement des azotates. — Dans la description du procédé d'HARCOURT, il a été dit que l'acide azotique peut être converti en ammoniaque au moyen du zinc ou du fer dans une liqueur alcaline; ce procédé exige un assez long temps. Mais si la réaction a lieu dans une liqueur acide au lieu d'une liqueur alcaline l'effet cherché est produit en un court espace de temps. Dans ce but l'auteur emploie un matras muni d'un double entonnoir à boule, dans lequel on met un peu d'acide sulfurique pour absorber les traces d'ammoniaque qui pourraient être entraînées par l'hydrogène.

L'azotate pesé ou mesuré, ou la substance qui le renferme, est introduit dans un matras avec un peu de zinc et de l'acide sulfurique dilué, on ferme solidement avec l'entonnoir et on laisse réagir pendant une heure; on lave l'entonnoir, on réunit les liquides laveurs au contenu du matras et on neutralise avec le carbonate sodique, puis on ajoute un volume déterminé et en excès d'une solution chlorobromée d'une force connue, et l'on titre résiduairement avec la solution d'acide arsénieux comme il a été dit plus haut. Une série d'essais entrepris par l'auteur lui a donné des nombres très exacts; avec l'azotate d'ammoniaque il a eu en moyenne 99,9 au lieu de 100.

AZOTITES.

De très faibles solutions d'acide azoteux en combinaison avec les bases alcalines ou terreuses, telles que les eaux potables, peuvent être dosées avec de beaux résultats, en suivant la marche indiquée par FRESSENIUS.

250 c.c. de cette eau acidulés avec de l'acide acétique sont distillés dans une cornue; 100 c.c. environ de liquide sont recueillis dans un matras de 250 c.c., on complète le volume liquide avec de l'eau distillée; on acidifie ce liquide avec de

l'acide sulfurique pur et on le titre avec une solution très faible de permanganate.

Les vapeurs nitreuses peuvent ainsi être séparées sans danger d'oxydation ; la présence des azotates et des autres constituants ordinaires de l'eau n'a pas la plus minime influence sur l'exactitude des résultats ; la plus grande partie de l'acide se trouve dans les premiers 20 ou 30 c.c.

Il est nécessaire que la solution soit très diluée et qu'elle ne contienne pas plus que 6 milligrammes environ d'acide azoteux par litre ; si elle est plus concentrée, il en résulte des irrégularités qui nuisent à l'exactitude des résultats.

La recherche qualitative usuelle des azotites est pratiquée de cette façon : on acidifie modérément le liquide avec de l'acide sulfurique pur, on ajoute de l'iodure de potassium et de l'amidon ; l'apparition d'une coloration bleue foncée d'iodure d'amidon décèle immédiatement la présence des azotites. Cet essai appliqué à un échantillon d'eau avant sa distillation donne une idée de la quantité d'azotites qu'elle renferme.

Exemple : Une solution d'azotite de potassium a été additionnée d'eau pure et essayée par le procédé précédent jusqu'à ce que l'on ait obtenu une coloration bleue foncée.

250 c.c. du même liquide ont été acidifiés avec l'acide sulfurique et titrés avec une solution de permanganate dont 35 c.c. représentent 0^{gr},02 de fer ou 0^{gr},0068 d'acide azoteux. La quantité exigée était 8,2 c.c. 250 c.c. ont été acidifiés avec l'acide acétique, on a distillé à peu près la moitié du liquide, puis on a complété, avec de l'eau distillée, le volume, 250 c.c., on a acidifié avec de l'acide sulfurique et titré avec le permanganate ; la quantité requise s'est élevée à 7,5 c.c.

Le premier essai indique 0^{gr},00159 d'acide azoteux et le second 0^{gr},00146, soit une perte de 0^{gr},00013 pour 250 c.c.

La méthode colorimétrique de TROMMSDORF (*Z. a. C.*, VIII, p. 358) repose sur la réaction précédente ; les réactifs sont l'iodure de zinc, l'acide sulfurique et l'amidon. LEEDS a étudié les conditions qui donnent les meilleurs résultats avec cette méthode, et il constate que, faute de soins particuliers, l'erreur due à l'action de l'air dissous et à celle de la lumière peut être considérable.

La liqueur d'essai est préparée en dissolvant environ 20 gr. de chlorure de zinc et 2 gr. d'iodure de zinc dans l'eau, ajoutant environ 5 gr. d'amidon préalablement émulsionné avec de l'eau bouillante, et diluant le mélange au volume de 1 litre.

Les proportions employées pour une analyse sont 100 c.c.

de l'eau à examiner, 3 c.c. de la solution précédente d'iodure de zinc et d'amidon, et 1 c.c. de la solution concentrée d'acide sulfurique. On a mesuré l'effet produit sur l'iodure de zinc par une solution titrée d'azotite de potassium. LEEDS a constaté que ce procédé ne peut être sûrement employé que jusqu'à la dose maximum de 4 milligrammes d' Az^2O^3 par 100 c.c. Quand l'eau est plus riche, on la dilue avant de pratiquer l'essai. La limite inférieure est probablement $0^{\text{sr}},002$ par 100 c.c.

La sensibilité de cet essai est sérieusement influencée par les matières organiques colorées des eaux naturelles, et probablement aussi par divers composés inorganiques ; aussi ne peut-on compter sur la réaction qu'en chassant l'oxygène atmosphérique de l'eau et des réactifs par un courant d'acide carbonique pur.

LEEDS préfère se servir de la méthode dans toute sa valeur volumétrique et opérer comme il est dit plus haut, puis il détermine la quantité d'iode mise en liberté avec la solution faible d'hyposulfite.

La méthode colorimétrique très sensible de dosage des azotites d'abord imaginée par GRIESS avec le métadiamido-benzol, puis étudiée par PREUSSE et TIEMANN, sera décrite au chapitre de l'analyse de l'eau.

OXYGÈNE.

§ 68. Le dosage de l'oxygène libre dans l'eau a été l'objet des recherches de nombreux chimistes, mais jusqu'à ce jour je ne connais aucune méthode volumétrique digne de confiance. La méthode imaginée par MOHR de déterminer le pouvoir oxydant d'une solution faiblement alcaline d'oxygène sur un composé ferreux, et le titrage subséquent par le permanganate, comme aussi celle de SCHUTZENBERGER avec l'hydrosulfite de sodium et la solution de cuivre ammoniacale, réglée avec de l'indigo, ne sont pas des méthodes concordantes entre elles, ni avec les méthodes gazométriques exactes de BUNSEN.

Les procédés de MOHR et de SCHUTZENBERGER (1) ont été l'objet d'opérations critiques avec les mêmes résultats, ce dernier tout particulièrement par HUTCHINSON (*C. N.* XXXVIII, p. 184).

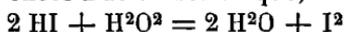
Peroxyde d'hydrogène. — Ce produit est aujourd'hui employé en grande quantité pour le blanchiment et pour divers usages,

(1) Consulter : PREUSSE et TIEMANN (*Berichte deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1879, p. 1768) et KÖNIG ET KRAUCH (*Z. a. C.*, t. XIX, p. 255), bien que les conclusions paraissent être contraires.

et il est fréquemment nécessaire d'apprécier sa valeur, ce qui peut se faire volumétriquement, vite et bien.

SCÖNE (*Z. a. C.*, XVIII, p. 133) a résumé les diverses méthodes publiées dans ce but, y compris celle du permanganate tout d'abord proposée par BRODIE, le dosage par l'iode et l'hyposulfite, la méthode gazométrique de THÉNARD, l'indigo et la méthode colorimétrique.

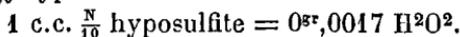
Il donne la préférence au permanganate et à la méthode colorimétrique; mais KINGZETT (*J. C. S.*, 1880, p. 792) a clairement démontré que la méthode de dosage à la fois la meilleure et la plus rapide est celle de l'iode et de l'hyposulfite en présence d'un assez grand excès d'acide sulfurique, la réaction étant



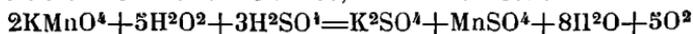
Il est difficile d'expliquer le rôle de l'acide sulfurique, mais il n'est pas douteux que l'on doit les irrégularités dans les résultats obtenus par divers opérateurs à l'emploi d'une quantité insuffisante de cet acide.

La méthode de KINGZETT consiste à mélanger 10 c.c. de la solution de peroxyde d'hydrogène avec environ 30 c.c. d'acide sulfurique dilué (1 : 3) dans un verre à essai, on ajoute une suffisante quantité de cristaux d'iodure de potassium, et après un repos de 5 minutes on titre l'iode libre avec $\frac{N}{10}$ hyposulfite et l'amidon. La solution de peroxyde ne doit pas avoir une richesse supérieure à deux volumes, sans quoi il faudrait la diluer avant l'analyse.

Quand la solution est très faible, il est bon d'effectuer le titrage avec $\frac{N}{100}$ hyposulfite.



Le dosage de ce produit peut aussi être effectué rapidement en l'absence des matières organiques et d'autres substances réductrices à l'aide d'une solution faible de permanganate et de l'acide sulfurique, le permanganate étant ajouté jusqu'à l'apparition d'une faible teinte rosée, la réaction est :



La même réaction est applicable au dosage par mesure du volume d'oxygène dégagé dans un appareil spécial; mais KINGZETT a constaté que pour obtenir des résultats exacts par cette méthode il ne faut pas se servir d'acide sulfurique; parce que l'usage de cet acide donne des résultats inexacts pour des causes encore indéterminées, et que l'on est exposé à obtenir un plus grand volume d'oxygène que le poids du peroxyde n'en

pouvait donner, l'excès provenant du permanganate décomposé. Les expériences faites par KINGZETT montrent qu'en l'absence d'un acide les résultats concordent avec ceux que donne la méthode de l'iode et de l'hyposulfite.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET PHOSPHATES.

$$\text{Ph}^2\text{O}^5 = 142.$$

§ 69. Le dosage de l'acide phosphorique soit volumétrique, soit par pesée, est un sujet d'un grand intérêt et l'un de ceux qui ont le plus exercé l'esprit inventif des chimistes. L'énorme consommation d'engrais artificiels qui se fait aujourd'hui dans le monde civilisé, et dont la valeur agricole dépend surtout de leur richesse en acide phosphorique et de son état de combinaison, a fait naître un grand nombre de procédés de dosage, et provoqué plus de controverses que toutes les autres substances d'intérêt commercial.

De plus, ce sujet a fait naître un grand nombre de charlatans parmi ceux qui se disent analystes du commerce, quelques-uns d'entre eux s'attribuent de secrètes méthodes d'analyse qu'ils font valoir d'une part vis-à-vis des acheteurs, d'autre part vis-à-vis des vendeurs de produits phosphatés, en raison de ce qu'ils constatent des résultats abaissés ou élevés par rapport à la réalité.

L'empressement des marchands à obtenir certains résultats intéressés ne saurait surprendre quand on considère qu'une différence de 1 p. 100 peut se traduire par 100 livres (2500 fr.) pour une seule affaire ; aussi, dans ce cas, comme dans celui de la valeur de la soude brute ou caustique par l'analyse, de telles anomalies doivent une fois pour toutes être mises de côté par l'emploi d'un procédé uniforme par les analystes honnêtes.

Il y a lieu d'espérer que le rapport du comité (1) désigné par la section de chimie de l'Association britannique pour étudier ce sujet aidera à atteindre à cette uniformité.

Dans ce traité, je n'ai eu recours à la méthode des pesées pour le dosage de l'acide phosphorique que pour la vérification des résultats obtenus par la méthode volumétrique, et je suis d'avis que deux méthodes volumétriques, deux seulement sont admissibles : tout d'abord et principalement la méthode de

(1) Rapport du comité de section B : sur les méthodes employées dans le dosage de la potasse et de l'acide phosphorique, et sur la manière de constater les résultats. Londres, 1878.

l'uranium, et en seconde ligne la méthode de STOLBA, dans laquelle l'acide phosphorique est séparé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, puis titré avec l'acide normal. Cette opinion est fondée sur des centaines d'analyses pratiquées dans mon laboratoire, et sur le témoignage de nombreux chimistes compétents qui se sont occupés de ce sujet, et dont les publications ont été consultées et mises à profit pour la rédaction de ce chapitre (1).

1. Par précipitation à l'état de phosphate d'uranium dans une solution acétique.

Cette méthode est fondée sur ce fait que par l'addition de l'azotate ou de l'acétate d'uranium à une solution acide de phosphate tribasique, par exemple d'orthophosphate sodique, tout l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate jaune d'uranium Ur^2O^3 , $\text{Ph}^2\text{O}^5 + \text{Aq.}$; mais la solution, il est vrai, contient un acide minéral libre, il faut la neutraliser avec une solution d'un alcali ou d'un acétate alcalin, avec un excès d'acide acétique libre ; dans le cas où l'on se serait servi d'ammoniaque et d'acétate d'ammoniaque, le précipité de phosphate d'uranium et d'ammoniaque a la couleur jaune citron, et la composition $2 (\text{Ur}^2\text{O}^3)$, $2 \text{AzH}^3\text{O}$, $\text{Ph}^2\text{O}^5 + \text{Aq.}$ Si le précipité est lavé à l'eau chaude, lavé, desséché et chauffé au rouge, il est entièrement privé d'ammoniaque, il ne se compose plus alors que de phosphate d'uranium $2 (\text{Ur}^2\text{O}^3)$, Ph^2O^5 et renferme en 100 parties 80,09 d'oxyde d'uranium et 19,91 d'acide phosphorique. Quand les alcalis fixes remplacent l'ammoniaque, le précipité est simplement constitué par le phosphate d'uranium. Par cette méthode l'acide phosphorique peut être séparé de tous les alcalis et de toutes les terres alcalines ; et aussi du fer en usant d'une légère modification ; mais non pas, il est vrai, de l'alumine si celle-ci existe en quantité quelconque.

Les détails du procédé de dosage par la méthode des pesées ont été décrits par moi dans *Chemical News* (t. I, p. 97-122) et

(1) FRESSENIUS, *Quant. Chem. Analyse*, 6^e édit. p. 411.

ABESSER, JANI et MARCKER, *Z. a. C.* xii, p. 239.

SCHUMANN, *ibid.* t. XI, p. 382 ; JANOVSKY, *ibid.* t. XI, p. 153.

FRESSENIUS, NEUBAUER, et LUCK, *ibid.* t. IX, p. 16.

MOHR, *Titribuch*, 4^e édit. p. 420.

NEUBAUER, *Anal. des Urans*, 6^e édit.

JOULIE, *Moniteur scientifique*, 1872-3, et *Annuaire de la Pharmacie française et étrangère* du Dr MÉHU, 1875, p. 465.

immédiatement après la publication de cet article, j'ai étudié la méthode volumétrique que je vais décrire. Depuis cette époque j'ai appris que NEUBAUER (1) et PINCUS (2) sont arrivés isolément au même résultat sans que nous eussions eu l'un et l'autre connaissance de nos recherches. Il n'y a pas lieu de s'étonner de ce résultat quand on considère combien il y avait peu de chemin à faire pour passer de la détermination par les poids à celle par les mesures, puisque l'on connaissait la délicate réaction entre l'uranium et le ferro-cyanure de potassium. De plus, le grand besoin d'un bon procédé volumétrique pour l'acide phosphorique en remplacement des procédés suivis jusqu'à présent, s'est surtout fait sentir chez ceux qui ont à le pratiquer, et par conséquent elle doit être le résultat de quelque nouvelle méthode ayant toute l'exactitude de la méthode par pesée à l'aide des sels d'uranium.

Le grand avantage que possède cette méthode sur celle de LIEBIG et sur le procédé par le fer de RAESWYK consiste dans la combinaison bien définie de l'acide phosphorique et de l'uranium ; le mélange n'a d'ailleurs aucun besoin d'être filtré, et le phosphate d'uranium ne donne pas lieu à une coloration avec le ferro-cyanure de potassium comme le phosphate ferrique. Ce procédé est d'une grande exactitude appliqué à la détermination rapide de la quantité d'acide phosphorique dans certains engrais et dans l'urine.

2. Dosage de l'acide phosphorique en combinaison avec les bases alcalines, ou en présence d'une petite quantité de terres alcalines.

Les éléments nécessaires sont :

- (a) Une solution titrée d'uranium ;
- (b) Une solution titrée d'acide phosphorique tribasique ;
- (c) Une solution d'acétate sodique dans l'acide acétique dilué, obtenue en dissolvant 100 grammes d'acétate sodique dans l'eau, ajoutant 100 c.c. d'acide acétique pur de densité 1,04, et diluant au volume d'un litre ; des doses exactes ne sont pas nécessaires ;

(d) Une solution récemment préparée de ferro-cyanure de potassium ou ce même sel cristallisé réduit en poudre fine.

Solution titrée d'uranium. — La solution d'uranium peut consister soit en azotate, soit en acétate d'uranium dissous dans

(1) *Archiv für wissenschaftliche Heilkunde*, Bd IV, p. 228.

(2) *Journal für prakt. Chem.* t. LXXXVI, p. 104.

l'eau distillée et de concentration telle que 1 c.c. représente 5 milligrammes d'acide phosphorique. On obtient une solution voisine de ce titre en dissolvant 35 grammes de l'un de ces sels pour un litre de solution. La liqueur doit être parfaitement limpide et exempte de sel basique. L'expérience a démontré que les résultats les plus concordants sont obtenus avec l'acétate d'uranium, et que la présence de l'ammoniaque (comme dans le cas de l'urine) affecte faiblement mais notablement la coloration produite par le contact du sel d'uranium et du ferro-cyanure de potassium quand on se sert de l'azotate d'uranium; toutefois, si l'on n'a pas d'acétate uranique sous la main, on titrera la solution d'azotate uranique. Quand on se sert de l'azotate d'uranium, il est absolument nécessaire de faire intervenir l'acétate sodique dans le titrage pour éviter la présence de l'acide azotique libre dans la solution. L'acétate sodique n'est point nécessaire si l'on emploie l'acétate d'uranium, mais il est important que la méthode employée au titrage de l'uranium soit exactement suivie dans l'analyse réelle. Aux solutions titrées d'azotate ou d'acétate d'uranium on ajoute environ 25 c.c. d'acide acétique cristallisable, ou une quantité correspondante d'un acide faible pour chaque litre de solution, pour que la lumière n'ait plus d'action réductrice sur elles.

3. Titrage de la solution d'uranium.

Titration à l'acide phosphorique. — Quand la solution d'uranium n'est pas destinée à l'analyse des engrais, elle peut être titrée à l'aide du phosphate ammonio-sodique (sel microcosmique) comme il suit : 5^{gr},866 de ce sel cristallisé, non effleuré (préalablement pulvérisé et pressé entre des feuilles de papier à filtre pour enlever l'humidité) sont pesés, dissous dans l'eau, et la solution portée au volume d'un litre.

50 c.c. de cette solution sont mesurés dans un petit verre à essai; on ajoute 5 c.c. de la solution d'acétate sodique et l'on chauffe le mélange à 90 ou 100° C. On fait alors couler la solution d'uranium à l'aide d'une burette divisée en $\frac{1}{10}$ de c.c. jusqu'à ce qu'une prise d'essai contienne un faible excès d'uranium — ce que l'on constate en étalant une ou deux gouttes du mélange chaud sur une plaque blanche bien propre, et portant à son contact, au milieu de la goutte, un petit tube de verre trempé dans une solution de ferro-cyanure, ou une petite quantité de ce sel pulvérisé; — l'apparition d'une coloration brune indique un excès d'uranium; la plus minime quantité de ce sel produit un précipité brun de ferro-cyanure d'uranium.

On pratique ensuite un second et un troisième titrages en opérant de la même manière, de façon à déterminer exactement la force de la liqueur uranique, puis on dilue cette liqueur et on la titre de nouveau jusqu'à ce que 20 c.c. soient exactement nécessaires pour produire la réaction avec 50 c.c. de la solution de phosphate sodique.

Supposons qu'il ait fallu 18,7 c.c. de solution d'uranium pour produire la coloration avec 50 c.c. de la solution de phosphate, chaque dose de 18,7 c.c. devra être diluée à 20 c.c. en vue de la force normale — ou 187 à 200 ou 935 à 1000. Après la dilution, deux ou trois essais doivent être pratiqués pour vérifier la parfaite exactitude du titrage.

Il est d'une grande importance dans la détermination de l'acide phosphorique au moyen de la solution d'uranium d'opérer sur un volume de solution à peu près égal à celui qui a été employé pour le titrage de la solution et autant que possible avec la même quantité d'acétate sodique, et la même intensité de coloration dans l'essai. Si ces conditions sont observées, la méthode est d'une extrême sensibilité. D'ailleurs les proportions ici recommandées ont été choisies de façon que 50 c.c. de liquide contiennent $0^{\text{sr}},1 \text{ P}^2\text{O}^5$, c'est à peu près la même proportion sur laquelle on doit agir dans les analyses usuelles.

Solution titrée d'acide phosphorique correspondant volume à volume à la solution titrée d'uranium. — On obtient cette solution en dissolvant $14^{\text{sr}},71$ de sel microcosmique (phosphate ammoniaco-sodique) dans 1 litre; cette solution est deux fois et demie plus forte que la précédente; elle sert au dosage résiduaire dans le cas où le volume nécessaire d'uranium a été dépassé dans une analyse.

Un peu de pratique met l'opérateur à même de saisir rapidement le point précis, mais il doit se rappeler qu'en employant deux gouttes à la fois pour la production de la teinte chocolat, quelle que soit la teinte qui se manifeste tout d'abord, si on abandonne le mélange pendant quelque temps, la coloration devient beaucoup plus intense; cet effet est le résultat de l'obstacle à la formation du ferrocyanure d'uranium qu'exercent l'acétate sodique et l'acide acétique, mais il n'a pas d'action sur l'exactitude du procédé, puisque la solution titrée a été réglée avec des expériences dirigées exactement de la même manière.

Pratique de l'analyse : Pour déterminer une quantité inconnue d'acide phosphorique, il est nécessaire de connaître approximativement

la quantité qu'en renferme la substance à examiner, de façon à se mettre aussi exactement que possible dans les conditions précédemment posées, c'est-à-dire que chaque 50 c.c. de solution doivent contenir à peu près $0^{sr},1 P^2O^5$, ou toute autre proportion employée pour le titrage de la solution d'uranium. Il a été reconnu que des variations considérables dans la quantité d'acétate sodique et d'acide acétique peuvent influencer très notablement la fin de l'essai ; d'un autre côté, si l'essai a été pratiqué avec des volumes approximatifs de liquide et des poids approximatifs de matière, les résultats sont très concordants, et je ne puis hésiter à dire avec des soins et de la pratique, le dosage de l'acide phosphorique en combinaison avec les alcalis ou les terres, par cette méthode, donne des résultats aussi exacts que les méthodes de dosage par pesées.

Le composé contenant l'acide phosphorique à doser est dissous dans l'eau ou dans la plus petite quantité possible d'acide acétique, on ajoute 5 c.c. de la solution d'acétate sodique, et assez d'eau pour élever le volume de la liqueur à 50 c.c., puis on chauffe vers 90° au bain d'eau et l'on fait couler la solution d'uranium avec précaution, en faisant fréquemment l'essai décrit plus haut, jusqu'à ce que la légère teinte brune apparaisse.

Ce premier essai donne à peu près la quantité d'acide phosphorique ; prenant ensuite ce poids pour guide, l'opérateur varie les quantités de liquide et d'acétate sodique pour la fin du titrage, si les proportions ont été trouvées très différentes de celles qui ont servi à fixer primitivement la force de la solution d'uranium.

Chaque c.c. de la solution d'uranium = $0,005$ grammes P^2O^5 .

4. Dosage de l'acide phosphorique en combinaison avec la chaux, la magnésie (os, cendres d'os, phosphates solubles, autres substances phosphatées ne contenant ni fer ni alumine).

La manière d'opérer dans ces divers cas diffère de la précédente sur deux points seulement, c'est-à-dire que la solution d'uranium doit être préférablement titrée avec du phosphate calcique tribasique au lieu de phosphate ammoniaco-sodique ; pendant le titrage il est nécessaire de verser à peu près toute la solution d'uranium avant de chauffer le mélange, pour empêcher la précipitation du phosphate calcique, lequel se dissout dans l'acide acétique : ou bien l'on fera usage de la modification adoptée par FRESSENIUS, NEUBAUER et LUCK, qui consiste à opérer dans l'ordre inverse en prenant d'abord un excès mesuré de la solution d'uranium, puis y versant la solution de phosphate jusqu'à ce qu'une goutte de ce mélange cesse de donner une coloration brune avec le cyano-ferrure. Cette manière d'opé-

rer donne, il est vrai, beaucoup plus d'embarras sans offrir d'avantages au point de vue de l'exactitude, parce que dans tous les cas elle exige deux opérations, et la première étant faite approximativement par la méthode ordinaire, indique à 1 ou 2 c.c. près le volume nécessaire de la solution d'uranium, et dans l'essai final il suffit d'ajouter d'une seule fois à peu près la même quantité, puis de chauffer le mélange et de terminer le titrage en ajoutant une ou deux gouttes de la solution d'uranium à la fois, jusqu'à ce que l'on obtienne la coloration voulue.

Ce procédé inverse est très vanté par quelques opérateurs, mais, sauf dans de rares circonstances, sa supériorité sur la méthode généralement usitée est loin d'être démontrée. La meilleure manière d'opérer dans ce procédé inverse consiste à se servir constamment d'un excès d'uranium, et de titrer l'excédent avec une solution titrée de phosphate jusqu'à ce que la décoloration disparaisse; cette manière d'opérer évite le désagrément de préparer et de nettoyer une burette pour la solution à analyser, et si l'on a une solution titrée de phosphate qui corresponde volume à volume à celle de l'uranium, une analyse peut toujours être conduite à bonne fin.

Solution titrée de phosphate calcique. — Si l'on n'est pas sûr du phosphate tricalcique dont on veut un poids déterminé, en raison de l'état dans lequel l'acide phosphorique peut y exister, il est préférable, pour titrer la solution d'uranium avec le phosphate calcique, de prendre un peu plus de 5 grammes de phosphate tricalcique pur précipité du commerce, de les dissoudre dans un faible excès d'acide chlorhydrique étendu et de diluer la solution au volume d'1 litre; on obtient ainsi une solution acide de phosphate monocalcique. Afin de fixer exactement la quantité d'acide phosphorique contenue dans un volume donné de cette solution, on en prendra deux volumes de 50 c.c. que l'on mettra dans deux verres à saturation de la capacité d'environ 500 c.c.; on ajoutera de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'un précipité apparaisse distinctement et ne disparaisse plus par l'agitation du liquide; cela fait, on redissoudra le précipité par une addition d'acide acétique et l'on aura une solution limpide. On verse alors dans chacun des verres un léger excès d'une solution d'acétate ou d'azotate d'uranium, avec 10 c.c. environ de la solution acétique d'acétate sodique, on fait bouillir sur une plaque chaude ou sur un bain de sable, et l'on remplit le verre à essai d'eau distillée bouillante, puis on laisse déposer, ce qui

se fait rapidement. L'excès d'uranium communique au liquide surnageant une légère teinte jaune. Quand le dépôt est rassemblé aussi complètement que possible, on décante le liquide clair avec un siphon ou on le verse sans troubler le précipité et l'on remplit encore une fois le verre à essai avec de l'eau bouillante. On répète cette opération une troisième fois, puis on recueille les précipités sur deux filtres ; ils n'ont plus besoin que de quelques lavages.

Quand la filtration est terminée, on dessèche les filtres et on les grille au rouge vif pour brûler tout le carbone. Avant de peser le résidu, on l'humecte d'acide azotique pur concentré pour réoxyder le phosphate réduit, on dessèche exactement au bain-marie ou à l'étuve, puis on porte au rouge encore une fois d'abord tout doucement et graduellement jusqu'au rouge vif. Le résidu refroidi a la couleur jaune citron pur ; il est formé par le phosphate uranique 2 (U^2O^3), P^2O^5 , qui contient 80,09 d'oxyde uranique et 19,91 p. 100 d'acide phosphorique.

Les deux précipités sont pesés avec soin et leurs poids doivent concorder à un rien près. Si leurs poids diffèrent, on prend la moyenne pour la quantité de P^2O^5 que renfermait la prise d'essai de phosphate tricalcique, et l'on s'en sert pour calculer la force de la solution qui servira de terme de comparaison.

La solution titrée doit contenir réellement 5 gr. de phosphate tricalcique par litre ; on l'amène à ce titre par dilution après avoir déterminé sa force réelle par précipitation avec l'uranium. On obtient ainsi une solution titrée qui convient parfaitement à l'analyse des superphosphates et des engrais analogues.

Solution titrée d'uranium. — On la prépare de préférence avec l'acétate, dans des proportions telles que 25 c.c. de la solution donnent la teinte chocolat claire avec le cyano-ferrure quand on opère le titrage avec 50 c.c. de la solution titrée de phosphate calcique. En opérant de cette façon, chaque c.c. de solution d'uranium représente 1 p. 100 de phosphate tricalcique soluble, quand on prend 1 gramme d'engrais pour l'analyse, car 50 c.c. de solution de phosphate calcique contiennent 0^{gr},25 de $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$ qui exigent 25 c.c. de solution d'uranium.

Ces solutions titrées, très convenables pour l'analyse des engrais, peuvent être modifiées pour d'autres usages spéciaux.

Solution titrée de phosphate calcique correspondant volume à volume à la solution d'uranium. — Cette solution a pour objet de remettre en juste point une analyse où l'on aurait employé

trop de réactif; elle doit contenir 10 gr. de phosphate calcique pur par litre. On l'obtient en prenant le poids nécessaire de phosphate calcique dont la valeur a été déterminée par précipitation avec l'uranium, on le dissout dans le plus faible excès possible d'acide chlorhydrique, on dilue un peu, on précipite de nouveau avec un léger excès d'ammoniaque, on redissout le précipité dans l'acide acétique, enfin on porte le liquide au volume d'1 litre.

5. Dosage de l'acide phosphorique dans les substances minérales ou autres matières contenant du fer ou de l'alumine.

Si l'on veut appliquer les procédés volumétriques à ces cas, il faut d'abord isoler l'acide phosphorique. Il existe des méthodes en vogue qui ont la prétention d'opérer ce dosage en présence du fer et de l'alumine, mais elles ne peuvent donner de résultats précis et ne méritent aucune considération.

On peut utiliser pour la séparation les cinq méthodes suivantes :

(α). Par l'acide molybdique (applicable à tous les minéraux, terrains, engrais);

(β). Par la digestion avec une solution d'acide sulfurique à 5 pour 100 (applicable aux phosphates bruts contenant une quantité modérée de fer ou d'alumine, ou ces deux substances, comme les phosphates de la Lahn, les coprolites, etc.);

(γ). Par la méthode de REYNOSO et GIRARD, à l'état de phosphate d'étain (applicable aux mêmes matières);

(δ). Par le procédé au bismuth de CHANCEL (applicable aux mêmes matières) en l'absence des sulfates et des chlorures;

(ϵ). Par le procédé au citrate ammoniac-magnésien de JOULIE (applicable aux mêmes matières) et aux engrais en général, et également comme première phase de la méthode alcalimétrique de STOLBA.

Une autre méthode excellente pour séparer l'acide phosphorique du fer et de l'alumine a été décrite par FLIGIT (*Chem. Soc. Journ.*, 2^e série, xiii, p. 592); mais elle s'applique surtout aux minéraux contenant de l'acide phosphorique combiné pour la plus grande partie au fer et à l'alumine : elle ne peut trouver place ici.

α . Séparation par la solution molybdique.

Il convient de préparer la solution molybdique en dissolvant 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans 1 litre d'eau, puis on verse la solution dans 1 litre d'acide azotique pur du commerce de densité 1,20 ou à très peu près (il ne faut pas opérer le mélange dans l'ordre inverse). Environ 100 c.c. de cette liqueur suffisent pour

précipiter 1 décigramme d'acide phosphorique, et il n'est pas sage de prendre une plus grande quantité pour effectuer la séparation. Il est avantageux que le minéral soit dissous dans l'acide azotique; on peut se servir d'acide sulfurique, mais dans le cas où la base est la chaux, il est évident que son emploi doit être rejeté; il ne peut y avoir une quantité considérable d'acide chlorhydrique ni de chlore, non plus que d'acides arsénique silicique, ni d'acides organiques.

La solution limpide et un peu concentrée de la substance étant préparée, on verse la solution molybdique dans la proportion susdite, puis on abandonne le mélange au repos à une température d'environ 50° C pendant 5 heures (des essais spéciaux ont démontré que ce temps est suffisant); on le laisse ensuite refroidir, on recueille sur un petit filtre le précipité jaune, on le lave avec un mélange à partie égale de solution molybdique et d'eau; un lavage bien fait n'exige pas un volume de liquide supérieur à deux fois celui du liquide original.

Après quoi le précipité est dissous dans la plus petite quantité possible de solution d'ammoniaque diluée et chaude (1 partie d'ammoniaque concentrée et 3 parties d'eau) et l'excès d'ammoniaque est à peu près neutralisé avec de l'acide chlorhydrique; le liquide est abandonné au refroidissement et l'acide phosphorique précipité avec le *mélange magnésien* dans la proportion de 10 c.c. pour 1 décigramme P_2O_5 .

Mélange magnésien : On obtient ce mélange magnésien en dissolvant 110 grammes de chlorure de magnésium et 140 grammes de chlorure d'ammonium dans 1300 c.c. d'eau, et diluant le mélange au volume de 2 litres avec la solution d'ammoniaque concentrée; le volume de 10 c.c. de ce mélange limpide est à peu près double de celui qui est nécessaire à la précipitation de 1 décigramme P_2O_5 , mais cet excès de liquide a pour but d'assurer l'insolubilité du phosphate double. Après l'addition du précipitant, on verse de l'ammoniaque concentrée, environ $\frac{1}{3}$ du volume, — le volume total pour 1 décigramme P_2O_5 est d'environ 100 à 120 c.c. Après un repos de 3 ou 4 heures (des essais spéciaux ont démontré que ce temps était suffisant), le précipité est recueilli sur un petit filtre, lavé modérément avec de l'eau ammoniacale, puis dissous dans l'eau chaude à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, le filtre est lavé à l'eau chaude à plusieurs reprises, l'excès d'acide est soigneusement neutralisé avec de la soude ou de la potasse en solution très étendue, jusqu'à ce qu'il apparaisse un faible précipité; — puis on ajoute 5 c.c. de la solution d'acétate sodique qui doit rendre au liquide sa limpidité, et la solution est titrée avec la liqueur titrée d'acétate d'uranium comme il a été dit précédemment.

Habituellement, après avoir effectué la séparation par l'acide molybdique, on porte le précipité au rouge et on le pèse à l'état de pyro-phosphate magnésien, et c'est indubitablement la voie

la plus sûre, si l'on a pris toutes les précautions nécessaires, tout particulièrement si l'on s'est débarrassé de la silice, mais toutefois il faut reconnaître que la méthode volumétrique conduit aussi à d'excellents résultats. En fait, il est de règle que l'on obtienne de plus rapides et de meilleurs résultats de la méthode volumétrique dans l'analyse des engrais, parce qu'il n'est pas nécessaire de séparer la silice ni d'autres impuretés.

β Extraction de l'acide phosphorique, principalement à l'état de phosphate calcique par l'acide sulfurique dilué (Méthode de GRAHAM).

10 grammes de phosphate en poudre très fine sont pesés dans un creuset de platine ou de porcelaine ou dans une petite capsule de fer et placés sur un bec de gaz ou une lampe à alcool pendant environ 10 minutes, pour l'y maintenir au rouge sombre; puis on le laisse refroidir; après le refroidissement on réduit la matière en poudre fine dans un mortier, en ajoutant peu à peu 200 c.c. d'acide sulfurique dilué froid, contenant 5 p. 100 d' H^2SO^4 .

Le mélange d'acide et de phosphate est versé dans un flacon de 1 litre, le mortier est rincé à plusieurs reprises, d'abord avec une quantité mesurée d'acide, puis avec de l'eau, jusqu'à ce que la mesure soit remplie. On agite pour avoir un mélange homogène qu'on laisse ensuite déposer pendant trois heures, ou si cela est nécessaire, au bout de ce temps, une partie du liquide est filtrée pour procéder à l'analyse que l'on effectue comme il suit :

100 c.c. du liquide limpide du flacon sont versés dans un verre à saturation, on ajoute 10 gouttes d'une solution saturée d'acide citrique, puis on neutralise avec précaution, avec de la potasse ou de la soude, enfin on ajoute un excès d'acide acétique, et 10 c.c. de la solution d'acétate sodique, et on termine le titrage avec la solution d'uranium suivant la méthode ordinaire.

Cette méthode ne donne pas la séparation du fer et de l'alumine absolument complète; elle exige d'ailleurs une quantité suffisante de chaux en combinaison avec l'acide sulfurique. On trouve assez généralement des traces de fer dans la solution sulfurique, mais quand on ne cherche qu'un résultat très approximatif, tel que dans les dosages des phosphates bruts dans les fabriques d'engrais, cette méthode donne des résultats très satisfaisants.

γ. Séparation par l'étain (REYNOSO et GIRARD).

A la solution azotique on ajoute de l'étain pur granulé dans la proportion de 5 ou 6 parties pour chaque partie d'acide phosphorique supposé présent, et l'on fait digérer le mélange au bain d'eau pendant 2 ou 3 heures; la partie liquide est alors soigneusement décantée

sur un filtre, on lave le précipité avec soin à l'eau chaude, par décantation. On ajoute alors du sulfure d'ammonium jaune pour dissoudre le précipité du phosphate stannique dans le verre à essai; les traces de phosphate retenues sur le filtre sont dissoutes en versant la solution de sulfure sur ce filtre; les composés insolubles d'alumine et de fer sont retenus sur le filtre original et lavés à l'eau chargée de sulfure d'ammonium. On ajoute alors la solution magnésienne au liquide filtré jaune verdâtre réuni aux eaux des lavages, l'acide phosphorique se dépose à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; on le recueille, on le lave à l'eau ammoniacale, on le dissout dans l'acide acétique et on le titre avec la solution d'uranium comme il a été dit.

δ. Séparation par le bismuth (CHANCEL).

Ce procédé donne des résultats très exacts avec l'acide phosphorique séparé du fer et de l'alumine, mais il est malheureusement impraticable en présence des chlorures et des sulfates. On l'a spécialement appliqué au dosage de P_2O_5 dans les phosphates d'Allemagne, les phosphorites, le phosphate naturel d'alumine, etc., et, comparé aux procédés par pesées avec l'acide molybdique et la magnésie, il a donné de très bons résultats en beaucoup moins de temps (Voir BIRNBAUM : *Zeitschrift für anal. Chem.*, IX p. 203).

Le mode opératoire est le suivant : — 2 grammes du minéral en poudre fine sont couverts avec 6 à 7 c.c. d'acide azotique pur de densité 1,25 et maintenus pendant 20 minutes environ vers $90^\circ C.$, enfin le mélange est étendu d'eau et filtré. Le liquide filtré est dilué à 500 c.c., qui suffiront à 5 dosages séparés, 100 c.c. correspondant à $0^{sr},4$ suffisent à chaque essai. On dilue ces 100 c.c. avec un égal volume d'eau, on porte le liquide à l'ébullition et l'on précipite avec une solution d'azotate de bismuth préparée de la façon suivante : — On traite des cristaux d'azotate de bismuth par l'eau, et l'on ajoute juste la quantité d'acide azotique nécessaire pour que la liqueur puisse être étendue d'eau sans se troubler, la quantité de bismuth doit être d'environ 25 grammes par litre; on ajoute une suffisante quantité de ce liquide à la solution qui renferme l'acide phosphorique, on laisse le vase refroidir, le précipité devient cristallin, et le liquide devient séparable du précipité, ce qui n'arriverait pas si le liquide était chaud. Le liquide est décanté et reçu sur un filtre, où on verse de l'eau froide à plusieurs reprises sur le précipité resté dans le verre à essai, et on la décante sur le filtre; après des lavages suffisants, le liquide filtré est additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour dissoudre une petite quantité du précipité, lavé, et le liquide ainsi obtenu mêlé au précipité principal. On ajoute alors de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium en quantité suffisante

et l'on fait digérer le précipité jusqu'à ce qu'il soit tout à fait noir; on ajoute de l'acide acétique en excès, on chauffe le mélange à une température voisine de celle de l'ébullition, pendant un court temps, on filtre quand le liquide s'est éclairci, on lave, on se débarrasse des dernières traces d' H^2S à l'aide de quelques gouttes d'eau chlorée, puis on titre avec la solution d'uranium à la manière ordinaire.

Il faut recourir au titrage par l'uranium parce que le précipité de bismuth n'a pas une composition constante; toutefois il contient tout Ph^2O^5 du composé primitif, que l'on peut obtenir à l'état de phosphate d'ammoniaque en transformant le bismuth en sulfure. Il est absolument nécessaire qu'il n'y ait ni acide chlorhydrique ni acide sulfurique dans la solution où doit être effectuée la précipitation.

8. Méthode de l'acide citrique (Joulié).

Ce procédé doit sa notoriété à ce fait qu'il a été recommandé comme le meilleur pour l'analyse des produits phosphatés par la commission des engrais (1) désignée par la Société d'agriculture de France.

Il a de nombreux points de ressemblance avec la méthode adoptée par FRESSENIUS, NEUBAUER et LUCK (§ 82) et consiste essentiellement dans la précipitation de l'acide phosphorique de ses combinaisons avec le calcium, le fer, l'aluminium, à l'état de double phosphate ammoniaco-magnésien en présence du citrate d'ammoniaque, et dans le titrage subséquent du précipité avec la solution d'uranium. Il est naturellement sans importance que le précipité ainsi obtenu retienne du calcium, pourvu que tout l'acide phosphorique soit précipité exempt de fer et d'alumine, et sous une forme qui rende facile son dosage par l'uranium.

JOULIE a adopté une méthode systématique par laquelle toutes les classes d'engrais sont soumises au même traitement, soit qu'ils renferment du fer ou de l'aluminium, soit qu'ils n'en contiennent pas, ce qui assure l'uniformité dans le titrage, puisque des quantités approximatives de réactifs sont employées dans tous les cas.

Dans le cas de phosphates bruts 5 grammes de matière sont dissous dans l'acide chlorhydrique, additionné au besoin d'acide azotique, la solution filtrée est diluée à un volume déterminé 200 ou 250 c.c.

La quantité à employer au titrage doit être telle qu'elle contienne

(1) *Bulletin de la Société des agriculteurs de France*, 1876. p. 53 et suiv.

20 à 40 milligrammes d'acide phosphorique. On fait d'abord un essai sur 10 c.c. de la solution ; de la quantité de précipité obtenue avec le mélange magnésien l'expert déduit à peu près la quantité d'acide phosphorique et la quantité de liquide qu'il doit prendre pour le dosage régulier.

Citrate ammoniaco-magnésien : Cette solution destinée à la précipitation de l'acide phosphorique s'obtient en dissolvant 400 grammes d'acide citrique dans 200 grammes d'eau chaude, on ajoute 22 grammes de carbonate de magnésie pur, et quand l'effervescence a cessé et que le liquide est devenu limpide, on ajoute au mélange 400 c.c. d'ammoniaque liquide ($D = 0,920$). Puis le tout est dilué au volume de 1 litre. Ce mélange doit être très acide, et on doit l'employer récent et renouvelé chaque mois ou à peu près.

10 c.c. de cette solution suffisent largement à la précipitation de 40 milligrammes d'acide phosphorique ; l'opération se fait avantageusement dans un petit matras, on agite doucement le mélange liquide à froid, on ajoute un large excès d'ammoniaque et on laisse le tout en repos pendant deux heures pour que le dépôt cristallin se sépare. On a reconnu que deux heures suffisaient dans des circonstances variées.

On recueille le précipité sur un petit filtre (on peut se servir de papier très poreux) et on le lave à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau ammoniacale. Puis on dissout le précipité sur le filtre avec 10 c.c. d'acide azotique (1 : 10) ; on lave le matras où la précipitation s'est effectuée pour dissoudre complètement les traces de cristaux qui adhèrent à ses parois ; finalement on lave le filtre à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau bouillante, et l'on reçoit le liquide filtré dans un verre à essai de 150 c.c. de capacité, portant un trait indiquant 75 c.c. Un petit filtre d'un pouce de rayon suffit à cet objet, ce qui permet un lavage complet sans un grand volume de liquide. Quand le précipité est dissous et que le filtre est bien lavé, tout le liquide filtré n'excède pas 30 c.c. ; on ajoute à ce liquide clair, peu à peu, goutte à goutte, de l'ammoniaque liquide diluée jusqu'à ce qu'un trouble persistant apparaisse ; on ajoute 5 c.c. de solution d'acétate sodique, on chauffe le mélange au bain d'eau vers 90 ou 100° C. et on complète le titrage comme à l'ordinaire.

JOULIE préfère titrer sa solution d'uranium avec un poids déterminé de phosphate d'ammoniaque pur. Il dissout 3^{sr},080 de ce sel desséché à 100° C. dans 1 litre d'eau ; cette solution contient 2 grammes d'acide phosphorique et par conséquent 2 c.c. représentent 40 milligrammes.

On obtient une solution approximative d'uranium en dissolvant 40 gr. d'azotate d'uranium dans un litre d'eau, ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il y ait un précipité persistant,

puis de l'acide acétique libre en faible excès, on filtre au bout d'un ou deux jours pour séparer un sel basique ou des traces de phosphate d'uranium qui pourraient s'être déposées.

Titrage de la solution d'uranium. — 20 c.c. de la solution titrée de phosphate d'ammoniaque et 5 c.c. d'acétate sodique sont versés dans un verre à essai de la capacité de 150 c.c. environ et portant un trait indiquant celle de 75 c.c. ; on dilue à 75 c.c. et l'on chauffe à une température voisine de celle de l'ébullition ; puis on verse peu à peu la solution d'uranium dans le mélange jusqu'à ce qu'une prise d'essai donne la coloration avec le cyano-ferrure.

JOULIE fait une correction pour l'excès d'uranium nécessaire à la production de cette couleur ; mais, comme tous les dosages sont supposés effectués dans les mêmes conditions de volumes de liquides et de quantités de réactifs, ce n'est pas là un point de grande importance.

Pratique de l'analyse : La richesse de la solution d'uranium ayant été déterminée par le titrage précédent, que l'on a répété pour avoir cette valeur bien exactement, l'opérateur est à même de titrer un échantillon de phosphate. En résumé, l'opération consiste à obtenir une solution de la matière brute, à la précipiter par la solution citromagnésienne, à prendre une solution du phosphate précipité correspondant à 30 ou 40 milligrammes d'acide phosphorique ou un poids aussi voisin que possible de ceux-là, à ajouter 5 c.c. de solution d'acétate sodique, à diluer à 75 c.c., à chauffer jusqu'à l'ébullition et à déterminer la quantité approximative d'uranium. Puis on fait un second essai dans lequel on ajoute presque toute la quantité d'uranium avant de chauffer, et finalement goutte à goutte jusqu'à ce que l'on ait atteint le point exact. Ainsi, prenant un exemple de JOULIE, supposons que l'on ait pesé 5 grammes de matière, qu'on les ait dissous dans 20 c.c. d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique, et que la solution ait été portée au volume 100 c.c., 20 c.c. de cette solution représentent 1 gramme de matière ; le précipité obtenu comme précédemment exige 16,2 c.c. d'uranium, dont chaque c.c. = $0^{\text{sr}},00476 \text{ P}^{\text{2}}\text{O}^{\text{s}}$, alors $16,2 \times 0^{\text{sr}},00476 = 0^{\text{sr}},077112$ ou 15,42 p. 100 $\text{P}^{\text{2}}\text{O}^{\text{s}}$.

Les quantités sur lesquelles JOULIE opère sont très petites, ce qui peut donner lieu à de grandes erreurs entre les mains d'opérateurs peu soigneux ; néanmoins les expériences que j'ai faites sur des phosphates qui contiennent du fer et de l'alumine comme aussi sur des phosphates calciques purs, m'ont donné des résultats concordants, les précipités étant rigoureusement exempts de fer et d'alumine.

Le principal mérite de ce procédé est dans la méthode de séparation de l'acide phosphorique sous une forme très convenable pour le dosage. Les autres parties de la méthode de JOULIE relatives aux phosphates réduits et assimilables et à leur dosage au moyen d'une solution alcaline de citrate ou d'oxalate d'ammoniaque ont une valeur discutable, aussi ne trouveront-elles point place ici.

Traitement des résidus d'uranium.

Le phosphate d'uranium et le phosphate ammoniaco-uranique que l'on produit dans le dosage volumétrique ou par pesée de l'acide phosphorique doivent être recueillis dans un vase approprié jusqu'à ce que l'on en ait une quantité suffisante pour un traitement. Afin d'assurer la complète précipitation de l'uranium on ajoute toujours un excès de phosphate sodique ou calcique.

On opère comme il suit : on lave le précipité deux ou trois fois à l'eau chaude par décantation pour enlever les sels solubles, puis on introduit le précipité encore humide dans une solution saturée et chaude de carbonate d'ammonium tant qu'il se dissout ; ou mieux on emploie assez de carbonate d'ammoniaque pour dissoudre tout le précipité ; si le mélange contient un peu de fer, ce dernier reste indissous. La solution est filtrée claire, et l'acide phosphorique précipité avec le mélange magnésien (page 281) ; après huit ou dix heures de repos, la solution d'uranium dans le carbonate d'ammonium est filtrée, réduite par évaporation à la moitié de son volume, jusqu'à ce qu'il commence à se déposer un sel basique d'uranium et de carbonate d'ammonium ; on ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique dans le liquide chaud pour chasser tout l'acide carbonique. On verse alors un excès d'ammoniaque exempte de carbonate, qui précipite immédiatement de l'oxyde pur ammoniaco-uranique sous une forme facile à laver sur filtre, puis à dissoudre dans l'acide acétique pour préparer la solution normale ; la perte est d'environ 5 p. 100.

Méthode alcalimétrique de STOLBA.

Ce procédé m'a donné de bons résultats dans l'analyse des superphosphates contenant du fer et de l'alumine, même quand la proportion de ces corps est très considérable, ce qui arrive souvent quand il s'agit de doser P_2O_5 total d'un engrais, et quand une solution chlorhydrique a nécessairement séparé tout le fer et tout l'alumine qui s'y trouvaient.

Procédé analytique : La solution limpide de 1 gramme de superphosphate ou la solution acide des phosphates solubles ou insolubles est mise dans un verre à essai de 150 c.c. de capacité, on y ajoute 30 à 50 c.c. de solution de citrate de magnésie (p. 285) suivant la proportion de P^2O^5 . Le mélange reste franchement acide ; on le neutralise immédiatement avec un grand excès d'ammoniaque concentré, on agite vigoureusement sans rayer les parois du verre. Si l'on renouvelle l'agitation toutes les cinq minutes, il est possible de séparer tout P^2O^5 en une demi-heure, mais il est bon de s'assurer pendant une autre demi-heure que le mélange ne dépose plus ; on reçoit le liquide sur un filtre poreux, on lave le précipité et le filtre avec de l'alcool ou de l'esprit de bois à 50 p. 100 jusqu'à ce que toute l'ammoniaque libre soit déplacée. Le tube agitateur et les parois du verre sont couverts de cristaux, qu'il est inutile de détacher et qu'il faut soigneusement laver avec de l'alcool dilué ; enfin la masse principale du précipité peut être égouttée sur un filtre ; mais avant d'agir ainsi, il faut enlever la liqueur ammoniacale concentrée qui est au-dessous de l'entonnoir afin que de l'ammoniaque volatilisée ne puisse souiller le filtre ou le précipité. En fait, il faut prendre tous les soins possibles pour chasser l'ammoniaque, excepté celle qui est chimiquement combinée avec la magnésie et l'acide phosphorique ; cela fait, on met sous l'entonnoir le verre à essai primitif et l'agitateur, et l'on verse sur le filtre et sur le précipité par petites quantités fréquemment répétées un excès mesuré de $\frac{N}{10}$ acide sulfurique, azotique ou chlorhydrique jusqu'à la dissolution complète du double phosphate. Finalement on lave le tout à l'eau chaude, à plusieurs reprises, afin qu'il ne reste aucune trace de sel dans les plis du filtre, et que l'on obtienne une solution limpide des cristaux de l'agitateur et des parois du verre à essai.

On procède au titrage après le refroidissement du liquide à la température ordinaire, on ajoute une ou deux gouttes de cochenille ou de coralline (§ 13) et l'on titre résiduairement avec $\frac{N}{10}$ ammoniaque ou un autre alcali.

Le volume de $\frac{N}{10}$ acide neutralisé par le double phosphate alcalin, puis $\times 0,00355$ donne le poids de P^2O^5 ; ou par 0,00775 le poids de $3 CaP^2O^8$ dans 1 gramme de prise d'essai.

Ce procédé est d'une extrême délicatesse, il ne peut être mis en pratique que par des expérimentateurs consommés.

SUPERPHOSPHATES.

Il n'existe probablement pas de substance qui donne plus de différences dans les résultats analytiques que celle que l'on désigne sous le nom de superphosphate de chaux. Il est évident que ces divergences sont généralement dues aux nombreuses

méthodes d'extraction de l'acide phosphorique soluble adoptées par les différents analystes.

La matière phosphatique brute consiste généralement en phosphate tricalcique insoluble ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) que l'on traite dans les fabriques par de l'acide sulfurique en vue de produire du phosphate monocalcique soluble ($\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$) et en même temps du sulfate calcique, le tout mélangé à de petites quantités de magnésie, de fer, d'alumine, de matières organiques, etc.

De longues séries d'essais ont démontré que l'acide phosphorique soluble contenu dans ces mélanges est immédiatement soluble dans l'eau froide.

On pourrait compter sur l'uniformité des résultats d'analyses si la méthode d'extraction adoptée par l'Association des chimistes agricoles de Magdebourg était généralement suivie. Elle consiste à peser 20 grammes de l'échantillon, à les placer dans un mortier avec un peu d'eau froide, à les triturer dans un mortier en petits fragments sans pulvériser le résidu, et à ajouter de l'eau par petites quantités de façon à avoir un litre de liquide. On complète alors le volume exact de l'eau, on agite le mélange de temps en temps pendant deux heures, on en filtre un volume convenable sur un filtre sec pour le titrage à l'uranium, ou pour l'analyse par une tout autre méthode.

50 c.c. de cette solution représentent 1 gr. de superphosphate, ce poids suffit ordinairement. S'il s'agissait de produits plus riches, par exemple de guanos dissous ou d'engrais concentrés, on ne pèserait que 10 gr. de produit au lieu de 20 gr., ou bien si l'on avait pris 20 gr. de superphosphate, on n'emploierait que 25 c.c. de liquide pour le titrage au lieu de 50 c.c.

Solution d'uranium. — Pour l'analyse des engrais il est extrêmement avantageux d'avoir cette solution de telle force que chaque c.c. représente 1 p. 100 de phosphate tribasique rendu soluble par un acide quand on prend 1 gramme d'engrais pour l'analyse. La préparation de cette solution a été décrite précédemment (p. 279).

Superphosphates contenant du fer et de l'alumine. — La présence de ces deux corps se reconnaît immédiatement à la demi-transparence gélatineuse du précipité produit dans la solution limpide de l'engrais quand on verse un léger excès d'ammoniaque, puis de l'acide acétique, dans 50 c.c. de la solution d'engrais. S'il n'y a que de faibles traces de phosphate ferrique, ce qui est assez général avec les superphosphates, on peut n'en

pas tenir compte; mais si la quantité est notable, il faut peser le précipité et ne titrer que la solution limpide de phosphate calcique ou bien appliquer la méthode de séparation de JOULIE (p. 284) en ayant soin de débarrasser complètement le précipité de l'acide citrique avant de procéder au titrage. On peut substituer la méthode de STOLBA à celle de l'uranium, surtout s'il y a beaucoup de fer et d'alumine dans le mélange.

Si l'on veut connaître le poids du précipité des phosphates de fer et d'alumine, on ajoute 50 c.c. de la solution acide d'acétate sodique ordinaire à 200 c.c. de la solution d'engrais, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave sur le filtre à trois ou quatre reprises avec de petites quantités d'eau bouillante (il faut éviter de trop grandes quantités d'eau parce que le précipité n'est pas absolument insoluble); puis on le chauffe au rouge et on le pèse; on compte 47 p. 100 d'acide phosphorique dans ce produit.

50 c.c. du liquide filtré provenant du lavage du précipité et représentant 40 c.c. de la solution originale peuvent servir au titrage ordinaire par l'uranium.

ARGENT.

1 c.c. $\frac{N}{10}$ solution de chlorure de sodium = 0^{gr},010 766 d'argent métallique; ou 0^{gr},016 966 d'azotate d'argent.

1. Précipitation par $\frac{N}{10}$ chlorure de sodium.

§ 70. Ce dosage de l'argent est exactement le procédé inverse déjà suivi pour le dosage du chlore (§ 37, 1 et 2); il se résume à verser du chlorure de sodium jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité (§ 50,1); on peut aussi faire usage du chromate potassique comme indicateur (§ 37, 2^b). Dans ce dernier cas il est bon d'ajouter un excès de sel, puis une ou deux gouttes de solution de chromate, et de titrer résiduellement avec la solution $\frac{N}{10}$ argent jus qu'à ce que la coloration rouge se manifeste pour l'excès de chlorure de sodium.

2. Par le sulfocyanate d'ammonium.

Le principe de cette méthode, complètement décrit au § 39, n'a pas besoin d'être rappelé ici. L'auteur de cette méthode (VOLHARD) a démontré par des essais comparatifs qu'elle donne les mêmes résultats que celle de GAY-LUSSAC, toutes deux étant contrôlées par la coupellation, mais il est à l'avantage de la méthode de VOLHARD que la fin de la réaction est beaucoup plus facile

à saisir et qu'elle ne nécessite pas l'agitation fatigante du liquide, comme dans le cas du chlorure. .

3. Dosage de l'argent dans les minerais et dans les alliages, par l'iodure d'amidon (méthode de PISANI et de F. FIELD).

Si l'on ajoute de l'iodure bleu d'amidon à une solution neutre d'azotate d'argent, tant que ce dernier est en excès la coloration bleue disparaît, l'iode se combine avec l'argent ; dès que l'argent est saturé, la coloration bleue devenant permanente indique la fin de l'opération. La réaction est très délicate, et le procédé est plus spécialement applicable à l'analyse des minerais et des alliages contenant du plomb et du cuivre, mais non du mercure, de l'étain, du fer, du manganèse, de l'antimoine, de l'arsenic ou de l'or.

La solution d'iodure d'amidon de PISANI est obtenue en broyant dans un mortier 2 gr. d'iode, 15 gr. d'amidon et 6 ou 8 gouttes d'eau, introduisant le mélange humide dans un matras fermé et le laissant digérer au bain d'eau pendant une heure environ ou jusqu'à ce qu'il ait pris une coloration bleu grisâtre foncé ; on ajoute de l'eau pour dissoudre le produit. On titre cette solution avec 10 c.c. d'une autre solution contenant 1 gramme d'argent par litre, à laquelle on a ajouté une certaine quantité de carbonate calcique ; ce dernier corps sature l'acide en excès et en même temps permet à l'opérateur de saisir plus distinctement la fin de l'opération. La solution d'amidon doit, sous le volume de 50 c.c., exiger 10 c.c. de la solution d'argent (= 0^{sr},01 d'argent.)

F. FIELD (C. N. II, p. 17), qui a trouvé le principe de la méthode en même temps que PISANI, emploie une solution d'iode dans l'iodure de potassium et une solution d'amidon. On peut se servir dans ce but des solutions décimorale et centimorale d'iode décrites au § 33, les résultats étant les mêmes dans les deux cas.

Dans les analyses d'argent contenant du cuivre, la solution doit être considérablement diluée pour affaiblir la coloration du cuivre ; on prend une certaine mesure de la liqueur, on ajoute du carbonate calcique et de l'iodure d'amidon jusqu'à ce que la coloration soit permanente. Il est bon d'opérer sur 60 ou 100 c.c. ne contenant pas plus de 0^{sr},02 d'argent ; quand la quantité d'argent est plus grande il est préférable d'en précipiter la plus grande partie avec $\frac{N}{10}$ chlorure de sodium et de compléter le titrage avec l'iodure d'amidon après la séparation du chlorure

par le filtre. Si la solution azotique d'argent contient du plomb, on ajoute de l'acide sulfurique, on filtre pour séparer le sulfate de plomb, on ajoute du carbonate calcique pour saturer l'excès d'acide, on filtre de nouveau si cela est nécessaire, on ajoute encore du carbonate calcique, puis on titre comme précédemment.

4. Essai de l'argent du commerce (vaisselle, lingot, monnaie, etc.). Méthode de GAY-LUSSAC modifiée par J.-G. MULDER).

Pendant plus de trente ans, on n'a fait subir aucune modification à la méthode de GAY-LUSSAC pour le dosage de l'argent dite méthode par voie humide, substituée au vieux système de la coupellation. Pendant ce temps elle a été considérée comme une des plus exactes méthodes de l'analyse quantitative. Les recherches de MULDER sur les plus minutieux détails du procédé ont démontré qu'il était susceptible d'une plus grande exactitude.

Le principe du procédé a déjà été décrit au chapitre du chlore ; il repose sur l'affinité du chlore et de l'argent, plus grande que celle des autres substances, d'où résulte la formation du chlorure d'argent, composé insoluble dans les acides dilués et qui se sépare facilement du liquide dans lequel il est en suspension.

La méthode originale donnée par GAY-LUSSAC pour le dosage de l'argent et que l'on suit toujours consiste à considérer le poids de l'alliage à examiner comme formé de 1000 parties, et à déterminer combien de ces parties sont d'argent pur. Ce système empirique a été imaginé en vue de satisfaire aux besoins du commerce, et comme il est maintenant répandu partout, il est la meilleure manière de procéder. Si donc on prépare une solution de sel de telle force que 100 c.c. précipitent 1 gr. d'argent, il est clair que chaque c.c. précipitera 1 milligramme ou $\frac{1}{1000}$ du gramme ; et par conséquent dans l'analyse d'un gramme d'alliage d'argent le nombre de $\frac{1}{10}$ de c.c. nécessaires à la précipitation de l'argent exprime en millièmes la quantité d'argent que l'échantillon contient.

Dans la pratique il n'y a pas lieu de suivre exactement cette marche, parce que ni la mesure de la solution titrée ni la fin de l'opération ne pourraient être obtenues d'une façon rigoureuse ; aussi prépare-t-on une solution décime de sel qui représente un dixième de la force de la solution titrée, et telle que 1000 c.c. précipitent exactement 1 gr. d'argent, et par conséquent 1 c.c. = 1 milligramme d'argent.

La prise d'essai de l'alliage d'argent à examiner (et dont la

composition approximative est à peu près connue) contient à peu près 1 gramme d'argent pur ; on le dissout dans l'acide azotique pur à une douce chaleur, et l'on ajoute 100 c.c. de la solution titrée de sel, à l'aide d'une pipette pour précipiter exactement 1 gr. d'argent ; on agite fortement le flacon qui renferme ce mélange, pour que le précipité se rassemble caillibotté et que le liquide qui le surnage soit limpide.

Il s'agit maintenant de déterminer si l'argent est en excès ou si le sel est en excès. Dans ce but on ajoute 1 goutte d'une solution décime de sel, et s'il se produit un précipité, on en verse 1 c.c., et après que le liquide est redevenu clair un autre c.c. et ainsi de suite tant qu'il se produit un précipité. Mais si la goutte de solution salée ne donne pas de précipité, ce qui démontre qu'il y avait moins d'un gramme d'argent, on se sert d'une solution décime d'argent préparée en dissolvant 1 gr. d'argent pur dans l'acide azotique et diluant la solution au volume de 1 litre. Cette solution est employée comme il a été dit précédemment pour la solution de sel, jusqu'à ce qu'elle cesse de produire un précipité ; dans les deux cas on note la quantité de solution décime employée, et les résultats sont exprimés en millièmes par gramme d'alliage.

Tel que ce procédé vient d'être brièvement décrit, il avait été primitivement imaginé par GAY-LUSSAC, et l'on avait admis qu'alors que des équivalents chimiques d'argent et de chlorure de sodium sont mis en contact, tout le métal était précipité de sa solution et qu'il ne restait dans la liqueur que de l'azotate de sodium et de l'acide azotique libre. Les recherches de MULDER ont prouvé que ce n'était pas rigoureusement exact et qu'en mettant en présence les proportions les plus rigoureusement exactes de chlorure de sodium et d'argent, quelques gouttes de solution de sel ou d'argent peuvent produire encore un précipité qui décelé la présence simultanée de l'argent et du chlorure de sodium dans un état d'équilibre qui est détruit par l'addition du sel ou de l'argent. MULDER a pensé que cet effet résulte de la présence de l'azotate sodique, et qu'il varie avec la température et l'état de dilution du liquide.

De là il suit qu'alors qu'une liqueur est exactement précipitée, si on la concentre, et qu'on l'additionne d'une solution diluée de sel jusqu'à ce qu'elle ne donne plus de précipité, le liquide clair peut alors donner un précipité avec la solution diluée d'argent ; et après avoir été additionnée de sel d'argent jusqu'à

cessation de trouble, elle devient de nouveau précipitable par la solution diluée de sel.

Exemple : Supposons que dans une solution donnée d'argent on ait versé la solution décime de sel jusqu'à cessation de précipité et que 1 c.c. (ou 20 gouttes de l'appareil à gouttes de MULDER) de la solution décime d'argent ait été nécessaire à la précipitation de l'excès apparent, on trouve que, cela fait, il faut encore 1 c.c. de solution de sel pour que cette solution ne produise plus de trouble, et cette alternative peut être renouvelée plusieurs fois. Et si au lieu de ce dernier c.c. (= 20 gouttes) de sel, on ajoute la moitié de cette quantité, il faudra 10 gouttes (= $\frac{1}{2}$ c.c.) pour atteindre le point neutre de MULDER; si bien que le liquide étant partagé en ses deux moitiés, chacune de ces moitiés produira la même quantité de précipité. A ce moment la solution renferme du chlorure d'argent en solution dans l'azotate sodique, et l'addition, soit du sel, soit de l'argent, déplace ce chlorure d'argent de sa solution.

Une analyse d'argent peut donc être terminée de trois façons :

- (1) En ajoutant la solution décime de sel jusqu'à ce qu'elle cesse de produire un trouble ;
- (2) En ajoutant un léger excès de sel, puis la solution décime d'argent jusqu'à cessation de précipité ;
- (3) En cherchant le point neutre.

D'après MULDER, ce point neutre est la seule méthode exacte ; elle conserve son exactitude à toutes les températures jusqu'à 56° C. Il est aisé de conclure que la méthode de MULDER exige beaucoup plus de peines et de soins que celle de GAY-LUSSAC ; mais, en compensation, elle conduit à une plus grande exactitude.

En résumé, il me paraît préférable de prendre un poids d'alliage qui renferme un peu plus d'un gramme d'argent et de terminer l'opération par la méthode (1) en versant goutte à goutte la solution décime de sel tant qu'elle produit une trace de précipité, ce qu'il est aisé de saisir avec un peu de pratique.

On peut avoir à constater que la quantité de solution de sel employée excède un peu celle qu'indique le calcul ; et que, par exemple, 100,1 c.c. correspondent à 1 gr. d'argent, l'opérateur calcule que cette quantité de solution salée correspond à 1 gr. d'argent sous la forme d'alliage, et que l'erreur due à la solubilité du chlorure d'argent dans l'azotate sodique est écartée.

Si la solution décime a été versée avec soin et que la température ne dépasse pas 17° C., cette méthode de terminer l'opération est aussi bonne que celle du n° 3, et dégagée des er-

reurs possibles de l'expérimentation mais elle réclame; une grande dépense de temps et de patience; elle oblige à recommencer l'essai deux ou trois fois, et chaque fois en versant les solutions avec les plus grandes précautions, goutte à goutte, puis agitant et attendant que le liquide soit redevenu limpide, pour éviter le danger de ne pas apercevoir le précipité de chlorure d'argent, ce qui vicierait aussitôt les résultats.

La solution décime d'argent, en raison des dispositions précédentes, est rarement employée; si la solution de sel a été versée sans les précautions voulues, ou si la quantité d'alliage qui renferme 1 gr. d'argent pur est trop petite, il vaut mieux ajouter immédiatement 2, 3, 5 c.c. de la solution décime d'argent, suivant les cas, et terminer l'opération avec la solution de sel comme au n° 1, sauf à déduire l'argent ajouté.

Solutions titrées et appareils.

(a) *Solution type de sel*: On prépare du chlorure de sodium pur en traitant une solution concentrée du sel blanc de table de la meilleure qualité par une solution de baryte caustique pour séparer l'acide sulfurique et la magnésie, puis par un petit excès de carbonate sodique pour séparer le baryte et la chaux, on chauffe et on laisse les précipités se déposer, puis on réduit le liquide à un petit volume jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux. Ceux-ci sont recueillis sur un filtre, lavés peu à peu avec de petites quantités d'eau froide, desséchés, séparés du filtre, chauffés au rouge sombre, et après refroidissement conservés pour l'usage dans un flacon bien fermé. De ce sel ainsi préparé, ou du sel de roche pur (Steinsalz, produit que l'on se procure aisément en Allemagne), on pèse 5^{gr},4145 que l'on dissout dans 1 litre d'eau distillée à 16° C. 100 c.c. de cette solution précipitent exactement 1 gramme d'argent. On la conserve dans un flacon bien fermé, et on l'agite au moment de s'en servir.

(b) *Solution décime de sel*: 100 c.c. de la solution précédente sont dilués exactement au volume de 1 litre avec de l'eau distillée à 16° C. Chaque c.c. précipite 0^{gr},01 d'argent.

(c) *Solution décime d'argent*: L'argent métallique pur est avantageusement préparé par un courant galvanique sur le chlorure d'argent. Une méthode aussi sûre que commode consiste à envelopper un morceau de zinc pur sur lequel on a soudé un fil d'argent, d'une vessie ou d'un calicot humide, de façon à séparer de l'argent les parcelles d'impuretés que le zinc renferme. On met le chlorure d'argent dans une capsule de porcelaine, on le couvre d'acide sulfurique et on pose le zinc au milieu; le fil d'argent est recourbé et vient plonger dans le chlorure. Dès que l'acide réagit sur le zinc, la réduction du chlorure commence, elle atteint graduellement toute la masse;

finalemeut on obtient de l'argent bien divisé qu'on lave d'abord avec de l'acide dilué, puis à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne retienne plus ni acide ni sel de zinc.

On mélange le métal encore humide à une petite quantité de carbonate sodique, de salpêtre et de borax, environ $\frac{1}{2}$ du poids de l'argent pour chacun de ces corps, et l'on dessèche le tout bien exactement.

L'argent métallique obtenu comme il vient d'être dit n'est pas absolument exempt de produits organiques et de chlorure indécomposé, aussi faut-il le soumettre à la fusion. MULDER recommande d'en effectuer la fusion dans un creuset de porcelaine renfermé dans un creuset de terre ordinaire; on répand un peu de borax à la surface du sable afin d'en amener la vitrification partielle, afin qu'en coulant l'argent fondu il ne s'y mélange ni impureté ni sable. Quand la quantité de métal est faible, on peut la fondre dans un creuset de porcelaine, au chalumeau à gaz.

Pour obtenir le métal granulé, on le coule dans l'eau froide, ou sur une masse de terre à pipe dans laquelle on a enfoncé, pendant qu'elle était humide, un vase de verre de façon à y creuser un moule profond. Puis le métal est lavé à l'eau bouillante qui enlève les impuretés accidentelles de la surface, puis laminé par un orfèvre, pour le rendre facile à découper et à peser. Le métal granulé est d'un usage également facile sans qu'il soit besoin de le laminer.

On dissout 1 gr. de cet argent dans l'acide azotique pur et on dilue à 1 litre; chaque c.c. contient 0^{sr},001 d'argent. On conserve la solution à l'abri de la lumière.

(d) *Appareil à gouttes pour terminer l'essai.* — MULDER a construit un appareil spécial pour cet objet; il consiste en un vase en forme de poire fixé sur une tige, avec des dispositions spéciales pour empêcher l'écoulement continu du liquide. Le tube d'écoulement a son ouverture réglée de telle sorte que 20 gouttes représentent exactement 1 c.c. Le vase n'est pas gradué. Comme cet instrument ne sert que dans les laboratoires d'essai et non à des usages généraux, il ne sera pas décrit. Une petite burette divisée en $\frac{1}{10}$ c.c. avec un tube à gouttes bien disposé peut d'ailleurs remplir le même but et fait connaître de plus le volume réel du liquide écoulé.

La pipette de 100 c.c. qui sert à verser la solution concentrée de sel est exactement graduée et laisse couler exactement 100 gr. d'eau distillée à 16° C.

Les flacons d'essai, d'environ 200 c.c., ont leurs bouchons bien rodés; ils doivent être fixés dans des tubes d'étain vernis à la laque qui s'élevaient jusqu'au goulot, afin de préserver le

chlorure d'argent de l'action de la lumière ; d'autre part, pendant l'agitation, on jette une pièce d'étoffe noire sur les flacons.

(e) *Titrage de la solution de sel.* — De ce qui a été dit précédemment lors de l'exposé du principe de cette méthode, on a pu conclure qu'il n'était pas possible de compter absolument sur une solution titrée de sel contenant exactement 5^{gr}, 4145 par litre, bien que ce titre soit chimiquement correct. La richesse réelle doit être déterminée expérimentalement. On pèse 1^{gr},002 à 4^{gr},004 d'argent pur sur une balance d'essai, on introduit ce métal dans un flacon à essai avec environ 5 gr. d'acide azotique pur ($D = 1,2$) et l'on chauffe doucement soit au bain d'eau, soit au bain de sable, jusqu'à ce que la dissolution soit complète. On chasse alors les vapeurs nitreuses du flacon et on le laisse refroidir jusqu'à 16° C.

La pipette de 100 c.c. solidement fixée sur un support est alors soigneusement remplie avec la solution de sel, puis vidée dans le flacon d'essai contenu dans sa boîte ; le bouchon mouillé est ajusté, on couvre le tout d'une étoffe noire ou de velours noir, on agite jusqu'à ce que le chlorure soit grumeleux et que le liquide devienne clair. Alors on soulève un peu le bouchon, pour faire écouler le liquide adhérent au bouchon et au goulot ; on replace le bouchon, on agite, et toutes les parcelles de précipité viennent se réunir au fond du flacon tandis qu'un liquide clair le surnage. Cela fait, on porte le flacon sous la burette à solution décime de sel et l'on fait couler 1/2 c.c. ; on agite le mélange, on attend que le liquide s'éclaircisse, puis on verse encore 1/2 c.c., on soulève en partie le flacon hors de sa boîte pour voir si le précipité est considérable ; finalement, on ne fait tomber que deux ou trois gouttes de la solution à la fois jusqu'à ce qu'une goutte ne produise plus d'opacité nouvelle. Supposons, par exemple, qu'en titrant la solution de sel, on ait trouvé que 1^{gr},003 exigent 100 c.c. de solution concentrée de sel et 4 c.c. de solution décime, soit en tout 100,4 c.c. de solution concentrée, alors on a
1,003 argent : 100,4 sel :: 1,000 : x d'où $x = 100,0999$.

Le résultat est donc à $\frac{1}{10000}$ près de 100,1, ce qui satisfait au but, et la solution peut être mise en service. L'opérateur sait que 100,1 c.c. de solution concentrée de sel précipitent exactement 1 gr. d'argent à la température 16° C, et calcule en conséquence les résultats analytiques des alliages.

Dans un essai de monnaie et de vaisselle au titre anglais, par exemple, 11,1 d'argent et 0,9 de cuivre, le poids d'alliage qui

correspond à 1 gr. d'argent est 1^{er},081, par conséquent pour analyser cet alliage on en prend 1^{er},085.

Quand on ignore la quantité approximative d'argent, on fait un essai préliminaire, en dissolvant 1/2 ou 1 gr. d'alliage dans l'acide azotique et l'on fait la précipitation très soigneusement avec la solution concentrée de sel avec une burette à dixièmes de c.c. Supposons, par exemple, que 1 gr. d'alliage exige 45 c.c. de solution de sel.

100,1 sel : 1,000 argent :: 45 : x d'où $x = 0,4495$

et $0,4495 : 1 :: 1,003 : x = 2,531$.

On prendra donc 2^{er},231 de cet alliage pour faire l'essai.

Quand les alliages d'argent renferment du soufre ou de l'or, avec de petites quantités d'étain, de plomb ou d'antimoine, on les traite d'abord avec une petite quantité d'acide azotique tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, puis on fait bouillir avec l'acide sulfurique concentré pour rendre l'or compacte, on laisse refroidir, on dilue avec de l'eau, et l'on titre comme précédemment.

SUCRES.

§ 71. On appelle sucres certaines substances jouissant de propriétés différentes, d'une composition moléculaire un peu différente, et variant aussi dans leurs effets sur divers réactifs.

Les méthodes générales de dosage des divers sucres sont : la méthode optique par le polariscope ou le saccharimètre, le dosage par pesée avec une solution de cuivre, le dosage volumétrique par les solutions de cuivre ou de mercure. Les deux dernières méthodes sont fondées sur le pouvoir réducteur que possèdent quelques sucres sur les oxydes de cuivre et de mercure.

L'étude de la nature des variétés de sucres et de leurs effets sur certains réactifs est d'un grand intérêt et d'une grande importance ; elle a donné lieu à de très nombreuses recherches, dans lesquelles il faut comprendre les produits de transformation de l'amidon, du malt, etc. (1).

Ce n'est point ici le lieu de discuter les changements très

(1) RUMPF et HEINTZERLING. *Z. a C.*, IX, p. 358.

O'SULLIVAN, *J. C. S.*, 1872, p. 579, etc.

MÆRKER, *Landw. Versuchs-Stat.*, XXII, p. 69.

MUSCULUS et GRUBER, *Bull. Soc. chim.*, XXX, p. 54.

HUFNER, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], V, p. 372.

BROWN et HERON, *J. C. S.*, 1879, p. 536.

SOXHLET, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXI, p. 227.

complexes qui se passent dans les sucs végétaux, ou dans les matières amylacées, relativement aux sucres qu'ils renferment ou auxquels ils peuvent donner naissance ; ce sujet est trop compliqué. Ceux qui s'intéressent à l'étude de ces matières pourront consulter avec un grand profit les magnifiques mémoires de O'SULLIVAN, BROWN et HÉRON, que l'on peut citer comme des modèles dans cette branche spéciale de la chimie organique. Les variétés de sucre d'une importance générale sont :

(1) Ceux qui possèdent la composition générale du sucre de raisin ou de la glycose, $C^6 H^{12} O^6$, tel est le sucre contenu dans le jus des raisins, des pommes et d'autres fruits mûrs et celui de l'urine dans le *diabetes mellitus* (diabète).

(2) Le sucre de canne ordinaire, $C^{12} H^{22} O^{11}$, que l'on trouve dans le suc de la canne, de la betterave, de l'érable, le sucre de malt, etc.

Les sucres de ce dernier groupe, comme aussi le sucre de lait, peuvent subir un profond changement dans leurs caractères si on les fait bouillir pendant un court espace de temps avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique affaibli.

Ces sucres intervertis ne sont pas identiques au sucre de raisin ; ils exercent chacun une action spéciale sur les solutions de cuivre ou de mercure qui servent à leur dosage. Le sucre de canne pur n'exerce pas d'action réductrice sur les solutions métalliques.

La méthode volumétrique de dosage de la glycose par la solution de cuivre de FEHLING a pendant longtemps été discutée au point de vue de son exactitude ; mais les grandes et nombreuses recherches de SOXHLET ont nettement démontré que l'on ne peut obtenir de résultats concordants qu'autant que l'on opère sur des liquides également dilués. La haute situation de ce chimiste et les soins qu'il a apportés à ses méthodes de recherches ne peuvent laisser aucun doute sur l'exactitude générale de ses conclusions. Son affirmation un peu trop loin poussée, que le dosage pondéral de la glycose par la liqueur de Fehling est impossible, a été, il est vrai, énergiquement repoussée par BROWN et par HÉRON, conduits par de nombreux essais à des conclusions toutes contraires. Il est probable que de part et d'autre chacun d'eux ait raison à son propre point de vue, et que BROWN et HÉRON obtiennent des résultats concordants quand ils opèrent exactement de la même manière ; tandis que SOXHLET est également dans le vrai en disant que le do-

sage pondéral, tel qu'on le pratique dans des conditions variées, conduit à de notables erreurs.

La solution de sucre. — Dans tous les procédés de dosage cette solution ne doit contenir que $\frac{1}{2}$ à 1 p. 100 de sucre ; si un premier essai fait reconnaître une quantité de sucre plus forte, on dilue la liqueur avec une solution déterminée d'eau distillée.

Si la solution sucrée est de couleur foncée, ou si elle renferme des matières extractives qui puissent faire obstacle à la fin de l'opération, il convient alors d'en faire bouillir un volume déterminé, d'y ajouter quelques gouttes de lait de chaux, de laisser le précipité se déposer, de filtrer sur du noir animal et de diluer le liquide et les eaux de lavage à un volume défini. Dans quelques cas on a recours à l'acétate basique de plomb pour décolorer les liqueurs très colorées ou chargées d'impuretés.

Des solutions épaisses et mucilagineuses, comme aussi des liqueurs qui renferment une forte proportion de matières albumineuses ou extractives, il est préférable d'extraire le sucre avec le dialyseur de GRAHAM.

Ces méthodes sont directement applicables aux urines diabétiques récentes (*V. Analyse de l'urine*), au moût de brasserie, et aux liquides des distilleries. La dextrine n'a pas d'influence, à moins que l'ébullition du liquide pendant le titrage ne soit longtemps continuée.

Les jus de canne, de betterave, d'érable, ou les sucres tout préparés qui en proviennent sont intervertis quand on chauffe 30 ou 40 c.c. de solution clarifiée au bain d'eau avec 30 ou 40 gouttes d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique dilué (1 : 5), pendant 20 minutes, en ayant soin de remplacer de temps en temps l'eau évaporée afin d'éviter la carbonisation du sucre. Puis on neutralise l'acide avec du carbonate calcique, et l'on dilue le liquide avec 15 ou 20 fois son volume d'eau avant de procéder au titrage.

L'amidon et la dextrine et les substances qui en renferment ont besoin d'être longtemps chauffées avec l'acide pour que leur conversion soit complète. Pour transformer 1 gr. d'amidon, il faut le diviser bien exactement dans 30 gr. d'eau, chauffer doucement jusqu'à ce que le mélange soit épaissi, ajouter 30 gouttes d'acide dilué, faire bouillir dans un petit matras placé obliquement sur un bain de sable, maintenir l'ébullition pendant 8 ou 10 heures, en remplaçant l'eau évaporée au fur et à mesure :

enfin la solution est neutralisée et diluée comme la précédente.

100 parties du sucre de raisin ainsi obtenu représentent 90 parties de dextrine. Quand la dextrine est mélangée au sucre de raisin, il faut éviter de faire bouillir trop longuement le mélange avec la solution alcaline cuivrique, car il est reconnu que la dextrine précipite alors un peu de cuivre. (RUMPF et HEINZERLING, *Z. a. C.* IX, p. 358).

On convertit plus rapidement l'amidon en sucre et à une température plus basse, en substituant la diastase à l'acide sulfurique. Une infusion de malt est ce qui convient le mieux, à la condition de ne pas élever la température au delà de 71° C. La digestion dure de 15 minutes à quelques heures. L'iode sert à reconnaître l'amidon qui n'a pas été transformé. Si la digestion dure au delà d'une demi-heure, on fait digérer seule une égale quantité de malt, à la même température et pendant le même temps, puis on en dose le sucre; on en déduit un égal poids de la quantité totale trouvée dans le mélange. O' SULLIVAN (*J.C.S.* 1872, p. 579) a démontré que la diastase donne de la maltose qui ne réduit l'oxyde de cuivre que dans la proportion des $\frac{3}{5}$ du même poids de dextrose ou du véritable sucre de raisin, le reste étant probablement de la dextrine à différents états; BROWN et HÉRON, ont clairement démontré que jamais le traitement de l'amidon par l'extrait de malt ne donne de dextrose; il ne se forme que de la maltose. L'acide sulfurique et les autres acides produisent une complète inversion.

Le sucre de lait ($C^{12}H^{22}O^{11}$) peut être aussi interverti par une courte ébullition avec l'acide sulfurique dilué, avant d'être dosé.

Préparation des solutions titrées.

Solution titrée de cuivre de Fehling. — On pulvérise des cristaux de sulfate de cuivre pur et on les presse entre des feuilles de papier à filtrer pour les dépouiller de toute humidité; on en pèse 69^{gr},28 que l'on dissout dans de l'eau additionnée d'environ 1 c.c. d'acide sulfurique pur, et l'on dilue au volume de 1 litre.

Solution de tartrate alcalin. — On dissout 350 gr. de sel de la Rochelle (tartrate sodico-potassique) dans 700 c.c. environ d'eau, on filtre si la liqueur n'est pas limpide, puis on ajoute une solution de 100 gr. de soude caustique fondue dans 200 c.c. d'eau. On élève le volume à 1 litre.

Mélangées en quantités égales, ces deux solutions donnent

la solution de FEHLING, laquelle contient $0^{\text{sr}},03464$ de sulfate de cuivre par chaque c.c. et que l'on a jusqu'ici considérée comme représentant $0^{\text{sr}},005$ de sucre de raisin pur anhydre, dans l'idée que 10 équivalents de cuivre sont réduits de l'état d'oxyde cuivrique à celui d'oxyde cuivreux par 1 équivalent de sucre de raisin. Mais SOXHLET, qui a préparé péniblement des sucres purs des divers types et qui les a employés à la vérification des conclusions jusqu'à ce jour acceptées de FEHLING, NEUBAUER et d'autres, a démontré que la quantité d'oxyde réduit dépend de diverses conditions (dilution, durée de l'expérimentation, etc.) dont on n'avait pas tenu compte jusqu'ici ; les résultats de ces essais seront donnés plus loin. Le principe de la méthode de Fehling est fondé sur ce fait qu'une solution de cuivre préparée comme il a été dit précédemment résiste à une ébullition soutenue sans subir de modification ; si l'on y introduit la plus minime quantité de sucre de raisin à la température de l'ébullition, il se produit immédiatement un précipité d'oxyde cuivreux, la quantité d'oxyde réduit étant strictement proportionnelle à ce qui a été dit plus haut.

Solution titrée mercurique de Knapp. — 10 gr. de cyanure de mercure sont dissous dans 600 c.c. d'eau ; on ajoute à la liqueur 100 c.c. de solution de soude caustique ($D = 1,445$) et l'on dilue le liquide à 1 litre.

Si cette solution est conservée dans de bonnes conditions, elle conserve sa force pendant une longue durée, sans subir de changement.

Solution d'iodure mercurique de Sachsse. — On dissout dans l'eau 18 gr. d'iodure mercurique pur et sec et 23^{sr} d'iodure de potassium, on ajoute à la liqueur 80 gr. de potasse caustique, et l'on dilue le liquide à 1 litre.

Ces solutions sont très voisines mais non identiques quant à leur richesse en mercure. Celle de KNAPP contient $7^{\text{sr}},9365$ de mercure par litre, et celle de SACHSSE $7^{\text{sr}},9235$. 100 c.c. de la première = 100, 1 c.c. de la dernière.

Indicateur pour la solution mercurielle. — Pour la solution de FEHLING, la disparition de la coloration bleue est un indicateur suffisant ; mais avec le mercure la fin de l'opération a besoin d'être marquée par un indicateur externe. La substance qui convient le mieux est une solution concentrée de chlorure stanneux dans la potasse caustique que l'on fait réagir sur une plaque de porcelaine. Un excès de mercure produit une coloration brune.

Pratique de l'analyse avec les solutions mercurielles : 40 c.c. de l'une des solutions mercurielles sont mis dans une capsule ou dans un matras et chauffés jusqu'à l'ébullition. On fait écouler la solution sucrée à $\frac{1}{2}$ p. 100 jusqu'à ce que tout le mercure soit précipité; la théorie indique (pour les deux liquides mercuriques) que 40 c.c. sont réduits par 0^{sr},1 de dextrose.

Les résultats des essais de SOXHLET ont démontré que cette méthode de dosage est entièrement fautive; pourtant il n'en faut pas conclure que ces solutions mercurielles soient sans valeur. On a même reconnu qu'en se servant de la liqueur de FEHLING comme terme de comparaison, il est jusqu'à un certain point possible de dire quelle est la nature des sucres qui entrent dans un mélange, en se fondant sur le principe de l'analyse indirecte.

Pratique de l'analyse avec la solution de Fehling. — La méthode a été pratiquée jusqu'à ce jour ainsi qu'il suit :

5 c.c. de chacune des solutions de cuivre et de tartrate alcalin sont mesurés et versés dans une capsule de porcelaine, on y ajoute 40 c.c. d'eau, et l'on chauffe doucement la capsule au bain de sable ou sur une petite flamme. Il ne se produit aucun changement de coloration dans l'espace d'une minute ou à peu près. On fait couler la solution de sucre à $\frac{1}{2}$ ou 1 p. 100 de la burette (décrite p. 13) par petite quantité chaque fois; on fait bouillir après chaque addition, jusqu'à ce que la coloration bleue de la solution de cuivre disparaisse, ce que l'on reconnaît aisément en inclinant légèrement la capsule, ce qui permet de distinguer nettement la coloration du liquide clair surnageant sur les parois blanches de la capsule. Quelques opérateurs remplacent la capsule par un matras de verre mince.

Il est presque impossible de saisir le point exact du titrage à un premier essai, mais on trouve dans ce premier essai un excellent guide pour arriver par un second essai à un dosage rapide et exact, parce qu'alors le sucre peut être ajouté avec beaucoup plus de rapidité et de sûreté, et que la solution de cuivre reste exposée à l'air pendant un moindre temps, ce qui n'est pas sans importance, puisqu'une ébullition prolongée n'est pas sans exercer une notable influence sur l'exactitude des résultats.

Le point exact de la réduction étant obtenu, il est admis que le volume de la solution sucrée représente 0^{sr},05 de sucre de raisin ou dextrose, ou que 1 équiv. de dextrose (= 180) réduit exactement 10 équiv. d'oxyde cuivrique (= 397).

Les résultats des expériences de SOXHLET, effectuées avec des échantillons de sucre soigneusement préparés, ne concordent point avec les données précédentes, il a déduit de ses essais que l'exactitude des résultats dépend du degré de concentration des solutions, de la durée de l'expérience et de la nature du sucre.

Les critiques expérimentales de SOXHLET (1) sont à la fois gravimétriques et volumétriques ; on peut les résumer comme il suit :

Le pouvoir réducteur d'un sucre a été volumétriquement déterminé de la façon suivante : des quantités variées de solution de cuivre ont été chauffées dans une capsule, après qu'on les eut diluées avec un égal volume d'une solution de tartrate alcalin. Puis on a ajouté 50 c.c. ou 100 c.c. d'une solution de sucre à 1 ou 1/2 p. 100, et l'on a fait bouillir le tout pendant 2, 4 ou 6 minutes suivant la variété de sucre. A ce moment on a jeté sur un filtre le contenu de la capsule, on a acidulé le liquide filtré avec de l'acide acétique et l'on a immédiatement versé du cyano-ferrure de potassium pour s'assurer de la présence du cuivre. Ce procédé était répété jusqu'à ce que deux quantités de solution de cuivre, différant l'une de l'autre de 1/10 c.c. donnassent un liquide filtré, l'une, contenant du cuivre, l'autre exempte de cuivre. La moyenne de ces deux nombres indiquait le résultat.

La méthode pondérale de dosage du cuivre réduit par l'action du sucre sur la liqueur de FEHLING ou sur celle de LOWE (hydrate d'oxyde cuivrique en solution alcaline dans la glycérine) consiste à faire bouillir une quantité mesurée d'une solution de sucre avec un excès de liqueur de FEHLING ou de LOWE, à filtrer en s'aidant d'une aspiration modérée dans un tube garni d'asbeste, à laver le précipité à l'eau chaude, puis à l'alcool absolu, enfin à l'éther. Puis on fait traverser le tube chauffé par un courant d'hydrogène ; l'oxyde cuivreux est réduit à l'état métallique en 2 ou 3 minutes, on le pèse. Voici les principaux résultats.

Dextrose. — 0^{gr},5 dans une solution à 1 p. 100 réduit 103,2 c.c. de liqueur de FEHLING non diluée, ou 101,1 c.c. de liqueur de FEHLING diluée de quatre fois son volume d'eau.

(1) En résumé in : *Pharmaceutical journal*, fév. 1881, p. 720. (C. H. HUTCHINSON.)

Rapports de réduction 1 : 10,12 — 1 : 9,7.

Dans le cas de la dextrose et du sucre interverti, la dilution de la solution diminue le pouvoir réducteur, tandis que la concentration de la solution de cuivre l'augmente.

Sucre de lait. — 0^{sr},5 dans une solution à 1 p. 100 réduit 74 c.c. de liqueur de FEHLING.

Rapport de réduction 1 : 7,4.

La dilution n'a pas un effet notable sur le pouvoir réducteur. Un excès de cuivre l'accroît, mais bien moins qu'avec la dextrose ou le sucre interverti.

Galactose. — 0^{sr},5 en solution à 1 p. 100 réduit 98 c.c. de liqueur de FEHLING non diluée, ou 94 c.c. de la même liqueur diluée avec quatre fois son volume d'eau.

Rapports de réduction 1 : 9,8 — 1 : 9,4.

La dilution diminue le pouvoir réducteur au même degré que pour la dextrose et le sucre interverti. Un excès de cuivre accroît son pouvoir réducteur, mais un peu moins que pour la dextrose et le sucre interverti.

Lévulose (calculée d'après les résultats fournis par la dextrose et le sucre interverti). — 0^{sr},5 en solution à 1 p. 100 réduit 97,2 c.c. de liqueur de FEHLING non diluée, ou 93 c.c. de la même liqueur étendue de quatre fois son volume d'eau.

Rapports de réduction 1 : 9,72 — 1 : 9,3.

La dilution et un excès de cuivre exercent les mêmes effets que sur la dextrose et le sucre interverti. Le pouvoir de la lévulose est probablement le même que celui de la galactose.

Sucre de lait interverti (obtenu en chauffant le sucre de lait ordinaire avec les acides). — Pouvoir réducteur égal à celui du sucre interverti.

Maltose. — 0^{sr},5 dans une solution à 1 p. 100 réduit 64,2 c.c. de liqueur de FEHLING non diluée, ou 67,5 c.c. de la même liqueur étendue de quatre fois son volume d'eau.

Rapports de réduction 1 : 6,09 — 1 : 6,41.

La dilution accroît le pouvoir réducteur. Un excès de cuivre n'a pas d'effet avec la liqueur de FEHLING non diluée, mais une dilution considérable accroît à un faible degré le pouvoir réducteur.

A l'exception du dosage du sucre dans les urines des diabétiques (dans lesquelles, en raison de la formation constante de l'ammoniaque, un peu d'oxyde cuivreux se dissout et traverse le filtre, ce qui oblige à prendre pour terme de l'opération la décoloration du liquide), la disposition suivante est adoptée pour le dosage

des diverses variétés de sucre. La richesse approximative de la solution sucrée est d'abord déterminée comme à l'ordinaire par la décoloration de 23 c.c. de la liqueur bleue de FEHLING. Puis on dilue la solution sucrée pour qu'elle ne contienne plus que 1 p. 100 de sucre, et l'on procède au dosage comme précédemment, en opérant sur 50 c.c. de liqueur de FEHLING non diluée.

Quand les liquides sont très colorés, les indications du cyanoferrure de potassium sont difficiles à reconnaître, et la réaction avec l'hydrogène sulfuré conduit encore à de plus mauvais résultats. Dans ce cas il faut adopter l'artifice suivant : on fait bouillir le liquide filtré avec quelques gouttes de solution de sucre dans un verre à essai ; on laisse reposer, on filtre ; en essuyant le fond et les parois du verre avec un morceau de papier à filtrer blanc, il se colore en rouge s'il y avait du cuivre en solution.

Les observations de SOXILET relatives à ces expériences sont ainsi groupées.

(1) Le pouvoir réducteur du sucre interverti relatif à la solution alcaline de cuivre est très notablement influencé par l'état de concentration des solutions : il faut une moindre quantité de sucre pour décomposer la liqueur de FEHLING non diluée qu'alors qu'elle est étendue de 1, 2, 3 ou 4 fois son volume d'eau. On obtient les mêmes résultats en opérant à froid ou à l'ébullition.

(2) Si le sucre interverti agit sur une plus grande quantité de solution de cuivre qu'elle n'en peut réduire, son pouvoir réducteur peut être augmenté ; cet accroissement du pouvoir réducteur varie avec la quantité de cuivre en excès et la concentration du liquide cuivrique ; dans les expériences qui précèdent, les équivalents ont varié de 1 : 9,7 à 1 : 12,6, ces nombres ne devant pas être pris comme des moyennes des variations.

(3) Dans un dosage volumétrique du sucre interverti par la liqueur de Fehling, la quantité de cuivre réduit par chacune des additions successives de la solution de sucre va en décroissant ; les résultats obtenus sont donc tout à fait empiriques et ne méritent de confiance que dans un cercle limité de conditions.

(4) Il n'est donc point exact de dire que 1 éq. de sucre interverti réduit 10 équivalents d'oxyde cuivrique, car l'hypothèse que 0^{gr},5 de sucre interverti réduit 100 c.c. de liqueur de FEHLING est incorrecte ; la quantité réelle de liqueur de FEHLING est abaissée à 97 c.c. quand on opère sur 1 volume de solution alcaline cuivrique, 4 volumes d'eau, et une solution de sucre à 1/2 ou 1 p. 100 ; par conséquent les résultats sont abaissés de 3 p. 100. Si l'on remplit

exactement les conditions précédentes, les résultats, bien que non rigoureusement corrects, le sont relativement; il n'en est pas de même des résultats obtenus par pesées, puisque l'influence de la concentration et de l'excès de cuivre n'a pas été préalablement déterminée.

L'action du sucre sur les solutions alcalines mercuriques a été expérimentée avec la solution de KNAPP (solution alcaline de cyanure mercurique) et avec la solution de SACHSSE (solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium).

Avec la liqueur de KNAPP on a des résultats différents si le sucre est ajouté graduellement ou tout d'une fois; il faut une plus grande quantité de sucre si la solution est graduellement versée; avec la solution de SACHSSE, c'est le cas contraire.

Pour obtenir des résultats comparables, il faut verser le sucre d'un seul coup, faire bouillir la liqueur pendant deux ou trois minutes, et rechercher le mercure dans le liquide, en se servant toujours du même indicateur. Pour le réactif KNAPP il faut employer toujours 0,200 à 0,202 de sucre de raisin, la solution alcaline d'étain servant toujours d'indicateur. Il est remarquable que bien que ces deux solutions mercuriques renferment presque exactement la même quantité de mercure, elles sont, sous le même volume, réduites par des quantités différentes de sucre. Ce résultat paraît surtout devoir être attribué aux quantités différentes d'alcali que ces deux liquides renferment.

Les quantités de solution de mercure réduites par 1 gr. de sucre en solution à 1 p. 100 sont :

Sucre de raisin.....	497,5	c.c. (KNAPP)	302,5	(SACHSSE)
Sucre interverti.....	502,5		376,0	
Lévulose.....	508,5		449	
Sucre de lait.....	322,5		214,5	
Galactose.....	413,0		226,0	
Sucre de lait interverti....	448,0		258,0	
Maltose.....	317,5		197,5	

Les divers sucres ont un pouvoir réducteur différent pour chaque solution mercurique, et il n'y a pas de rapport défini entre les quantités des solutions KNAPP et SACHSSE nécessaires à leur réduction; la quantité de liqueur de SACHSSE qui correspond à 100 c.c. de liqueur de KNAPP varie de 54,7 c.c. dans le cas de la galactose à 74,8 c.c. dans le cas du sucre interverti.

Prenant le nombre 100 comme exprimant le pouvoir réducteur du sucre de raisin, nous aurons pour le pouvoir réducteur des autres sucres :

	FEHLING (non diluée)	KNAPP	SACHSSE
Sucre de raisin.....	100	100	100
Sucre interverti.....	96,2	99,0	124,5
Lévilose calculée.....	92,4	102,2	148,6
Sucre de lait.....	70,3	64,9	70,9
Galactose.....	93,3	83,0	74,8
Sucre de lait interverti..	96,2	90,0	85,5
Maltose.....	61,0	63,0	65,0

Ces deux méthodes de dosages avec des solutions mercurielles sont sans avantage au point de vue de l'exactitude ou de la commodité sur la méthode de Fehling ; cette dernière mérite la préférence en raison de la grande certitude que l'on a de la fin de la réduction.

Les méthodes au mercure ont toutes les deux une grande importance pour vérifier l'identité d'un sucre, et pour doser deux sucres en présence l'un de l'autre, ainsi que SACHSSE l'a proposé. Par exemple, dans le dosage du sucre de raisin et du sucre interverti en présence l'un de l'autre, on a alors les deux équations :

$$ax + by = F, \quad cx + dy = S.$$

Où :

a	=	le nombre de 1 c.c. de FEHLING, réduits par 1 gr. de sucre de raisin.
b	=	» » » » » sucre interverti.
c	=	» » SACHSSE » » sucre de raisin.
d	=	» » » » » sucre interverti.
F	=	» » FEHLING, employés pour 1 vol. de sol. de sucre.
S	=	» » SACHSSE » » »
x	=	La quantité de sucre de raisin en grammes, dans un vol. de la solution.
y	=	» » sucre interverti » » »

Il est bon de faire remarquer que la méthode précédente, comme toutes les autres méthodes indirectes, a besoin de perfectionnements ; mais la combinaison d'une méthode au sel de mercure et d'une méthode au sel de cuivre pour déterminer un sucre dont la nature n'est pas exactement connue donne des résultats bien plus avantageux que la voie jusqu'ici suivie, qui avait conduit à conclure qu'une solution qui réduisait 10 c.c. de liqueur de FEHLING contenait 0^{gr},05 de sucre (*J. C. S. Abstracts*, 1880, p. 758).

Méthode de Fehling modifiée par Pavy.

Cette méthode consiste dans l'addition de l'ammoniaque à la liqueur de FEHLING, afin d'empêcher la précipitation de l'oxyde cuivreux, la fin de l'opération étant indiquée par la disparition de la couleur bleue dans un liquide parfaitement limpide (*C. N.*, XXXIX, p. 77).

La solution primitivement recommandée par PAVY comme étant d'une valeur équivalente à la liqueur ordinaire de FEHLING est obtenue en prenant 120 c.c. de la liqueur de FEHLING, 300 c.c. d'ammoniaque ($D = 0,88$) et diluant au volume de 1 litre. 10 c.c. = 1 c.c. FEHLING; le rapport de la réduction est 1 : à 6 au lieu de 1 à 5, comme on l'avait jusqu'ici accepté pour la liqueur de FEHLING.

Les expériences de HEINER (*C. N.*, XXXIX, p. 197) et YOSHIDA (*C. N.*, XLIII, p. 29), comme aussi les miennes, montrent que le rapport de réduction est notablement modifié par la quantité d'alcali caustique contenue dans la solution, par la force de l'ammoniaque; par conséquent le résultat n'est valable qu'autant que le titrage a été fait dans des conditions semblables à celles dans lesquelles on pratique l'analyse.

Les variations que l'on constate dans l'analyse des sucres autres que la dextrose semblent encore plus considérables qu'en se servant du procédé ordinaire de FEHLING.

Pour éviter le désagrément de remplir le laboratoire de vapeurs ammoniacales concentrées, il faut opérer le titrage dans un petit matras à travers le bouchon duquel on fait passer l'extrémité étirée de la burette. Un petit tube d'échappement traverse le même bouchon, et vient plonger dans de l'eau ou un acide faible, afin de condenser l'ammoniaque.

Cette méthode trouve surtout son application au dosage de l'urine des diabétiques, et dans ce cas la solution doit contenir 120 c.c. de liqueur de FEHLING, 120 gr. d'hydrate de soude, 300 c.c. d'ammoniaque ($D = 0,88$), le tout dilué à 1 litre; dans ces conditions la liqueur concorde avec la liqueur de FEHLING diluée de dix fois son volume d'eau.

SOUFRE

$$S = 32.$$

Dosage dans les pyrites, les minerais, les résidus, etc.

1. Méthode alcalimétrique (PELOUZE).

§ 72. Ce procédé destiné surtout au dosage du soufre dans les pyrites de fer et de cuivre a été considéré jusqu'ici comme assez exact; mais l'expérience a démontré qu'il n'est applicable qu'à des essais techniques approximatifs.

Le principe de ce procédé est fondé sur ce fait que du soufre chauffé avec un mélange de carbonate sodique et de chlorate potassique est entièrement oxydé à l'état d'acide sulfurique,

lequel déplace son équivalent d'acide carbonique de la soude, pour former du sulfate neutre de sodium. Si donc on a pesé exactement une quantité de matière pour la fondre avec un poids déterminé de carbonate sodique en excès, si l'on titre avec l'acide normal le produit qui en résulte, on détermine ainsi la quantité de carbonate inaltéré, et l'on calcule la proportion du soufre par la différence entre le volume de l'acide normal nécessaire à la saturation de la quantité primitive de carbonate alcalin et celle qui reste après l'action de la chaleur rouge.

Afin d'éviter les calculs, on prend 1 gr. de pyrite finement porphyrisée, et 5^{sr},03 de carbonate sodique pur à chaque essai ; et comme 5^{sr},03 de carbonate sodique correspondent à 100 c. c. d'acide sulfurique normal (= 4 gr. SO³) il suffit de soustraire de 100 le nombre de c.c. exigés après l'ignition, et de multiplier le reste par le facteur 0,016 (1 c.c. d'acide normal = 0^{sr},016 de S) pour avoir le poids du soufre contenu dans 1 gr. de pyrite, et en déplaçant la virgule de deux rangs vers la droite pour obtenir le pourcentage de la substance.

Exemple : Quelques cubes de pyrites de fer sont broyés et une partie de la poussière est réduite en poudre très fine dans un mortier d'acier dur.

1 gramme de cette poudre a été *intimement* mélangé à 5^{sr},3 de carbonate sodique pur, et avec environ 7 grammes de chlorate de potasse et 7 grammes de chlorure de sodium décrépité, tous les deux pulvérisés. Le chlorure de sodium a pour effet de modérer la réaction. On introduit le tout dans un creuset de platine, que l'on chauffe graduellement au rouge sombre pendant dix minutes ; puis on laisse refroidir le creuset et on ajoute de l'eau distillée. On décante la liqueur avec une pipette et on vide son contenu sur un filtre mouillé, on répète cette opération 5 ou 6 fois, puis on vide le contenu du creuset dans un verre à essai où on le fait bouillir avec une grande quantité d'eau, le tout est jeté sur le filtre ; on continue les lavages à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'on ait dissous toute la partie soluble ; cela fait, on colore la liqueur avec du tournesol et l'on titre. 67 c.c. d'acide normal ont été nécessaires à la neutralisation, lesquels déduits de 100 laissent 33 c.c. ; ce nombre \times 0,016 donne 0^{sr},528 ou 52,8 p. 100 de soufre. Le sulfure pur FeS² contient 53,3 p. 100.

Si l'on n'a pas de carbonate sodique pur sous la main, on peut se servir de celui du commerce, mais il faut préalablement déterminer la quantité d'acide normal nécessaire à sa saturation. On peut remplacer le creuset de platine par une cuillère ou poche de fer.

Si l'on a à examiner par cette méthode des pyrites grillées, il est inutile d'ajouter du sel et l'on prendra, pour la combustion, des poids égaux de carbonate sodique, de chlorate potassique et de substance à analyser.

KOLB (*Journal de pharmacie et de chimie* [4], X, p. 401) a beaucoup étudié expérimentalement le procédé de Pelouze et trouvé diverses sources d'erreur : la formation de sulfate ferrique, une perte de chlore, de chlorure de soufre, etc. Le procédé qu'il recommande et auquel on ne saurait faire les mêmes objections qu'à celui de PELOUZE consiste à mélanger du carbonate sodique et de l'oxyde cuivrique avec le minerai finement pulvérisé et à chauffer le mélange dans un vase de fer, de cuivre ou de platine au rouge sombre pendant environ quinze minutes ; tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique et se combine paisiblement à la soude ; le carbonate sodique non transformé est dosé comme à l'ordinaire. Cette méthode semble tout particulièrement applicable aux pyrites grillées ; les détails opératoires sont les suivants :

On pèse 5 à 10 gr. de minerai (3 gr. si le minerai contient plus de 10 p. 100 de soufre, et 10 gr. s'il en contient moins) ; on le mélange intimement avec 5 gr. de carbonate sodique et environ 50 gr. d'oxyde cuivrique sec ; on met le tout dans un creuset ; on chauffe sur une petite flamme de gaz en agitant fréquemment pendant 12 ou 15 minutes, sans dépasser la chaleur rouge ; puis on laisse refroidir le creuset, on en traite le contenu avec de l'eau chaude, on filtre et l'on titre comme à l'ordinaire le liquide filtré et les eaux de lavage.

2. Par oxydation et titrage subséquent avec le chlorure de baryum.

Le dosage du sulfure de baryum, tout particulièrement dans le cas des pyrites de fer, a été l'objet d'expériences nombreuses de PRESENIUS, LUNGE, TESCHEMACHER, SMITH, HOLLAND, etc., lesquelles ont démontré qu'en raison de la grande tendance du sulfate de baryum à être souillé de matières étrangères quand il se dépose d'un mélange de solutions et de la solubilité variable de ce précipité dans les liqueurs acides, la méthode pondérale conduit à des résultats discordants et que deux opérateurs n'arrivent pas à donner exactement la quantité réelle de soufre d'un échantillon donné de pyrites.

Les expériences de TESCHEMACHER et de SMITH (*C. N.*, XXIV,

p. 61-66) ont tout particulièrement prouvé que la composition du précipité varie avec la nature et la quantité des autres substances présentes, et que la solubilité du précipité dans l'acide chlorhydrique est beaucoup plus grande que l'on ne pense habituellement. De plus, la méthode de purification des sulfates par fusion, ou le traitement avec les réactifs, est le pire de tous les procédés. Les dosages de soufre par le baryum, que j'ai pratiqués depuis plusieurs années pour l'essai du gaz et le dosage des minerais employés à la fabrication de l'acide sulfurique, m'ont conduit à adopter les idées des expérimentateurs : « c'est que le dosage du soufre et de l'acide sulfurique par la pesée du sulfate de baryum ne peut être exact qu'accidentellement quand les impuretés qui adhèrent au précipité compensent exactement la quantité de sulfate de baryum restée en dissolution ».

FRESENIUS (*Z. a. C.*, XVI, p. 339; XIX, p. 53) et LUNGE (*Z. a. C.*, XIX, p. 419) ont démontré tous deux qu'en prenant certaines précautions, on peut doser exactement le soufre des pyrites par pesée, ou à moins de 0,3 p. 100, nombre que l'on peut prendre comme inférieur aux limites des erreurs expérimentales.

Le dernier procédé de FRESENIUS par fusion sèche est une méthode rarement utilisable par les fabricants d'acide sulfurique, ainsi que LUNGE en a fait la remarque, puisque le soufre total, par exemple celui qui est combiné au plomb, au calcium ou au baryum, est compté comme s'il était en combinaison avec le fer ; tandis que si l'on traite les pyrites par les acides par la voie humide, une partie de ces matières sans valeur reste indissoute. C'est le cas des expériences directes ; aussi LUNGE se fait-il le défenseur énergique de la décomposition du minerai par l'eau régale, à moins que l'on n'ait besoin d'une analyse scientifique complète. Ces deux auteurs sont d'accord sur ce point qu'il faut absolument éviter la présence de l'acide azotique et opérer avec un grand excès d'acide chlorhydrique.

Les expériences de LUNGE semblent indiquer que TESCHEMACHER et SMITH ont fondé leurs méthodes de dosage volumétrique sur des données exactes, particulièrement en se servant de solution de baryum titrée avec un poids exact de sulfate ferreux. La présence constante d'une forte proportion de fer dans le minerai de soufre donne à ce procédé de titrage de la solution de baryum une valeur qui le rend réellement applicable.

Les conditions sur lesquelles insistent TESCHEMACHER et SMITH sont les suivantes : 1° Employer une solution de chlorure de

baryum titrée par pesée; 2° oxyder complètement le soufre, puis chasser tout l'acide azotique; 3° éviter un grand excès d'acide chlorhydrique; 4° ne faire usage que de quantités modérées de solutions.

Une prise d'essai de pyrite trop considérable en vue d'éviter une trop grande multiplication des erreurs d'analyses se transmet au pourcentage.

Dans les exemples suivants on a fait usage des pesées en grains, mais l'opérateur peut prendre les poids correspondants en grammes. En se servant d'une solution titrée par pesée de chlorure de baryum, on y trouve ce seul avantage qu'elle est indépendante de la température. En opérant à la température ordinaire avec des instruments gradués d'exactitude connue, et correspondant exactement l'un à l'autre, on ne laisse pas une grande place à l'erreur.

(a) *Solution titrée de chlorure de baryum.* — Le sulfate de fer paraît être le meilleur agent pour fixer la force de la solution de chlorure de baryum; on l'emploie en cristaux d'un vert clair que l'on réduit en fragments de la grosseur d'un grain de chènevis débarrassés de la poussière par un tamisage, qu'on lave à plusieurs reprises avec de petites quantités d'esprit de vin (ou d'alcool méthylique), que l'on dessèche finalement à l'air sur du papier à filtrer et que l'on conserve en flacons bien fermés. 108,6 grains de ce sel correspondent à 12,5 grains de soufre (= 91,02 grains de sulfate de baryum); ce sel offre cet avantage que l'on opère dans l'analyse réelle des pyrites sur la même sorte de solution.

Pour la commodité du calcul la solution de baryum est composée de telle façon qu'un poids exact de 1000 grains représentent 25 grains de soufre. Les pyrites ordinaires d'Espagne ou de Norvège contiennent en moyenne 47 à 50 p. 100 de soufre; d'où, si l'on prend 25 grains pour une analyse, il faudra 470 et 500 grains de la solution titrée pour précipiter tout l'acide sulfurique produit par l'oxydation du minerai. On prépare la solution de chlorure de baryum en dissolvant ce sel pur et cristallisé dans l'eau distillée, additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique en vue de prévenir la formation du carbonate de baryum, lequel se dépose quelquefois à la longue d'une solution neutre.

(b) *Solution titrée d'acide sulfurique.* — Cette solution correspond volume à volume à la solution de chlorure de baryum.

Pour déterminer le pouvoir réel de la solution barytique, on en prend 1000 grains, on les chauffe à une température voisine de l'ébullition, et on y ajoute un léger excès d'une solution bouillante d'acide sulfurique dilué. On recueille sur un filtre le précipité de sulfate de baryum; après l'avoir chauffé au rouge, il ne doit plus fournir de trace de chlore quand on le traite par l'eau. Il ne faut pas opérer d'une façon inverse, sans quoi le précipité serait impur. L'essai final est fait dans de meilleures conditions quand on se sert de sulfate ferreux, 108,6 grains (= 12,3 grains S) sont dissous dans environ 1000 grains (= 100 dm.) d'eau légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe à une température voisine de l'ébullition; on ajoute 490 ou 495 grains de solution barytique également chaude; on agite bien, et finalement on fait bouillir vivement dans une capsule de platine ou de porcelaine. On filtre alors une partie du mélange et l'on ajoute goutte à goutte la solution titrée de baryte que l'on réduit à la liqueur en essai, et l'on répète l'ébullition après chaque essai jusqu'à ce que l'on obtienne un liquide qui, après un repos suffisant, donne également un nuage aussi bien avec la solution de baryum qu'avec celle d'acide sulfurique.

En raison de la peine et du temps que réclame la détermination de la valeur exacte d'une solution titrée de baryum, il est bon d'en préparer une certaine quantité à la fois, de la conserver dans un lieu froid, dans des flacons de petites dimensions bien fermés.

Pratique de l'analyse avec les pyrites : L'échantillon soigneusement choisi, pulvérisé, est exactement mélangé, puis une partie de la matière pulvérisée est réduite en poudre impalpable dans un mortier d'agate. On dessèche 200 grains de celle-ci à 100° C., et l'on en pèse environ 30 grains que l'on introduit dans un matras d'environ 20 onces de capacité. Puis on oxyde cette poudre avec un poids de 300 grains d'eau régale à laquelle on ajoute 200 grains d'acide chlorhydrique. Quand la réaction vive a cessé, on évapore le tout à siccité, ce qui exige quelques soins et beaucoup de surveillance. Puis on ajoute encore 100 grains d'acide chlorhydrique pour redissoudre le contenu du matras. Si, après l'action dissolvante de HCl, l'œil perçoit encore quelques traces de soufre, il faut rejeter l'essai, et le recommencer sur 25 grains de minerai plus finement pulvérisé.

On tare un petit matras pouvant contenir 1000 grains de solution titrée, avec un tube à gouttes, et l'on verse dans une capsule de porcelaine une quantité de la solution telle que la pratique indique qu'elle

soit équivalente à la richesse de la pyrite en soufre. On chauffe la capsule à une température voisine de l'ébullition et l'on y verse la prise d'essai de solution de pyrite. Alors on verse le tout du matras dans la capsule et l'on rince le matras avec une petite quantité d'eau. On fait bouillir le liquide rapidement, et ayant sous la main un petit filtre mouillé, on y verse un peu du mélange dissous, et à une partie du liquide filtré on ajoute à peu près 3 ou 4 grains de solution titrée de solution de baryum que l'on reçoit dans un tube à essai. S'il se produit encore un précipité, on reverse la solution dans la capsule avec le reste du liquide filtré, et l'on ajoute beaucoup plus de solution de baryum que l'on ne juge nécessaire. On fait encore bouillir, on filtre sur le même filtre, et l'on essaye comme précédemment ; on répète l'opération jusqu'à ce que la solution de baryum ne donne plus de précipité ; à ce moment, on prend le poids de la solution employée et on le note. Il arrive fréquemment que, l'opération étant terminée, le baryum et l'acide sulfurique dilué produisent un nuage dans le liquide filtré après quelques minutes ; c'est l'indice que l'opération a été pratiquée avec succès.

Le filtre de BEALE et le miroir pour reconnaître la fin de l'opération sont employés ici avec un grand avantage (§ 73,3).

On considère cette méthode comme conduisant au dosage du soufre des pyrites avec une approximation d'au moins 1/10 p. 100 ; elle est d'une pratique plus simple et plus rapide que l'ancienne méthode pondérale ; j'en ai obtenu de très bons résultats, mais non aussi satisfaisants que ceux qui précèdent : mes différences ne dépassent guère 0,5 p. 100.

3. Dosage du soufre dans le gaz d'éclairage.

Le procédé le plus commode et le plus exact pour ce dosage est celui de WILDENSTEIN (§ 75,2). Le liquide produit par la combustion du gaz mesuré dans l'appareil de LETHEBY ou de VERNON HARCOURT est mélangé et porté à un volume déterminé ; on en verse une quantité représentant un nombre connu de pieds cubiques de gaz dans une capsule de verre, de porcelaine ou de platine ; on acidule avec un peu d'acide chlorhydrique ; on porte à l'ébullition et l'on ajoute un excès mesuré de solution titrée de chlorure de baryum, puis on neutralise l'excès d'acide peu à peu avec de l'ammoniaque exempte de carbonate, et l'on dose l'excès de baryum avec la solution titrée de chromate potassique comme il est dit § 73,2.

D'habitude on compte en grains de soufre par 100 pieds cubes de gaz. On obtient immédiatement ce résultat en se servant de solutions semi-normales de chlorure de baryum et de chro-

mate potassique d'après le système métrique, et multipliant le nombre de c.c. de solution barytique par le facteur 0,1234, qui donne immédiatement la quantité de soufre en grains anglais.

4. Dosage des sulfures alcalins à l'aide d'une solution titrée de zinc.

Cette méthode est la contre-partie du § 78,3; elle trouve son application spéciale dans le dosage technique des sulfures alcalins, dans les solutions alcalines impures, les liqueurs mères, etc.

Si la solution de zinc est obtenue en dissolvant 3^{gr},253 de zinc métallique dans l'acide chlorhydrique, sursaturant avec de l'ammoniaque, et diluant au volume de 1 litre, chaque c.c. correspondra à

0^{gr},0016 de soufre;

0^{gr},0039 de sulfure sodique;

0^{gr},00531 de sulfure potassique;

0^{gr},0034 de sulfure d'ammonium.

La solution est versée à l'aide d'une burette jusqu'à ce qu'une goutte mise au contact d'une solution de plomb sur un papier à filtrer ne donne plus de tache noire sur ses bords.

5. Acide sulfureux et sulfites.

On titre très aisément les solutions d'acide sulfureux par l'iode, comme il a été dit au § 35, mais il est nécessaire de rappeler que pour assurer la réaction telle que BUNSEN l'a définie, la solution ne doit pas contenir plus de 0,05 p. 100 d'acide sulfureux. MONR a d'ailleurs trouvé que l'obstacle dû à la concentration du liquide peut être évité en se servant de bicarbonate d'ammonium; de potassium ou de sodium (§ 35, note), car ces sels n'ont pas d'action sur l'iode.

$$1 \text{ c.c. } \frac{N}{10} \text{ iode} = 0^{\text{gr}},0032 \text{ SO}_2.$$

6. Dosage indirect des hyposulfites et des sulfites.

Pour l'analyse des mélanges d'hyposulfites et de sulfites, comme ceux que l'on rencontre dans les fabriques de soude brute et de soude caustique, comme produits intermédiaires et définitifs, GROSSMAN a employé avec un grand avantage la méthode suivante (*C. N.*, XXXVI, p. 224).

(a) *En l'absence des sulfates.* — On acidule avec de l'acide acétique une partie de la solution et on la titre avec de l'iode comme à l'ordinaire, tandis que l'on en oxyde une autre partie soit avec du chlore soit avec du brome, et l'on dose la quantité

de sulfate sodique ainsi produit. Les résultats ainsi obtenus servent au calcul de la quantité d'hyposulfite et de sulfite.

Appelons x^1 = le nombre de grammes d'iode correspondant à $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ p. 100.

y^1 =	»	»	»	»	Na^2SO^3	»
A =	»	»	employés par unité dans le titrage.			
B =	»	»	Na^2SO^4 par unité après la complète oxydation.			

$$\text{Alors } x^1 + y^1 = A.$$

$$\frac{2 \text{Na}^2\text{SO}^4}{3 \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3} \cdot \frac{\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3}{\text{I}} \cdot x^1 + \frac{\text{Na}^2\text{SO}^4}{\text{Na}^2\text{SO}^3} \cdot \frac{\text{Na}^2\text{SO}^3}{2 \text{I}} \cdot y^1 = B.$$

qui donne
$$x^1 = \frac{2 \text{I}}{3 \text{Na}^2\text{SO}^4} \cdot B - 1/3 A,$$

et
$$y^1 = \frac{1}{3} A - \frac{2 \text{I}}{3 \text{Na}^2\text{SO}^4} \cdot B.$$

Le résultat en grammes de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ est obtenu en multipliant x^1 par $\frac{\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3}{\text{I}}$, d'où $x = \frac{2 \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3}{3 \text{Na}^2\text{SO}^4} \cdot B - \frac{\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3}{3 \text{I}} \cdot A = 0,741784 B - 0,414698 A.$

Le résultat en grammes de Na^2SO^3 est obtenu aussi en multipliant y^1 par $\frac{\text{Na}^2\text{SO}^3}{2 \text{I}}$, d'où $y = \frac{2 \text{Na}^2\text{SO}^3}{3 \text{I}} \cdot A - \frac{\text{Na}^2\text{SO}^3}{3 \text{Na}^2\text{SO}^4} \cdot B = 0,661417 A - 0,293775 B.$

(b) *En présence des sulfates.* — La quantité de sulfate est déterminée en précipitant avec le chlorure de baryum la solution acidulée par l'acide chlorhydrique, après concentration dans une atmosphère d'acide carbonique, et le Na^2SO^3 ainsi trouvé est déduit du Na^2SO^4 total par oxydation = B.

Avant d'appliquer cette méthode, on sépare les sulfures par le carbonate de cadmium.

ACIDE SULFURIQUE ET SULFATES

Acide sulfurique monohydraté.

$$\text{H}^2\text{SO}^4 = 98.$$

Anhydride sulfurique.

$$\text{SO}^3 = 80.$$

1. Méthode de Mohr.

§ 73. Le procédé indirect imaginé par C. MOHR (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, XC, p. 165) est fondé sur la méthode déjà décrite pour l'analyse des terres alcalines, c'est-à-dire que

l'on ajoute à ce composé un volume déterminé d'une solution de baryte plus que suffisante pour précipiter tout l'acide sulfurique. On convertit l'excès de baryte en carbonate, que l'on titre avec l'acide normal et l'alcali normal, comme il est dit au § 17.

Il est mieux d'employer la solution normale de chlorure de baryum comme agent de précipitation ; on obtient cette solution en dissolvant 121^{gr},77 de chlorure de baryum pur dans 1 litre ; cette solution sert également au dosage de l'acide sulfurique par la méthode directe.

Voici la manière d'opérer.

Si la substance contient une grande proportion d'acide libre, on l'additionne de bicarbonate sodique presque jusqu'à la saturation ; si elle est alcaline, on l'acidifie légèrement avec de l'acide chlorhydrique ; on ajoute un nombre rond de c.c. de solution de baryte et l'on fait digérer le tout dans un lieu chaud pendant quelques minutes ; l'excès de baryte est précipité par un léger excès d'un mélange d'ammoniaque caustique et carbonatée ; afin d'éviter un grand excès de liquide ammoniacal on met un fragment de papier de tournesol dans le liquide. On recueille alors sur le filtre le précipité de sulfate et de carbonate, on le lave à l'eau bouillante, et on le titre comme au § 17.

La différence entre le nombre de c.c. de solution de baryte ajouté et celui de l'acide normal requis pour le carbonate donne la mesure de l'acide sulfurique présent ; chaque c.c. de solution de baryte correspond à 0^{gr},040 SO³.

Exemple : 2 grammes d'azotate de baryum pur et sec et 1 gramme de sulfate potassique pur ont été dissous, mélangés et précipités à chaud avec de l'ammoniaque caustique et carbonatée ; le précipité bien lavé a donné 1,002 de sulfate potassique au lieu de 1 gramme.

Pour des usages techniques ce procédé peut être considérablement abrégé en le modifiant comme il suit, ce qui évite le lavage du précipité.

La solution qui contient les sulfates ou l'acide sulfurique est d'abord rendue neutre ; on l'additionne d'un excès de solution normale de chlorure de baryum, puis de carbonate sodique normal en excès par rapport à l'excès de chlorure de baryum, et on note le volume des deux solutions ; on dilue le volume du liquide à 200 ou 300 c.c. dans un matras, et on titre avec l'acide normal une portion aliquote de la liqueur filtrée. La dif-

férence entre le chlorure de baryum et le carbonate sodique donne l'acide sulfurique.

La solution ne doit évidemment pas contenir de substance précipitable par le carbonate sodique autre que la baryte (ou bien elle doit être préalablement séparée); elle ne doit pas non plus contenir de substances précipitables par la baryte comme l'acide phosphorique, l'acide oxalique, etc.

D'autres procédés alcalimétriques applicables aux usages techniques ont été publiés par BOHLIG (§ 29) et par GROSSMANN (§ 16,7).

2. Titrage par le chlorure de baryum et le chromate potassique (WILDENSTEIN).

La solution chaude qui renferme l'acide sulfurique à doser doit être neutre; si elle est acide, on la neutralise avec de l'ammoniaque caustique exempte de carbonate, et on l'additionne d'un léger excès d'une solution de chlorure de baryum, puis on y verse peu à peu une solution de chromate potassique d'une force déterminée pour précipiter l'excès de baryum. Tant qu'il y a du baryum en excès, le liquide surnageant est incolore; quand le baryum est entièrement précipité, le liquide devient jaune, en raison de la présence d'un chromate libre; il suffit de quelques gouttes de solution de chromate pour produire une coloration distincte.

WILDENSTEIN se sert d'une solution barytique dont 1 c. c. = 0^{sr},015 de SO³ et d'une solution de chromate potassique dont 1 c. c. = 0^{sr},10 de SO³. Je préfère me servir de solutions semi-normales; 1 c. c. de chacune d'elles correspond à 0^{sr},020 de SO³. Si la solution de chromate a une valeur égale à celle du chlorure de baryum, l'opérateur n'a qu'à déduire les deux résultats de l'analyse pour obtenir la quantité de solution barytique réellement nécessaire à la précipitation de tout l'anhydride sulfurique.

Pratique de l'analyse: La substance ou la solution qui contient l'acide sulfurique est introduite dans un petit matras à large ouverture, diluée à 50 c. c. environ, acidifiée s'il en est besoin avec de l'acide chlorhydrique, chauffée à l'ébullition, et précipitée avec un léger excès de chlorure de baryum en se servant d'une burette. Comme le précipité se sépare rapidement d'une solution bouillante, il est aisé d'éviter un grand excès de chlorure de baryum, lequel ferait obstacle à la rapide séparation du précipité. Puis on neutralise peu à peu le liquide avec de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique (pour être

certain de cette absence de carbonate, on ajoute à l'ammoniaque une ou deux gouttes d'une solution de chlorure ou d'acétate de calcium).

On replace le matras sur la lampe, on fait bouillir son contenu, et l'on verse la solution de chromate par $\frac{1}{2}$ c.c. en enlevant le matras de la lampe après chaque addition pour que le dépôt s'effectue, jusqu'à ce que le liquide qui surnage ait pris une couleur jaune : on déduit alors la quantité de chromate de la solution de baryum, et le reste sert à calculer SO^3 .

Ou bien l'on dilue à 100 ou 150 c.c. le mélange avec excès de baryum, on laisse déposer entièrement le précipité, on prend 25 ou 50 c.c. de liquide clair, on le porte à l'ébullition, on neutralise et l'on précipite à l'état de chromate de baryum, le liquide qui surnage ce précipité étant légèrement coloré en jaune ; si ce caractère n'est pas net après un premier essai, on recommence l'analyse. Ce procédé m'a donné de très satisfaisants résultats comparativement à la méthode du baryum par pesée ; il est particulièrement applicable au dosage du soufre dans le gaz brûlé dans l'appareil de ЛЕТНЕВЪ, dont le détail est exposé à la page 315.

La présence des sels alcalins et terreux n'a pas d'importance ; — le zinc et le cadmium n'ont pas d'influence ; — le nickel, le cobalt, le cuivre, donnent des solutions ammoniacales qui masquent la coloration jaune du chromate ; mais cet obstacle est surmonté par l'emploi d'un indicateur externe pour l'excès du chromate. Cet indicateur est une solution ammoniacale de plomb, obtenue en mélangeant ensemble, au moment du besoin, un volume d'ammoniaque pure et quatre volumes d'acétate de plomb (1 : 20) ; le liquide a un aspect opalin. Pour faire usage de cet indicateur, on en étale une goutte sur une plaque blanche de porcelaine, et l'on y ajoute une ou deux gouttes du liquide en titrage ; si la coloration jaune orangée de chromate de plomb se manifeste, c'est parce qu'il y a un excès de chromate, que l'on fait disparaître en versant peu à peu une plus grande quantité de baryum jusqu'à ce que l'équilibre soit produit.

PRECHT (*Z. a. C.*, 1879, p. 521) a modifié ce procédé ; il précipite SO^3 avec un excès de chlorure de baryum, il enlève l'excès de chlorure de baryum par un excès de chromate potassique, et il dose l'excès de ce dernier avec une solution faible de sulfate ferreux ; la fin de l'opération étant appréciée en mettant le liquide sur une plaque blanche avec du cyano-ferride de potassium.

Je ne vois aucun avantage dans cette modification et dans

beaucoup de cas elle est impraticable, en présence surtout des substances qui réagissent sur les sels ferreux.

3. Précipitation directe avec le chlorure de baryum normal.

On obtient de très bons résultats de cette méthode quand elle est appliquée avec soin. On acidule la substance avec de l'acide chlorhydrique; on fait bouillir, et on laisse peu à peu couler la solution de baryum de la burette jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité.

Pour connaître la fin de l'opération, on filtre une partie du liquide et on essaye avec une goutte de solution de baryum. Le filtre de BEALE (fig. 38) est d'un grand secours dans cette circonstance. On fixe un morceau de papier de Suède à l'extrémité inférieure du tube, puis on applique un morceau de mousseline qui le consolide; enfin on plonge le tube d'un demi-pouce dans le liquide, celui-ci s'élève parfaitement limpide dans le tube. On verse une petite quantité de ce liquide clair dans un tube à essai, puis, à l'aide d'une burette, on ajoute une goutte de solution barytique; s'il se produit un trouble, on vide le contenu du tube dans la masse, on lave le tube, et l'on ajoute une plus grande quantité de solution barytique jusqu'à ce que la précipitation de l'acide sulfurique soit complète. Il est prudent de se servir de la solution décimale quand on touche à la fin de l'opération.



Fig. 38.

Au lieu du tube à essai pour reconnaître le baryum ou l'acide sulfurique en excès, on emploie une plaque de verre noir sur laquelle on fait tomber une goutte de la solution limpide, que l'on essaye avec une goutte de chlorure de baryum ou de sulfate sodique, — on tient préférablement ces deux liquides d'essai dans deux petites bouteilles à bouchons allongés. Une disposition encore meilleure est celle imaginée par HADDOCK (*C. N.*, XXXIX, p. 156): on fait tomber les liquides sur un petit miroir; la plus faible réaction devient perceptible bien que le liquide soit très coloré.

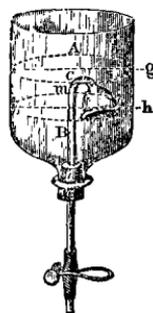


Fig. 39.

WILDENSTEIN a imaginé une autre méthode pour la précipitation directe par le baryum, surtout utilisable quand on pratique une longue série de dosages. L'appareil fig. 39 A est une bouteille de 900 à 1000 c.c. de capacité dont on a séparé le fond; elle est

de verre bien recuit pour que l'on puisse la chauffer; B est un entonnoir recourbé, ainsi que l'indique la figure, ce filtre-siphon se remplit quand on ouvre la pince à robinet placée au-dessous du bouchon. L'ouverture de l'entonnoir est d'abord recouverte extérieurement d'une fine étoffe de coton, puis de deux épaisseurs de papier de Suède, enfin d'une seconde étoffe de coton, le tout solidement maintenu avec du fil ciré.

Dans la précipitation de SO^3 par le chlorure de baryum on arrive à un moment semblable à celui qui a déjà été indiqué comme point neutre dans l'essai de l'argent, c'est celui où une même solution donne un trouble après une ou deux minutes par l'acide sulfurique ou par le sel de baryum. Aussi, la solution de chlorure de baryum ne doit pas être comptée exactement en raison de la quantité de BaCl^2 , mais par ses effets réels; ce qui revient à dire que l'opération est terminée quand après deux minutes d'attente l'addition d'une ou de deux gouttes de solution de baryum ne produit plus de trouble.

Pratique de l'analyse : La solution qui contient SO^3 étant prête, et préférablement en solution dans l'acide chlorhydrique, on remplit le vase A d'eau distillée chaude et l'on ouvre la pince-robinet suffisamment pour remplir le filtre jusqu'à la courbure C; on ouvre ensuite le robinet et on le ferme aussitôt que l'eau s'écoule par le tube sans le remplir entièrement; on fait alors écouler l'eau du vase A et l'on y verse environ 400 c.c. d'eau distillée bouillante en même temps que la solution d' SO^3 , et s'il en est besoin, avec une petite quantité d'acide chlorhydrique et l'on fait couler le chlorure de baryum par quantité modérée à l'aide d'une burette. Après que le mélange a été rendu homogène, on attend pendant quelques minutes, et l'on soutire une petite quantité du liquide dans un petit verre à essai, et on la reverse de nouveau dans le vase A; on en fait écouler une petite quantité dans un tube à essai et l'on y verse deux gouttes de chlorure de baryum. Tant qu'il se produit un précipité, on reverse le liquide dans le vase A, et l'on ajoute encore du chlorure de baryum jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de trouble distinct; les dernières gouttes ajoutées pour produire cet effet sont déduites dans le calcul final. Si l'on avait ajouté une quantité appréciable de chlorure de baryum en excès, on rectifierait l'analyse avec une solution d' SO^3 correspondante par sa richesse à la solution de baryum.

On peut construire un appareil encore plus simple et plus commode que le précédent en employant comme vase bouilleur et précipitant un verre à essai ordinaire placé sur une toile

métallique ou sur une plaque chaude. On opère la filtration avec un entonnoir fixé comme le précédent, avec un tube d'environ deux pouces, sur lequel on fixe solidement environ 4 ou 5 pouces d'un tube élastique qui se termine par un tube de verre court terminé inférieurement par un petit orifice semblable à celui d'une pipette. Une petite pince-robinet est placée en travers sur le tube élastique juste au-dessus de l'extrémité terminée en pipette, de telle sorte que s'il est maintenu au-dessus du bord du verre à essai et que l'entonnoir plonge dans le liquide, l'appareil fonctionne comme un siphon. On peut le remplir aisément d'eau chaude par une douce aspiration, puis le transporter dans le liquide en titrage. Par cemoien on peut se servir, pour l'analyse, de liquides plus concentrés et en petite quantité, et conséquemment obtenir une plus grande netteté dans la réaction.

HYDROGÈNE SULFURÉ.



1 c.c. $\frac{\text{N}}{10}$ solution arsénieuse = 0^{sr},00255 H²S.

1. Par l'acide arsénieux (МОНН).

§ 74. Ce procédé résiduaire est loin d'être préférable au titrage direct de l'hydrogène sulfuré par l'iode, tel que Dupasquier l'a imaginé. Il est fondé sur ce principe que lorsqu'on met en contact l'hydrogène sulfuré avec un excès d'une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, il se forme du sulfure d'arsenic; 1 éq. d'acide arsénieux et 3 éq. d'hydrogène sulfuré produisent 1 éq. de sulfure d'arsenic et 3 éq. d'eau.



On détermine l'excès d'acide arsénieux employé par $\frac{\text{N}}{10}$ iode et l'amidon, comme au § 34. Pour apprécier la force d'une solution d'hydrogène sulfuré, on procède comme il suit :

On mesure une quantité déterminée de la solution $\frac{\text{N}}{10}$ d'acide arsénieux, soit 10 c.c. que l'on verse dans un matras de 300 c.c. et l'on ajoute 20 c.c. de solution d'hydrogène sulfuré; on mélange bien, et l'on ajoute assez d'acide chlorhydrique pour avoir une réaction franchement acide; il en résulte un précipité de sulfure d'arsenic, et le liquide devient incolore. On dilue le tout à 300 c.c.; on filtre dans un filtre sec et l'on reçoit le liquide filtré dans un vase sec, on prend 100 c.c. du liquide filtré que l'on neutralise avec du bicarbonate sodique et que l'on titre

avec $\frac{x}{10}$ iode et l'amidon, comme au § 34 ; la quantité d'acide arsénieux ainsi trouvée est déduite des 10 c.c. mesurés primitivement et le reste est multiplié par le facteur voulu pour l'hydrogène sulfuré.

On dose très exactement l'hydrogène sulfuré du gaz d'éclairage en faisant passer ce gaz dans une solution d'acide arsénieux, ou mieux encore en le recevant dans une solution diluée d'alcali caustique, puis ajoutant la solution arsénieuse et titrant comme précédemment. L'appareil de MOHR a les dispositions suivantes : — Le gaz qui provient d'un brûleur ordinaire est amené par un tube vulcanisé dans deux petits flacons laveurs contenant la solution alcaline ; du second de ces flacons le gaz passe dans un grand flacon de WOLFF rempli d'eau. Ce flacon a deux cols et un robinet à sa partie inférieure. Dans un de ces cols est engagé un bouchon qui donne passage au tube qui amène le gaz ; dans l'autre col se trouve fixé un entonnoir muni d'un tube qui descend jusqu'au fond du flacon. Quand le gaz commence à arriver dans le flacon, on ouvre le bouchon de façon à faire écouler l'eau assez rapidement ; si la pression du gaz est forte, le tube de l'entonnoir fonctionne comme une soupape de sûreté et l'eau s'élève dans l'entonnoir. Quand il est arrivé assez de gaz dans le flacon, soit 6 ou 8 pintes, on mesure l'eau qui s'est écoulée par le robinet soit en pouces cubiques, soit en litres, afin de connaître la quantité de gaz déplacée. Pour assurer une exacte mesure, tout l'appareil doit être étanche.

Les flacons sont séparés l'un de l'autre ; on met 5 c.c. de solution arsénieuse dans le second et on l'acidifie légèrement avec de l'acide chlorhydrique. S'il se dépose quelques traces de précipité, on le recueille pour le titrer avec le contenu du premier flacon dans lequel on a introduit 10 c.c. de solution d'acide arsénieux et que l'on a acidulée comme il a été déjà dit ; enfin les deux liquides réunis sont dilués à un volume déterminé, filtrés, on en prend une quantité mesurée pour en opérer le titrage d'après les indications précédentes.

2. Par le permanganate (MOHR).

Si l'on ajoute une solution d'hydrogène sulfuré à une solution diluée de sulfate ferrique, le sel ferrique passe à l'état de sel ferreux, et du soufre devenu libre se dépose. On peut exactement apprécier la quantité de sel ferreux devenue libre en se

servant du permanganate sans avoir besoin de séparer le soufre. Le sulfate ferrique, exempt de composés ferreux, en solution acide, est dans un flacon muni d'un bouchon, on y ajoute à l'aide d'une pipette la solution d'hydrogène sulfuré ; on laisse le mélange au repos environ une demi-heure, puis on le dilue considérablement et l'on ajoute du permanganate jusqu'à ce que la coloration rose se manifeste.



Chaque c.c. de permanganate représente 0^{gr},0017 de H²S. L'opération est beaucoup plus rapide quand on place le flacon qui contient le liquide ferrique acide dans un bain chaud avant d'y ajouter H²S et chassant l'air aussi complètement que possible.

3. Par l'iode.

Le dosage de l'hydrogène sulfuré dans les eaux minérales est obtenu par l'iode très exactement par le moyen suivant : 40 c.c. (ou un autre volume s'il y a lieu) de solution $\frac{N}{10}$ d'iode sont mesurés dans un matras de 500 c.c., on y ajoute l'eau à examiner jusqu'à ce que la coloration disparaisse, on ajoute alors 5 c.c. de solution d'amidon, puis de la solution $\frac{N}{100}$ d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste, puis on remplit le matras d'eau distillée jusqu'au trait 500 c.c. Les volumes respectifs d'iode et de solution d'amidon et de l'eau ajoutée déduits de 500 c.c. font connaître le volume d'eau réellement titré avec l'iode. Il faut une correction pour l'excès d'iode nécessaire à la manifestation de la coloration bleue.

FRESENIUS a examiné l'eau sulfureuse du Grindbrunnen (*Z. a. C.*, XIV, p. 321) volumétriquement et par pesée ; il a trouvé des valeurs de H²S très concordantes.

ACIDE TANNIQUE.

§ 75. Le dosage du tannin dans les diverses matières astringentes employées au tannage n'a pas donné jusqu'à présent de résultats bien satisfaisants. On a proposé un grand nombre de méthodes restées pratiquement sans usage. Dans la précédente édition de ce livre une description de la méthode de LÖWENTHAL (déjà indiquée par ESTCOURT) a été donnée comme satisfaisante ; mais il a été reconnu qu'elle est encore défectueuse dans la rigueur et la constance de ses résultats ; bien que supérieure aux autres méthodes, elle ne permet pas de différencier

la valeur d'un tannin usité dans la pratique de la tannerie et un autre tannin. Depuis cette époque LÖWENTHAL a modifié sa méthode de façon à la rendre digne de toute confiance et beaucoup plus satisfaisante que les méthodes précédemment mises en pratique.

Il reste une difficulté à vaincre, la préparation d'un acide tannique pur devant servir de type. Les divers tannins sont encore imparfaitement connus ; mais, aussi loin que les analyses comparatives des substances tanniques aient été poussées, la méthode en question laisse très peu à désirer.

Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation de l'acide tannique, en même temps que celle des autres glycosides et d'autres substances d'une faible oxydation, par le permanganate, régularisée par la présence du carmin d'indigo, qui sert à indiquer la fin de la réaction. La quantité de ces produits étant déterminée et représentée par un volume connu de permanganate, on sépare par la gélatine la quantité de tannin réellement utilisable, et l'on fait un nouveau titrage sur la solution ainsi obtenue en vue de déterminer la quantité de matières oxydables autres que le tannin.

Le volume de permanganate employé, déduit de celui de la première opération, fait connaître la quantité de tannin réellement utilisable au tannage exprimée par une quantité correspondante de permanganate.

On voit immédiatement que cette méthode a un caractère essentiellement pratique, car elle permet de doser seulement le tannin qui peut entrer en combinaison avec les matières organiques. Cette méthode a été l'objet d'expérimentations critiques ; elle a été approuvée par des hommes de mérite parmi lesquels PROCTER (*C. N.*, XXXVI, p. 59; *ibid.*, XXXVII, p. 236), KATHREINER (*Z. a. C.*, XVIII, p. 112); (DINGLER'S *Polyt. Journ.*, CXXVII, p. 481) et HEWITT (*Tanner's Journ.*, mai 1877, p. 93). Mes essais m'ont également convaincu que pour toutes les substances tannantes, même le cachou, cette méthode est le meilleur procédé de dosage jusqu'ici connu. Le dernier procédé de LÖWENTHAL a été publié dans *Z. a. C.*, XVI, p. 33.

L'extraction de l'acide tannique de la matière brute s'effectue par une suite d'ébullitions dans l'eau distillée. Dans le cas où l'on opère sur des matières riches, comme le sumac ou le valonia on en prend 10 gr., ou 20 gr. d'écorce de chêne, on épuise la substance et on porte le liquide au volume d'un litre

La quantité de liquide extractif à employer pour le dosage est réglée jusqu'à un certain point par la quantité de permanganate nécessaire à l'oxydation de l'acide tannique et de l'acide gallique présents. La pratique et l'expérience mettent l'opérateur à même de juger des quantités convenables sur lesquelles il expérimentera suivant les diverses sortes de matières ; il ne saurait oublier que la valeur des procédés volumétriques dépend très notablement de l'identité des conditions, et que cette identité de conditions assure des résultats concordants.

Solutions titrées et réactifs.

Solution titrée de permanganate potassique. — KATHREINER recommande que cette solution ne renferme pas plus de 1^{er},333 de sel pur par litre (et mieux encore 1 gramme seulement), et par conséquent si l'opérateur a l'habitude de se servir de la solution décimale, on obtient un liquide très convenable en diluant un volume de cette solution avec deux volumes d'eau, de façon à avoir une liqueur de $\frac{N}{30}$ (= 1^{er},052 par litre).

Cette solution est la plus commode parce qu'elle facilite à l'opérateur le calcul de sa valeur en acide oxalique ; on y arrive en se servant des types théoriques adoptés par NEUBAUER et par OSER ; c'est ainsi que 0^{sr},063 d'acide oxalique représentent 0^{sr},04157 d'acide gallo-tannique (tannin de la noix de galle), ou 0^{sr},062353 d'acide querci-tannique (tannin de l'écorce de chêne). Ces coefficients sont généralement adoptés pour le calcul, et sont certainement préférables au titrage du permanganate par un échantillon de tannin dit pur.

30 c.c. de $\frac{N}{30}$ permanganate représentent 0^{sr},063 d'acide oxalique, ou les poids de tannin susdits.

Solution de carmin d'indigo. — Cette solution doit être limpide, filtrée, et de telle force qu'il n'en faille pas moins de 20 c.c. pour 10 c.c. de permanganate.

Solution de gélatine. — Cette solution sert à précipiter le tannin utilisable d'une solution donnée après qu'on a déterminé la quantité totale de matières oxydables par l'indigo et le permanganate. On la prépare en faisant tremper dans l'eau froide 25 gr. de bonne colle pendant quelques heures et rejetant l'eau en excès. On fond la colle gonflée au bain d'eau, on sature le liquide de chlorure de sodium (sel de cuisine), on met le mélange dans un matras d'un litre, et l'on complète le volume d'un litre avec une solution saturée à froid du

même sel; on conserve pour l'usage dans un flacon bien fermé.

Avant d'en faire usage, on la filtre pour l'avoir parfaitement claire. PROCTER est d'avis qu'une solution de gélatine de la moitié de cette dose suffit à tous les besoins pratiques.

Acide sulfurique dilué. — Un volume d'acide pur concentré pour cinq volumes d'eau est suffisant.

Solution acide de sel. — C'est une simple solution de sel de cuisine contenant, par litre, 25 c.c. d'acide sulfurique ou 50 c.c. d'acide chlorhydrique.

Opération de titrage : La première chose à faire est de vérifier la relation qui existe entre les solutions de permanganate et d'indigo (on considère le permanganate comme correct en raison de la façon dont il se comporte par rapport à l'acide oxalique); alors on met dans une capsule de porcelaine blanche 10 ou 20 c.c. de la solution d'indigo, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume de 1 litre ou de l'eau ordinaire exempte de matières organiques ou d'autres substances exerçant une action réductrice sur le permanganate. On mesure 10 c.c. du liquide acide, et l'on verse le permanganate goutte à goutte avec une pipette à main, en agitant constamment, jusqu'à ce que la décoloration soit obtenue, et qu'il ne reste plus qu'une légère teinte jaune avec une nuance de rose.

L'expérience peut servir de guide pour le titrage final de l'indigo, dont la solution doit être telle que 20 c.c. correspondent à environ 10 c.c. de permanganate mesurés exactement dans une burette.

Titrage de la matière tannante : Il est très important, pour éviter toute incertitude à la fin de l'opération, de n'employer à ce dosage que la quantité de matière qui correspond à 7 ou 8 c.c. de permanganate de la force $\frac{N}{50}$ qui a déjà servi pour l'indigo.

KATHREINER insiste sur ces proportions, et la méthode générale qu'il a adoptée consiste à ajouter 10 c.c. d'acide dilué à 20 c.c. de solution d'indigo, et à diluer le mélange au volume d'un litre, dans une capsule de porcelaine, puis d'y verser la quantité voulue de la solution tannante. On verse alors très lentement la solution de permanganate, en agitant sans cesse, jusqu'à ce qu'une faible teinte rosée se manifeste sur les bords du liquide. Le temps employé au titrage est aussi très important, et avec une simple solution de tannin il n'est pas moindre que quatre minutes.

Le second titrage, après une addition de gélatine, exige environ six minutes, en raison de la viscosité du liquide.

Précipitation du tannin et dosage subséquent des substances autres que le tannin : On mélange 100 c.c. de la solution tannante claire

avec 100 c.c. de la solution de gélatine ; après avoir agité le tout, on ajoute 10 c.c. d'acide dilué et 40 c.c. de solution saturée de sel, ce qui fait que le précipité se dépose plus aisément ; aussi après une demi-heure de repos et au besoin une rigoureuse agitation, on sépare un liquide surnageant, d'une limpidité suffisante, et que l'on peut filtrer. On prend 50 c.c. de ce liquide filtré (= 20 c.c. de la solution de tannin) pour ce titrage, on ajoute 10 c.c. d'acide dilué et 20 c.c. d'indigo, on complète 1 litre avec de l'eau pure, et l'on procède au titrage comme dans le cas de la solution originale, ce qui exige six minutes au lieu de quatre.

L'opérateur a dès lors en main les données nécessaires au calcul de la quantité réelle de tannin exprimée en permanganate. Un exemple en est donné ci-dessous à propos de l'analyse du thé.

L'expérience a démontré que tous les écarts considérables dans les proportions ici données laissent de la confusion dans la réaction à cause de la coloration des produits d'oxydation. PROCTER, qui possède une grande expérience de toutes les méthodes jusqu'à ce jour proposées pour le dosage du tannin, écrit ce qui suit :

« En employant ces précautions KATHREINER obtient des résultats constants, et il a trouvé que, même après deux ou trois jours, des solutions de tannin donnent des résultats pratiquement identiques, si on les protège par une addition de 0,5 c.c. d'acide acétique cristallisable. Il a reconnu que les dosages peuvent être aussi bien pratiqués à la lumière artificielle qu'à celle du jour, sans différence appréciable dans le résultat final, bien que la quantité de permanganate employée à la lumière du gaz fût un peu plus élevée. Il est d'avis qu'en employant une lampe à pétrole avec une ombre opale, la réaction finale est identique ; mais comme toute variation, alors qu'elle est constante, n'a pas d'effet sur le résultat final, ce sujet est de peu d'importance.

« Un point plus important est de savoir jusqu'à quel point les résultats sont modifiés par l'oxydation de la gélatine et des produits oxydables qu'elle renferme. KATHREINER a trouvé que 50 c.c. de sa solution de gélatine accroit de 1,5 c.c. la quantité de permanganate nécessaire à l'indigo seul. D'autre part, les 50 c.c. du liquide filtré ordinairement employés au dosage des matières non tannantes contiennent 20 c.c. de la solution de gélatine, correspondant à 0,6 c.c. de permanganate. Mais il est très probable qu'une partie au moins de la matière oxydable est entraînée avec le tannin ; aussi est-il probable que l'on approche davantage encore de la vérité en déduisant

la moitié de la correction de la gélatine pour les matières oxydables autres que le tannin. »

Il est bon que chaque opérateur s'assure pratiquement de l'effet produit par sa solution de gélatine sur le permanganate, avant de procéder à l'essai définitif.

KATHREINER est d'accord avec PROCTER en donnant la préférence aux nombres donnés par NEUBAUER et OSER (c'est-à-dire 0^{sr},063 d'acide oxalique = 0,04157 d'acide gallotannique ou 0,062355 d'acide quercitannique) sur tout essai comparatif fait avec le soi-disant tannin pur qui renferme souvent 20 p. 100 d'impuretés.

KATHREINER cite GAUHE, HEWETT, et PROCTER qui sont d'accord avec lui pour considérer la méthode d'analyse de LÖWENTHAL comme rapide et donnant des résultats pratiques satisfaisants. Cette méthode a été pratiquée par EITNER pour de nombreuses analyses au laboratoire de recherches de la tannerie du gouvernement autrichien, à Vienne, et que l'on s'y est également servi pour les calculs des nombres donnés par NEUBAUER et par OSER.

Tannin du thé. — La méthode précédente est facilement applicable au dosage du thé, ainsi que l'a montré HILL (*Analyst*, VI, p. 95), qui procède comme il suit :

On épuise par l'eau bouillante 2 grammes de thé, et la décoction refroidie est diluée à 500 c. c. ; si elle ne doit pas être immédiatement titrée, on l'additionne de quelques gouttes d'acide acétique pour prévenir toute altération. 10 c. c. de cette décoction (= 0,04 de thé) sont dilués à 1 litre ; on ajoute 20 c. c. de solution d'indigo, puis 10 c. c. d'acide sulfurique dilué, et du permanganate peu à peu, en agitant constamment jusqu'à ce que l'opération se termine comme il a été dit précédemment.

100 c. c. de la décoction précédente ont été traités par 50 c. c. de la solution de gélatine salée et 100 c. c. de la solution de sel acide pour séparer tout le tannin. Il est nécessaire de mélanger la décoction de thé à celle de gélatine salée avant d'y verser la liqueur acide. Le mélange a besoin d'être vigoureusement agité pendant quelques minutes de temps en temps, pendant une demi-heure, après quoi il peut être filtré parfaitement clair. De ce liquide clair on prend 50 c. c. (= 0^{sr},08 de thé), et l'on procède au titrage comme pour la première décoction.

Les notes suivantes s'appliquent à une analyse réelle. Le permanganate contenait 1^{sr},333 par litre ; chaque c. c. correspondait donc à 0^{sr},0026 d'acide oxalique.

(a) Tannin et autres matières oxydables :		
10 c.c. de décoction = 0 ^{sr} ,04 de thé	} exigent 13,2 c.c. de	permanganate
20 c.c. de solution d'indigo acidifiée		
Même opération répétée	13,0 c.c.	«
	26,2 c.c.	«
40 c.c. de solution d'indigo seul acidifiée	19,8 c.c.	«
20 c.c. = 0 ^{sr} ,08 de thé	6,4 c.c.	«
(b) Matières oxydables autres que le tannin : —		
50 c.c. liquide filtré = 0 ^{sr} ,08 de thé	} 11,8 c.c.	«
20 c.c. de solution d'indigo acidifiée		
Même opération répétée	12,0 c.c.	«
	23,8 c.c.	«
40 c.c. de la solution d'indigo acidifiée	19,8 c.c.	«
100 c.c. = 0,15 de thé	4,0 c.c.	«
6,4 × 2 = 12,8 c.c.		
4		
	8,8 c.c. de permanganate exigés par le tannin de 0 ^{sr} ,16 de thé.	

$$8,8 \times 0,0026 = 0,02288$$

$$0,02288$$

$$\frac{0,02288}{0,16} = 0^{\text{sr}},143 \text{ ou } 14,3 \text{ pour } 100 \text{ de tannin.}$$

Le calcul est fondé sur l'observation de ROCHLEDER que le tannin du thé est identique au tannin du chêne ; le facteur d'OSER a servi pour l'acide.

ÉTAIN.

$$\text{Sn} = 118$$

$$\text{Fer métallique} \times 1,0536 = \text{Etain}$$

$$\text{Double sel de fer} \times 0,1505 = \text{id.}$$

$$\text{Facteur pour } \frac{\text{N}}{10} \text{ iode}$$

$$\text{ou la solution de permanganate } 0,0059$$

§ 76. La méthode imaginée par STRENG pour le dosage direct de l'étain par le bichromate potassique ou d'autres agents oxydants en solution a été trouvée très insuffisante, en raison de la grande influence qu'exercent sur l'exactitude des résultats les variations dans les quantités d'eau ou d'acide. La cause n'en est pas parfaitement claire, mais elle semble en partie résulter de l'oxygène mécaniquement contenu dans l'eau, lequel réagit sur la solution de chlorure d'étain en raison de sa grande sensibilité, ce qui ne saurait être mis en doute, car ces variations sont dimi-

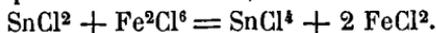
nuées dans une grande proportion quand on se sert d'eau récemment bouillie et refroidie en vases clos. Ces difficultés sont évitées par les procédés de LENSSEN, LÖWENTHAL, STROMEYER et autres, qui vont être décrits et qui ont été reconnus satisfaisants.

1. Dosage direct par l'iode en solution alcaline (LENSSEN).

L'étain métallique ou son protosel, s'il n'est déjà en solution, sera dissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution additionnée d'une assez grande quantité de tartrate double de potassium et de sodium, avec un excès de bicarbonate sodique. Si la liqueur contient assez de tartrate elle est limpide ; on y ajoute de l'eau amidonnée et l'on titre le mélange avec $\frac{N}{10}$ iode, jusqu'à ce que la couleur bleue soit permanente. Pour dissoudre l'étain métallique dans l'acide chlorhydrique il est avantageux de mettre à son contact un creuset de platine, ce qui constitue un courant galvanique.

Dosage indirect par le chlorure ferrique et le permanganate (LÖWENTHAL, STROMEYER).

Cette méthode est fondée sur ce fait que lorsque le chlorure stanneux est mis au contact du chlorure ferrique ou du chlorure cuivrique, il opère comme agent réducteur sur ces composés pour former du chlorure stannique, avec une quantité correspondante de sel ferreux ou cuivreux, suivant le cas : si l'on titre l'un de ces derniers sels avec le permanganate, la quantité primitive d'étain peut en être déduite, la réaction étant pour le fer :



56 de fer = 59 d'étain. Si l'on se sert de la solution décimorale de permanganate ou du facteur qui sert à ramener à cette force, il n'est besoin d'aucun calcul pour le fer.

La solution de chlorure stanneux ou d'un autre protosel d'étain dans l'acide chlorhydrique ou le métal granulé est mélangée avec du chlorure ferrique pur d'une suffisante concentration, qui dissout facilement l'étain sans donner l'hydrogène libre ; puis on dilue avec de l'eau distillée et l'on titre comme à l'ordinaire avec du permanganate. Pour obtenir les meilleurs résultats, on fait une première expérience avec le même permanganate sur une égale quantité d'eau à laquelle on a ajouté du chlorure ferrique ; on note la quantité requise de permanganate nécessaire à la production de la même couleur rosée, on la déduit du permanganate total, et on calcule le reste comme étain.

Les sels stanniques, comme aussi les composés d'étain con-

tenant du fer, sont dissous dans l'eau ; on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis une lame de zinc pur ; on laisse réagir pendant dix ou douze heures ; l'étain qui se précipite est recueilli avec soin, puis lavé, enfin dissous dans l'acide chlorhydrique, puis titré comme il vient d'être dit ; ou bien le métal très divisé est immédiatement mélangé à un excès de chlorure ferrique ; on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique, et la solution étant parfaite, on dose avec le permanganate. 4 éq. de fer (= 224) sous la forme de chlorure ferreux représentent 1 éq. (= 118) d'étain.

On précipite aussi l'étain au maximum d'oxydation de sa solution peu acide à l'état de sulfure, par un courant d'hydrogène sulfuré ou par la solution de ce gaz ; le sulfure bien lavé est mélangé au chlorure ferrique, le mélange est doucement chauffé, le soufre recueilli sur un filtre, et le liquide filtré titré avec le permanganate comme précédemment. 4 éq. de fer = 1 éq. d'étain.

Minéral d'étain. — Pour analyser la cassitérite, ARNOLD (*C. N.*, XXXVI, p. 238) recommande de chauffer le minéral réduit en poudre très fine au rouge sombre pendant deux heures dans une nacelle de porcelaine, dans un tube de verre, dans un fort courant d'hydrogène pur et sec, en vue de réduire le métal à l'état métallique. Puis on dissout le métal dans le chlorure ferrique et l'on titre avec le permanganate ou le bichromate comme de coutume.

URANIUM.

Ur = 118,8

§ 77. Le dosage de l'uranium peut être pratiqué avec une grande exactitude par le permanganate, exactement comme pour les sels ferreux (§ 59). Le métal doit être dissous à l'état d'acétate, de sulfate, de chlorure, mais non pas d'azotate. Dans ce dernier cas il est nécessaire d'évaporer à siccité avec un excès d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, ou de précipiter avec un alcali ; puis on lave le précipité et on le redissout dans l'acide acétique.

On réduit à l'état de sel uraneux avec le zinc, mais comme la fin de la réduction ne peut être appréciée, comme pour le fer, par la coloration, il est nécessaire d'en continuer l'action pendant un certain temps, s'il s'agit de petites quantités pendant un quart d'heure, pendant une demi-heure pour de plus grandes quantités, à la température de 50 à 60° C. et en présence d'un excès d'acide sulfurique. On peut se servir d'acide chlor-

hydrique, mais dans ce cas il faut observer les précautions indiquées à la page 195 comme avec le fer : tout le zinc doit être dissous avant qu'il soit procédé au titrage. La solution est alors diluée avec de l'eau en grande quantité, on ajoute de l'acide sulfurique si cela est nécessaire, enfin le permanganate jusqu'à ce que la coloration rosée persiste. La fin de l'opération est très nette : le liquide a été assez dilué, et la réaction est exactement la même que dans le cas des sels ferreux ; c'est ainsi que 2 éq. d'uranium existant à l'état de composé uraneux réclament 1 éq. d'oxygène pour passer à l'état de composé uranique ; d'où $56 \text{ Fe} = 418,8 \text{ Ur}$; par conséquent la valeur d'une solution de permanganate par rapport au fer étant connue, il est aisé de trouver la quantité d'uranium. En se servant de $\frac{N}{10}$ solutions systématiques, on arrive directement aux résultats, sans recourir au calcul.

ZINC.

$$\text{Zn} = 65.$$

$$1 \text{ c.c. de solution } \frac{N}{10} = 0^{\text{sr}},00325 \text{ de zinc.}$$

$$\text{Fer métallique} \times 0,5809 = \text{zinc}$$

$$\times 0,724 = \text{oxyde de zinc.}$$

$$\text{Double sel de fer} \times 0,08298 = \text{zinc}$$

$$\times 0,4034 = \text{oxyde de zinc.}$$

1. Méthode indirecte (MANN).

§ 78. Ce procédé donne d'excellents résultats ; il consiste à précipiter le zinc à l'état de sulfure hydraté, à décomposer le sulfure de zinc par le chlorure d'argent humide, puis à doser le chlorure de zinc ainsi formé par le sulfocyanure d'ammonium comme dans la méthode de VOLLIARD (§ 39).

Les produits nécessaires à ce dosage sont :

Chlorure d'argent. — Bien lavé et préservé sous l'eau du contact de la lumière.

Solution titrée d'argent. — $33^{\text{sr}},48$ d'argent pur dissous dans l'acide azotique et la solution portée au volume d'1 litre, ou $52^{\text{sr}},3$ d'azotate d'argent par litre. Préparée avec de l'argent métallique cette solution doit être bouillie pendant assez longtemps pour faire disparaître les vapeurs nitreuses. 1 c.c. = $0^{\text{sr}},01$ de zinc.

Sulfocyanure d'ammonium. — De force telle que 3 c.c. suffisent exactement à précipiter 1 c.c. de la solution d'argent.

Indicateur ferrique et acide azotique pur (§ 39, 3 et 4).

Mode opératoire : On dissout dans l'acide azotique $0^{\text{sr}},5$ à 1 gramme

de minerai de zinc. On précipite les métaux lourds par l'hydrogène sulfuré et le fer et l'alumine par une double précipitation par l'ammoniaque. On acidifie avec de l'acide acétique les liquides filtrés réunis et l'on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que tout le zinc soit précipité à l'état de sulfure. On chasse l'excès de H^2S par une rapide ébullition, que l'on prolonge jusqu'à ce qu'une ou deux gouttes du liquide filtré ne tachent plus le papier imprégné de sel de plomb. On laisse reposer le précipité, on décante pendant que le liquide est chaud, on recueille le précipité sur un filtre avec un peu d'eau chaude et sans pousser plus loin les lavages, on porte le filtre et son contenu dans un petit verre à essai; on ajoute 30 à 50 c.c. d'eau chaude, on agite, et l'on ajoute assez de chlorure d'argent humide pour décomposer le sulfure, en laissant un excès d'argent. Cela fait, on porte le mélange à l'ébullition jusqu'à ce qu'il semble pouvoir se déposer clair; 5 ou 6 gouttes d'acide sulfurique dilué (1 : 5) sont ajoutées au mélange chaud, et au bout de quelques minutes tout le sulfure de zinc est converti en chlorure de zinc. Le soufre libre et l'excès de chlorure d'argent sont recueillis sur un filtre, lavés, et l'on dose le chlorure dans le produit filtré et lavé en procédant comme il suit :

Au liquide froid mesurant 200 à 300 c.c. on ajoute 5 c.c. d'indicateur ferrique, et assez d'acide azotique pour faire disparaître la coloration jaune du fer. Puis, à l'aide d'une pipette, on fait couler un excès mesuré d'une solution titrée d'argent, et, sans séparer le chlorure d'argent par filtration ni par une forte agitation, pour grumeler le précipité de chlorure d'argent, on verse peu à peu le sulfocyanure, en imprimant un mouvement modéré après chaque addition, jusqu'à ce que la coloration brune légère soit permanente (§ 50,3).

Le volume de la solution d'argent représenté par le sulfocyanure étant déduit de celui primitivement employé donne le volume à calculer en zinc; chaque c.c. = 0^{sr},01 de zinc.

2. Précipitation à l'état de sulfure, et titrage avec les sels ferriques et le permanganate (SCHWARZ).

Cette méthode est fondée sur ce fait qu'alors que du sulfure de zinc est mélangé à du chlorure ferrique et de l'acide chlorhydrique, ou mieux encore avec du sulfate ferrique et de l'acide sulfurique, il se produit du chlorure ferreux et du chlorure de zinc, ou les sulfates correspondants, et il se dépose du soufre libre. Si l'on dose le sel ferreux ainsi produit avec le permanganate ou le bichromate, on en déduit la quantité proportionnelle de zinc. 2 éq. Fe représentent 1 éq. Zn.

Préparation de la solution ammoniacale de zinc. — On met dans un petit matras à large ouverture 1 gramme de minerai

riche et 2 grammes de minerai pauvre réduit en poudre fine; on le traite par l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique; on chauffe le mélange pour hâter la solution, et quand celle-ci est terminée, on continue l'action de la chaleur pour chasser l'excès d'acide. Si le mélange contient du plomb, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré avant que la dessiccation soit complète, afin de rendre le plomb insoluble, puis on traite le résidu par l'eau et l'on filtre. La solution contient-elle des métaux du cinquième et du sixième groupes, on les sépare par un courant d'hydrogène sulfuré avant de procéder au traitement suivant. La solution peut contenir du fer et dans quelques cas du manganèse. Si le fer n'est pas déjà au maximum d'oxydation, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide azotique; s'il n'y a que des traces de manganèse, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique bromé. Après son refroidissement, on dilue la liqueur s'il en est besoin, puis on la sature d'ammoniaque pour précipiter le fer; quand la proportion de ce métal est petite, il suffit de filtrer et de laver l'oxyde avec de l'eau chaude ammoniacale, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de précipité de zinc par l'addition du sulfure d'ammonium. En raison de ce que ce précipité de fer retient opiniâtrément un cinquième de son poids de zinc, il peut être nécessaire, quand la quantité en est grande, de redissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité partiellement lavé, et de reprécipiter (de préférence à l'état d'acétate basique); le liquide filtré de ce second précipité est ajouté au liquide primitif qui contient le zinc, et le tout est porté au volume d'un litre.

Pratique de l'analyse : La solution ammoniacale de zinc (préparée comme il a été dit plus haut) est chauffée, et le zinc précipité dans un grand verre à essai, avec un léger excès de sulfure de sodium ou d'ammonium, on recouvre exactement avec une plaque de verre, et on laisse reposer pendant quelques heures dans un lieu chaud. Le liquide clair est décanté à l'aide d'un siphon, et l'on verse sur le précipité un peu d'eau chaude ammoniacale, on laisse reposer, on décante de nouveau le liquide, et l'on répète ces lavages par décantation trois ou quatre fois; finalement on recueille le précipité sur un filtre d'assez grande dimension et d'un débit rapide, on lave avec de l'eau chaude ammoniacale, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne colorent plus une solution alcaline de plomb. On fait ici un usage avantageux du filtre-pompe.

On fait alors passer par le tube de l'entonnoir le filtre et son con-

tenu dans un grand matras contenant une quantité suffisante de sulfate ferrique additionnée d'acide sulfurique, puis on ferme aussitôt, on agite doucement, puis on laisse reposer pendant environ dix minutes. Quand la réaction est terminée, le mélange a une couleur jaune due à la présence du sel ferrique non décomposé ; au moment où l'on débouche le matras, le mélange ne doit pas exhaler l'odeur de l'hydrogène sulfuré. A ce moment on remplit à peu près le matras d'eau distillée froide, au besoin l'on ajoute un peu d'acide sulfurique, et l'on titre le contenu du matras avec le permanganate ou le bichromate par la méthode ordinaire.

Le soufre libre et le filtre n'exercent pas d'effet réducteur sur le permanganate quand la solution est froide et très diluée.

Exemple : 1 gramme d'oxyde de zinc pur a été dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution sursaturée de sulfure d'ammonium, le précipité lavé et digéré avec le sulfate ferrique, le tout dilué à 500 c.c. dans un matras fermé ; on a titré 100 c.c. avec le permanganate d'une force telle que 120 c.c. = 1 gramme de fer. 33,4 c.c. ont été nécessaires (= 0^{sr},278 de fer) ; ce nombre $\times 5$, car on a pris $\frac{1}{5}$ du liquide, donne 1^{sr},390 de fer, lequel nombre $\times 0,724$, le facteur pour l'oxyde de zinc, donne 1^{sr},0063 au lieu de 1 gramme.

3. Précipitation par une solution titrée de sulfure sodique, une solution alcaline de plomb servant d'indicateur (applicable à la plupart des minerais de zinc et à d'autres produits).

La solution ammoniacale de zinc est préparée exactement comme il vient d'être dit pour la méthode de SCHWARZ.

La solution titrée de sulfure sodique est préparée en saturant d'hydrogène sulfuré une quantité de solution de soude caustique, puis y versant assez de solution de soude pour faire disparaître l'odeur du gaz libre, et diluant le tout à un volume convenable au titrage.

On prépare préférablement la liqueur titrée de zinc en dissolvant 44^{sr},12 de sulfate de zinc pur pour 1 litre ; 1 c.c. contient alors 0,010 grammes de zinc métallique ; cette solution ou une autre préparée de la même force avec du zinc métallique sert au titrage de la solution de sulfure.

La solution alcaline de plomb qui sert d'indicateur est préparée en chauffant ensemble de l'acétate de plomb, de l'acide tartrique, avec un excès de soude caustique, jusqu'à ce que la solution soit parfaitement claire. Il est préférable de mélanger d'abord l'acide tartrique et la solution de soude, ce qui produit du tartrate sodique ; ou bien, si l'on a ce dernier sel à sa disposition, on le substitue à l'acide tartrique. Quelques opé-

rateurs remplacent le plomb par le nitroprussiate sodique.

Pratique de l'analyse : 50 c.c. de la solution de zinc ($\equiv 0^{\text{sr}},5$ Zn) sont versés dans un verre à essai ; on y ajoute un mélange de solutions d'ammoniaque (3 parties) et de carbonate d'ammoniaque (1 partie) en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui s'est d'abord formé. Quelques gouttes de la solution de plomb sont alors déposées à l'aide d'un tube de verre à quelque distance l'une de l'autre sur un papier à filtre, placé sur une plaque ou sur une assiette.

La solution de sulfure sodique contenue dans une burette ordinaire de Mohr est alors versée dans la solution jusqu'à ce qu'en portant une goutte du mélange sur le papier à filtrer de façon qu'en s'étalant elle vienne au contact de la goutte de solution plombique, il se produise une ligne noire aux points de contact ; cette réaction est très sensible. Dans un premier essai il est difficile d'arriver juste au point exact, mais un second essai avec 25 ou 50 c.c. de solution de zinc met l'opérateur à même d'être sûr de la valeur de sa solution de sulfure. Comme cette solution de sulfure subit constamment un léger changement dans sa composition, il faut la titrer de temps en temps.

Le titrage direct avec la solution de zinc pur a donné 99,6 et 100,2 au lieu de 100.

GROLL recommande l'emploi du protochlorure de nickel comme indicateur au lieu du nitroprussiate et du plomb. On fait tomber les deux gouttes sur une plaque de porcelaine ; tant que leurs points de contact montrent une coloration bleue ou verte, le zinc n'est pas entièrement précipité par le sulfure, par conséquent le sulfure doit être ajouté jusqu'à ce que la coloration gris-noirâtre se manifeste.

On a proposé comme indicateur le papier imprégné d'une solution diluée et à peu près neutre de chlorure cobalteux. Ce papier sec et froid est incolore ; quand on le touche avec une goutte de liquide contenant du sulfure de sodium, il prend une teinte verte, qui brunit rapidement si l'on chauffe.

4. Précipitation à l'état de sulfure avec l'indicateur ferrique (SCHAFFNER).

La modification apportée par SCHAFFNER à ce procédé, et qui est d'un usage constant dans les usines de zinc de la Vieille-Montagne, consiste en ceci : Quand le minerai contient environ 35 pour 100 de zinc, la prise d'essai est de $0^{\text{sr}},5$; pour des minerais plus pauvres, elle s'élève à 1 et 2 grammes. Les silicates, les carbonates, les oxydes sont traités par l'acide chlorhydrique ; on ajoute une petite quantité d'acide azotique et

l'on fait bouillir pour peroxyder le fer. Les minerais sulfurés sont soumis à l'action de l'eau régale, évaporés à siccité, et le zinc extrait du résidu par l'acide chlorhydrique; on prépare alors la solution ammoniacale comme à la page 335.

Pratique de l'analyse : On procède au titrage avec une solution normale de sulfure de sodium. Au laboratoire de la Vieille-Montagne on se sert de chlorure ferrique pour indicateur, d'après la méthode de Schaffner. Dans ce but on fait tomber une seule goutte ou quelques gouttes de ce chlorure dans la solution ammoniacale de zinc. Le perchlorure ajouté est immédiatement converti en flocons rouges d'hydrate d'oxyde ferrique, qui nagent au fond du vase. Si l'on verse le sulfure sodique à l'aide d'une burette de Mohr dans cette solution de zinc, il se dépose immédiatement un précipité blanc de sulfure de zinc et le changement de coloration du rouge au noir du précipité ferrique indique le moment où tout le zinc est sulfuré et la fin de l'opération. Il est bon de maintenir la solution de 40 à 60° pendant le titrage. Quand le titrage est opéré dans des conditions exactement égales avec une quantité déterminée et exactement pesée de zinc, il fournit au calcul des données exactes, et par conséquent il conduit à la détermination de la richesse d'une solution de zinc par une simple équation. Si, par exemple, il a fallu 30,45 c.c. de sulfure sodique pour précipiter 0^{sr},25 de zinc (après correction), la solution de sulfure de zinc a une composition telle que 1 c.c. de cette liqueur précipite 8,21 milligrammes de zinc ($30,45 : 0,25 = 1 : x$, et par conséquent $x = 0,00821$).

La pratique a appris que le succès de cette opération est assuré avec les proportions suivantes de substances.

Chaque c.c. de la solution de sulfure de sodium précipite 8 à 9 milligrammes de zinc. La solution de zinc à doser est dans de bonnes conditions quand son volume varie entre 175 et 225 c.c. Il est bon que toutes les solutions de zinc soient à peu près également saturées d'ammoniaque, pour que le chlorure ferrique indicateur y soit précipité de la même manière dans tous les échantillons et que les flocons ferriques y soient toujours nets.

Quand la méthode de SCHAFFNER a d'abord été mise en pratique, on a reconnu que toute la quantité de sulfure sodique employée dans l'essai ne pouvait entièrement être considérée comme ayant servi à sulfurer le zinc, puisqu'une certaine part sulfure le fer et produit la coloration noire. On peut titrer à part la quantité de réactif nécessaire à la sulfuration du fer dans un essai spécial avec quelques gouttes de chlorure fer-

rique ajoutées à une solution d'ammoniaque sans autres substances. La sulfuration de ces flocons ferrugineux est seulement superficielle, aussi la quantité de réactif est-elle absolument sans importance. Des recherches minutieuses ont démontré que la quantité de sulfure de sodium ne varie peut-être pas en raison du nombre des gouttes de perchlorure de fer, mais en raison directe du volume total du liquide mis en expérience.

La valeur déduite des quantités de liquide titrant employées est donc proportionnelle au volume de la solution titrée de zinc, et la somme de la correction est, dans le cas de l'opération précédente, égale à 0,7 c.c. de solution de sulfure sodique pour 100 c.c. du volume de liquide soumis au titrage. Supposons, par exemple, qu'une quantité dissoute de zinc Z soit portée au volume de 100 c.c., et qu'un égal poids de zinc Z' ait été dissous dans 200 c.c. : pour Z il a fallu 32,4 c.c. de sulfure de sodium, tandis que pour Z' il en a fallu 33,1 c.c. La différence de 0,7 c.c. est nécessaire pour compenser la différence de 100 c.c. qui existe entre les volumes des deux solutions. En pratique le volume du liquide titré est mesuré à la fin du titrage et de la somme des c.c. employés on soustrait la quantité correspondante au volume mesuré.

Exemple : Le sulfure de sodium employé dans un essai s'élève à 36,8 c.c., le volume de la solution titrée à 185 c.c. La valeur de la correction à faire est donnée par la proportion suivante : — 100 : 185 :: 0,7 : x, d'où $x = 1,29$ c.c. Il reste en conséquence 36,80 — 1,29 = 35,51 c.c. de sulfure de sodium, pour précipiter le zinc de la solution.

M. HENNINGER (*Bull. de la Soc. chim.*, 1872, XVIII, p. 112, et communication particulière) titre la solution de sulfure de sodium avec une solution de zinc renfermant 8 grammes de ce sel par 1000 c. c. ; 25 c.c. de cette solution = 0^{sr},2 de zinc sont saturés d' AzH^8 et additionnés d'une solution de sulfure de sodium contenant 30 à 35 grammes de ce sel cristallisé par 1000 c.c. ; 25 à 30 c.c. de cette liqueur = 0^{sr},2 zinc. Pour saisir le moment où le zinc est complètement précipité, l'auteur se sert d'un carton mince recouvert d'une couche de carbonate de plomb bien lissée, tel que celui que l'on employait presque exclusivement il y a une vingtaine d'années à la fabrication des cartes de visite. Tant qu'il reste du zinc non précipité, la solution de sulfure de sodium ne colore pas le papier réactif ; mais dès qu'il y a un léger excès de sulfure, on voit apparaître sur le papier un rond brun clair ; on ajoute la

liqueur par dixième de c.c. pour arriver au ton correspondant à un excès d'un c.c. de la solution de sulfure de sodium.

Pratique de l'analyse : 2^{gr},50 de minerai desséché à 100° sont attaqués par 60 c.c. d'acide chlorhydrique ; on peroxyde le fer par l'acide azotique ou par quelques cristaux de chlorate de potassium. On verse le tout dans un flacon de 300 c.c., on sursature par l'ammoniaque et un peu de carbonate d'ammoniaque et l'on remplit jusqu'au trait. Après quelques heures de repos, on filtre dans un flacon sec et l'on prélève 50 c.c. de liquide ammoniacal, on les dilue au volume de 500 c.c. et l'on procède au titrage avec la solution de monosulfure de sodium. Ce mode opératoire évite le lavage de l'hydrate ferrique ; on commet une erreur insignifiante en ne tenant pas compte du volume du précipité.

Si le minerai renferme du cuivre, on l'élimine tout d'abord par l'hydrogène sulfuré. De petites quantités de manganèse peuvent être facilement précipitées, avant la neutralisation par l'ammoniaque, en ajoutant quelques gouttes de brome.

Le point essentiel du procédé volumétrique pratiqué à la Vieille-Montagne est la parfaite uniformité dans la pratique des essais relativement aux volumes des solutions et des réactifs mis en usage. A chaque titrage, on emploie les mêmes quantités d'oxyde ferrique en flocons, d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque. L'opération a lieu toujours à la même température et dans le même espace de temps, surtout à la fin de l'opération, quand le fer commence à prendre sur les bords la coloration caractéristique qui doit être très surveillée. De plus, on a soin d'avoir un double appareil de titrage, afin de pouvoir faire constamment un double essai pour plus de sûreté. Quand la solution ne subit pas de cause d'altération, elle peut servir pour un grand nombre de titrages, sans qu'il soit besoin de renouveler fréquemment la solution de sulfure sodique. Dans ce but on emploie un flacon jaune d'assez grande capacité qu'alimentent deux burettes de MOHR, sous lesquelles on place et on chauffe les verres à essai. Un miroir montre par réflexion les flocons de fer qui se déposent après l'agitation du liquide.

5. Dosage à l'état de cyanoferrure en solution dans l'acide acétique (GALETTI).

Quand des minerais contenant du zinc et du fer sont dissous dans un acide, et que le fer a été précipité par l'ammoniaque, l'oxyde de fer qui se dépose entraîne une partie du zinc et l'on ne parvient à la séparation complète que par une série de pré-

cipitations. Dans ce procédé le zinc est amené à l'état d'acétate soluble, puis titré par une solution titrée de cyanoferrure en présence de l'acétate ferrique insoluble.

La solution titrée de cyanoferrure de GALETTI contient 41^{gr},250 par litre, d'où 1 c.c. = 0^{gr},01 de zinc, mais son pouvoir réel doit être fixé expérimentalement.

La solution type de zinc contient 10 grammes de zinc métallique par litre en solution dans l'acide chlorhydrique.

Le procédé est applicable en présence de quantités modérées de fer et de plomb, mais il ne doit y avoir ni cuivre, ni manganèse, ni nickel, ni cobalt ; on doit préalablement séparer ces métaux.

La solution de cyanoferrure doit être récemment préparée et à de courts intervalles, elle est faite de la même façon et avec la même quantité de liquide que celle qui sera employée pour l'analyse réelle ; on procède comme il suit :

On mesure 25 c.c. de solution de zinc dans un verre à essai, 15 c.c. d'ammoniaque liquide ($D = 0,900$) pour rendre la liqueur alcaline, puis avec beaucoup de précautions on l'acidifie avec de l'acide acétique, on ajoute 50 c.c. d'acétate acide d'ammonium (obtenu en mélangeant 20 c.c. d'ammoniaque ($D = 0,90$), avec 15 c.c. d'acide acétique et 65 c.c. d'eau distillée), on dilue le mélange à 250 c.c. et on le chauffe à 50° C. ; on procède alors au titrage avec la solution de cyanoferrure que l'on verse à l'aide d'une burette jusqu'à ce que le zinc soit entièrement précipité. GALETTI juge que l'opération est terminée quand la coloration passe du blanc au gris cendré, ce qui se manifeste quand le cyanoferrure est en excès ; mais il préfère déterminer la fin de l'opération en mettant quelques gouttes de la solution en contact avec une solution d'acétate ou d'azotate d'uranium sur une plaque blanche jusqu'à ce qu'il se produise une légère coloration brune. La solution de cyanoferrure est telle qu'elle corresponde volume à volume à la solution type de zinc. Dans le cas présent, il en faut 25 c.c.

En examinant des minerais de zinc, la calamine et la blende, GALETTI en prend toujours 0^{gr},5 pour une analyse et il dilue la solution à 500 c.c. La calamine est immédiatement dissoute par une suffisante quantité d'acide chlorhydrique. La blende est soumise à l'action de l'eau régale et évaporée avec un excès d'acide chlorhydrique pour chasser l'acide azotique. Ces solutions de zinc renferment toujours du fer que l'acide chlorhydrique dissout en même temps que le zinc ; pour assurer la peroxydation du fer, il est toujours bon d'ajouter une petite quantité de chlorate potassique et de porter le mélange à l'ébullition pendant l'épuisement du minerai. On dilue alors la solution

chlorhydrique à 100 c. c. environ avec de l'eau, on ajoute 30 c. c. d'ammoniaque, on fait bouillir, on neutralise exactement avec de l'acide acétique, on ajoute 100 c. c. de l'acétate acide d'ammonium de la composition susdite et on dilue à 500 c. c. environ. Le mélange ainsi préparé renferme tout le zinc en solution, et le fer en est précipité à l'état d'acétate. On procède immédiatement au titrage à une température de 50° à 60° en versant du cyanoferrure jusqu'à ce que la réaction avec l'uranium se produise. Ainsi qu'il a déjà été dit, GALETTI se sert du changement de coloration pour reconnaître la fin de l'opération, quand il y a du fer on peut le distinguer nettement, mais il faut une grande pratique pour être bien certain de ce que l'on fait, aussi est-il préférable d'avoir recours à l'uranium comme indicateur. Quand on se sert d'uranium, il me paraît préférable de diluer beaucoup moins la solution de zinc, et en même temps de la mettre d'accord avec la solution type de cyanoferrure et l'analyse du minerai. La dilution est nécessaire quand on applique la méthode finale de GALETTI, mais il suffit de la moitié de ce volume et même d'une moindre quantité quand on dispose d'un indicateur externe.

6. Dosage à l'état de cyanoferrure dans une solution d'acide chlorhydrique (FAHLBERG et MAXWELL LYTE).

Cette méthode n'est pas applicable en présence du fer, du cuivre, du nickel, du cobalt ; mais le plomb, le manganèse et l'alumine ne gênent pas.

La solution type de cyanoferrure est telle que 1 c. c. = 0^{rr},01 de zinc. LYTE obtient ce résultat en dissolvant 43^{gr},2 de cyanoferrure de potassium pur et diluant à 1 litre. Cette liqueur correspond volume à volume à une solution de 10 grammes de zinc pur dans un excès d'acide chlorhydrique dilué à 1 litre. Mes expériences confirment ces données, mais chaque opérateur fera bien de vérifier ses solutions expérimentalement, en se servant toujours des mêmes quantités de réactifs et des mêmes volumes de liquides. On reconnaît par un sel d'uranium le moment où la réaction du zinc et du ferrocyanure est terminée.

Pratique de l'analyse : Si l'on chauffe une solution de zinc franchement acidulée avec de l'acide chlorhydrique à une température voisine de l'ébullition, et que l'on y ajoute 2 ou 3 gouttes de solution d'uranium, puis que l'on y fasse couler du cyanoferrure à l'aide d'une burette, il se dépose immédiatement du cyanoferrure de zinc blanc ; au moment où la goutte de cyanoferrure tombe dans le mélange il se produit une tache brune de cyanoferrure d'uranium, laquelle disparaît dès que l'on agite le mélange tant que la solution renferme du zinc libre. Au moment où tout le zinc est converti en

cyanoferrure l'addition de la solution en essai colore tout le liquide en brun. Cette addition de l'uranium au liquide sert de guide pour l'essai final sur une plaque de porcelaine, puisqu'au moment où la précipitation est presque complète, la teinte brune disparaît plus lentement. La terminaison réelle est toujours assurée en étalant une ou deux gouttes du liquide sur une plaque, et les mettant au contact d'une baguette de verre trempée dans une solution d'uranium ; quand on reproduit la teinte du titrage primitif de la solution du cyanoferrure, l'opération est terminée.

LYTE donne la méthode suivante pour le traitement de la blende qui renferme du plomb, du cuivre, du fer (*C. N.*, XXI, p. 222).

Exemple : 2 grammes de minéral finement pulvérisé sont mis en ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré et une petite quantité de chlorate potassique, le résidu insoluble est soumis au même traitement, les solutions mélangées sont réduites par l'évaporation, puis refroidies et additionnées, dans un verre à essai, de carbonate de baryum encore humide ; on laisse reposer pendant quelques heures, on filtre dans un matras de 200 c.c. contenant 10 c.c. d'HCl concentré, et l'on dilue jusqu'à 200 c.c. 20 c.c. (= 0^{sr},2) de solution de blende sont versés dans un petit verre à essai, on dilue avec une égale quantité d'eau, on ajoute 3 gouttes de la solution d'uranium et l'on y verse le cyanoferrure avec une burette. Quand on a versé 70 c.c. la teinte brune disparaît lentement ; à ce moment on a recours à l'essai sur la plaque blanche et l'on n'ajoute plus le cyanoferrure que goutte à goutte jusqu'à ce que l'effet voulu soit produit, ce qui arrive à 73 c.c. Comme il faut un léger excès de cyanoferrure pour produire la coloration brune, on a déduit 0,2 c.c., ce qui laisse 72,8 c.c. pour la quantité de cyanoferrure nécessaire à la précipitation du zinc. Les 0^{sr},2 de blende renferment donc 0,0728 de zinc ou 36,4 p. 100.

L'échantillon en question contenait 2,7 pour 100 de cuivre, mais ce métal avait été précipité avec le fer par le carbonate de baryum ; si la quantité de cuivre eût été plus considérable, le procédé n'était plus applicable, à moins que l'on ne se fût débarrassé du cuivre par un autre moyen.

FAHLBERG (*Z. a. C.*, 1874, p. 379) dose le zinc en solution chlorhydrique avec le ferrocyanure et l'uranium pour indicateur, mais il recommande l'addition du chlorure d'ammonium, dans une proportion cinq fois plus grande que celle du zinc.

La solution type de ferrocyanure est réglée de la même façon que dans l'analyse des minerais ; il ne faut pas oublier que la présence d'une grande quantité de sel ammoniacal exerce

une influence sur la manifestation de la coloration avec l'uranium, au point qu'il est de toute nécessité d'opérer avec les mêmes quantités de réactifs et les mêmes volumes de liquide dans tous les cas.

On traite par l'eau régale les minerais qui contiennent de la galène et du cuivre, on fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique, on précipite les métaux lourds par l'hydrogène sulfuré ; on filtre, on peroxyde le fer par l'acide azotique ou une petite quantité de chlorate potassique ; on laisse refroidir, on précipite par l'ammoniaque ; on redissout le précipité et on le reprécipite deux fois pour séparer tout le zinc. Cela fait, les liqueurs ammoniacales mélangées puis neutralisées avec HCl, on ajoute 10 ou 15 c.c. d'HCl concentré, on titre avec le cyanoferrure, sans s'occuper de la présence du manganèse. FAILBERG affirme que ce procédé donne de bons résultats avec les minerais de zinc qui contiennent du plomb, du cuivre, du manganèse et du fer.

7. Dosage du zinc à l'état d'oxalate.

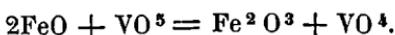
Cette méthode repose sur ce fait que tous les métaux du groupe du magnésium sont précipités en l'absence des sels alcalins par l'acide oxalique, avec addition d'alcool. Il est peu de cas où cette méthode soit applicable ; voici le procédé de W.-G. LEISON (*Silliman's Journ.*, sept. 1870).

Le composé zincique obtenu, de préférence à l'état de sulfate, en solution neutre, est additionné d'une solution concentrée d'acide oxalique et d'une assez grande quantité d'alcool fort. L'oxalate de zinc se dépose immédiatement en une fine poudre cristalline, que l'on débarrasse par des lavages à l'alcool de l'excès d'acide oxalique et que l'on dessèche ; puis on le dissout dans l'acide sulfurique chaud et dilué, et on le titre avec le permanganate ; on calcule la quantité de zinc d'après le poids de l'acide oxalique ainsi trouvé. Si l'oxalate de zinc a été lavé sur un filtre de papier, on ne peut le séparer du papier sans entraîner quelques fibres végétales, lesquelles agissent jusqu'à un certain point sur la solution de permanganate. Aussi est-il préférable de filtrer sur du sable très propre, ce que l'on réalise à l'aide d'un entonnoir spécial conique. Un bouchon pyriforme s'engage assez profondément dans la gorge de l'entonnoir pour empêcher la chute du sable sans arrêter le passage du liquide. Une couche de sable est soigneusement tassée sur l'extrémité renflée du bouchon : le liquide qui contient l'oxa-

late est versé et lavé sur ce sable ; finalement le bouchon est soulevé, et le sable et l'oxalate sont entraînés par des lavages avec l'acide dilué dans un matras bien propre, et l'on complète le titrage.

VANADIUM.

§ 79. Les sels de vanadium ou ses oxydes peuvent être titrés d'une façon satisfaisante par réduction avec une solution titrée ferreuse ; ainsi



1 gramme de Fe représente 1^{sr},630357 de pentoxyde de vanadium.

LINDEMANN (*Z. a. C.*, XVIII, p. 99) recommande l'usage d'une solution de sulfate ammonio-ferreux (double sel de fer) titrée avec $\frac{N}{10}$ bichromate potassique.

Il est nécessaire que le composé vanadique soit au plus haut degré d'oxydation, préférablement dans l'acide sulfurique pur. La coloration bleue du tétr oxyde dans les liquides dilués n'est pas une cause d'erreur dans l'essai avec le cyanoferride.

Quand on se sert d'acide chlorhydrique, il faut prendre de grandes précautions pour s'assurer de l'absence du chlore libre et d'autres impuretés. La fin de l'opération dans le cas de cet acide ne se manifeste pas de la même manière qu'avec l'acide sulfurique, à cause de la coloration du chlorure ferrique, le mélange devient vert clair.

La sensibilité de la réaction n'est pas diminuée par les sels ferriques ou chromiques, par l'alumine, les alcalis fixes, ou les sels ammoniacaux.

Les solutions vanadiques sont très sensibles à l'action des agents réducteurs (voir § 31, 2 f), il faut donc avoir la précaution d'éviter les poussières, les autres matières carbonées, l'alcool, etc.

SIXIÈME PARTIE

APPLICATIONS SPÉCIALES DU SYSTÈME VOLUMÉTRIQUE A L'ANALYSE QUANTITATIVE COMPLÈTE.

ANALYSE DE L'URINE.

§ 80. Le dosage complet et exact des éléments normaux et anormaux de l'urine offre même aux chimistes expérimentés des difficultés plus qu'ordinaires, c'est un travail désespérant

entre les mains des autres chimistes (1). Heureusement que les matières les plus importantes, l'urée, le sucre, les phosphates, les sulfates, les chlorures peuvent être dosés volumétriquement avec exactitude par des opérations ordinaires, ou par des médecins qui ne peuvent consacrer beaucoup de temps à la chimie pratique.

1. Pesanteur spécifique.

On la déterminera en mesurant 10 c.c. d'urine avec une pipette exacte que l'on vide dans un verre à essai ou dans un matras. Le poids constaté est, par exemple, 10^{gr},265; d'où l'on conclut que la densité est 1,0265, celle de l'eau étant 1,000. A défaut d'une balance et d'une pipette exactes, on se sert d'un bon urinomètre.

2. Dosage du chlore (calculé comme chlorure de sodium).

On peut le pratiquer de trois manières :

(a) *Par l'argent* (MOHR) : On mesure dans une capsule mince de platine ou de porcelaine 10 c.c. d'urine, on ajoute 1 gramme d'azotate de potassium pur; on dessèche le tout à siccité et graduellement on chauffe sur une petite lampe à alcool jusqu'à ce que le résidu soit blanc; on dissout ce résidu dans une petite quantité d'eau et on neutralise presque par l'acide azotique dilué; on ajoute 2 ou 3 gouttes de solution de chromate potassique et l'on titre le mélange avec $\frac{N}{10}$ argent, comme au § 37,2.

Chaque c.c. de la solution d'argent représente 0^{gr},005837 de chlorure de sodium, par conséquent si l'on en a employé 12,5 c.c., le poids du sel des 10 c.c. d'urine est 0^{gr},07296, et comme on n'en a pris que 10 c.c., pour avoir le poids de ce sel contenu dans 1000 grammes, on multiplie par 100, ou la virgule déplacée de deux rangs vers la droite donne 7^{gr},296 pour le poids du sel de 1000 c.c. d'urine.

Pour éviter tout calcul, il est commode de mesurer 5,9 c.c. d'urine, d'ajouter 1/2 gramme d'azotate potassique; puis on évapore, on chauffe au rouge et l'on titre comme il est dit plus haut. Le nombre de c.c. de $\frac{N}{10}$ argent représente le nombre de parties de sel contenues dans 1000 parties d'urine.

Exemple : 5,9 c.c. d'urine provenant d'un malade atteint de *diabetes mellitus*, évaporés et titrés comme précédemment, ont exigé 3,1 c.c. de solution d'argent : la proportion de sel est donc 3,1 par 1000 d'urine.

PIBRAM (*Vierteljahresch. f. prakt. Heilk.*, (VI, p. 101) évite la

(1) Pour avoir des renseignements plus complets sur ce sujet, on pourra consulter mon traité de *l'Urine normale et pathologique*, Paris, 1880, librairie Asselin et Cie, un vol. in-8 avec 74 figures. C.M.

nécessité d'évaporer l'urine avec l'azotate de potassium en chauffant l'urine avec du permanganate. 10 c.c. d'urine mélangés à 5 c.c. de $\frac{N}{10}$ permanganate, et 40 c.c. d'eau sont portés à une température voisine de l'ébullition ; il en résulte un précipité brun floconneux qui consiste en matières organiques et en sel manganeux ; on filtre, on obtient un liquide incolore, mais un excès de permanganate communique au liquide une teinte rose. On doit employer assez de permanganate pour obtenir cette teinte, que l'on détruit par une ou deux gouttes de solution diluée d'acide oxalique, et l'on titre le liquide filtré avec $\frac{N}{10}$ argent et le chromate comme il vient d'être dit. Cette méthode conduit à d'excellents résultats. •

(b) *Par la méthode de Volhard* : Cette méthode consiste dans un dosage direct par l'argent et le sulfocyanure d'ammonium (§ 39), elle donne de très bons résultats quand les matières organiques n'abondent pas ; on la pratique comme il suit :

Dans un matras de la capacité de 100 c.c. on met 10 c.c. d'urine et l'on dilue à 60 c.c. ; on ajoute 2 c.c. d'acide azotique pur et 15 c.c. de solution titrée d'argent (1 c.c. = 0^{sr},01 NaCl) ; on ferme le matras, on l'agite bien, puis on étend d'eau distillée jusqu'au volume 100 c.c.

Cela fait, on reçoit le précipité sur un filtre sec, et l'on titre 70 ou 80 c.c. du liquide clair filtré avec la solution type de sulfocyanure d'ammonium, en se servant, comme d'indicateur, de la solution ferrique de la page 133. La force relative des solutions d'argent et de sulfocyanure étant connue, la mesure de la quantité nécessaire de la solution d'argent nécessaire à sa combinaison avec le chlore de 7 à 8 c.c. d'urine se trouve déterminée et calculée en NaCl.

(c) *Par l'azotate mercurique* (LIEBIG) : Le principe de cette méthode est le suivant : — Si une solution d'azotate mercurique exempte d'excès d'acide est ajoutée à une solution d'urée, il se produit un précipité gélatineux qui renferme de l'urée et de l'oxyde mercurique dans la proportion de 1 éq. d'urée pour 4 éq. d'oxyde mercurique ($\frac{1}{2} \text{HgO} + \text{Ur}$). S'il existe du chlorure de sodium dans la solution, le précipité ne se manifeste pas avant que le chlorure de sodium ne soit entièrement transformé en bichlorure de mercure (sublimé corrosif) et en azotate de sodium, et la solution reste limpide jusqu'à ce moment ; dès que ce point est dépassé, l'excès de mercure détermine immédiatement la formation du précipité susdit, si bien que l'urée sert à indiquer la fin de l'opération. Il est donc possible de déterminer la proportion des chlorures d'une urine par cette méthode, si l'on connaît la richesse de la solution mercurielle, puisque 1 éq. d'oxyde mercurique convertit 1 éq. de chlorure de sodium en 1 éq. de sublimé et 1 éq. d'azotate de sodium.

Bien que les détails de ce procédé intéressant soient donnés ici, une longue expérience m'a convaincu que cette méthode, dans quelques cas, donnait des résultats moins bons que les méthodes précédentes. La préparation et l'emploi de la solution mercurielle exigent de très grands soins, et alors même que ces conditions sont bien remplies, dans quelques circonstances les résultats sont absolument incompréhensibles ; aussi la préférence doit-elle être donnée au procédé par l'argent. On prépare la solution mercurielle comme il suit :

Solution titrée d'azotate mercurique. — Il est de grande importance que cette solution soit préparée avec du mercure pur, exempt de métaux étrangers, tels que le bismuth, l'argent, le plomb, qui troubleraient le liquide pendant le titrage et feraient obstacle à ce que l'observateur saisit exactement le moment où la réaction finale se produit ; en conséquence, 18^{gr},42 de précipité mercurique très pur sont traités dans un verre à essai par une suffisante quantité d'acide azotique pur de densité 1,20. On facilite la dissolution par une douce chaleur ; la solution limpide ainsi obtenue est évaporée au bain-marie pour chasser l'excès d'acide libre. Quand le liquide est dense et de consistance sirupeuse, on le transvase dans une éprouvette graduée ou dans un matras, on le dilue au volume d'1 litre : 1 c.c. de cette solution correspond à 0^{gr},01 de chlorure de sodium, ou à 0^{gr},006059 de chlore.

Si l'on n'a pas d'oxyde de mercure pur à sa disposition, on prépare la solution en pesant 25 gr. de bichlorure de mercure, on les dissout dans 1 litre d'eau environ et l'on en précipite l'oxyde par un léger excès de potasse ou de soude caustique. On laisse déposer le précipité de couleur jaune et l'on décante le liquide limpide. On répète les lavages à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus ni alcali ni chlorure alcalin ; on dissout alors le précipité dans une très petite quantité d'acide azotique pur et l'on dilue à 950 c.c. environ. Si le liquide contient un grand excès d'acide azotique, on peut avec précaution le neutraliser avec de l'hydrate ou du carbonate sodique.

Vérification de la solution mercurique. — On y procède en se servant des solutions suivantes :

Chlorure de sodium pur. — 20 grammes par litre.

Solution d'urée. — 4 grammes d'urée pure en 100 c.c.

Solution de sulfate sodique pur. — Saturée à la température

ordinaire. Cette solution sert à régulariser l'action de l'acide qui devient libre pendant la réaction. Ce sel est inutile quand on opère sur de l'urine naturelle.

Manière d'opérer le titrage : On met dans un petit verre à essai 10 c.c. de la solution titrée de chlorure de sodium (= 0^{gr},2 NaCl), puis 3 c.c. de la solution d'urée et 5 c.c. de sulfate sodique. A l'aide d'une burette on fait couler la solution mercurique en agitant sans cesse jusqu'à ce qu'il se forme un précipité blanc permanent. Tout d'abord il peut se produire une simple opalescence due à quelques impuretés du mercure, mais il n'y a pas lieu de s'y arrêter. Si la solution mercurique a été préparée avec un poids net d'oxyde pur, il en faut exactement 20 c.c., mais si elle a été préparée avec de l'oxyde non pesé et récemment précipité, il en faudra un peu moins de 20 c.c. Si l'on trouve que 18,5 c.c. soient nécessaires pour produire la réaction, la solution sera diluée avec de l'eau distillée dans la proportion de 1,5 c.c. pour chaque 18,5 c.c., autrement 925 c.c. seront portés au volume de 1 litre.

Il peut se faire que la solution obtenue avec de l'oxyde sec pesé ne soit pas correcte, en raison des difficultés que l'on éprouve à obtenir ce métal parfaitement pur ; dans ce cas on se servira d'un facteur pour ramener le volume employé au volume normal.

(d) *Solution de baryte pour séparer les acides phosphorique et sulfurique.* — Avant de soumettre l'urine au titrage par la solution mercurielle, il est nécessaire de séparer l'acide phosphorique, et l'agent le mieux approprié à cet objet est un mélange d'un volume d'une solution saturée à froid d'azotate de baryum et deux volumes d'une solution d'hydrate de baryte saturée à froid ; le même mélange est employé avant le dosage de l'urée ; on le désigne simplement sous le nom de *solution de baryte*.

Pratique de l'analyse avec l'urine : 40 c.c. d'urine claire reçoivent 20 c.c. de la solution de baryte ; ce mélange trouble est versé sur un petit filtre sec ; quand une quantité suffisante de liquide clair a été obtenue, on en prend 15 c.c. (= 10 c.c. d'urine) avec une pipette, et on les neutralise exactement avec une ou deux gouttes d'acide azotique. Si le liquide n'était pas alcalin, ce serait la preuve que la solution de baryte n'avait pas été ajoutée en suffisante quantité pour précipiter tout l'acide sulfurique et tout l'acide phosphorique. On s'en assure en faisant tomber une goutte de solution de baryte dans le liquide filtré ; s'il se produit un précipité, il devient nécessaire de faire un mélange de l'urine avec les $\frac{2}{3}$ de son volume ou un égal

volume de solution de baryte ; dans ces cas on prendra 17,5 c.c. ou 20 c.c. de mélange (= 10 c.c. d'urine) ; dans tous les cas l'excès de baryte doit être *soigneusement* neutralisé avec de l'acide azotique.

On porte alors sous la burette de MOHR le vase qui contient le liquide, et l'on fait couler la solution mercurielle, par petites portions, en agitant sans cesse, jusqu'à ce qu'un trouble permanent apparaisse. On lit le volume de solution et l'on en déduit par le calcul la quantité pour 1000 parties d'urine.

Exemple : 15 c.c. de liquide préparé avec un échantillon d'urine, en suivant la marche indiquée précédemment (= 10 c.c. d'urine) ont exigé 6,2 c.c. de solution mercurielle : la quantité de sel présente est donc 0^{sr},062 ou 6,2 parties pour 1000 parties d'urine.

3. Dosage de l'urée (LIEBIG).

A propos des chlorures, il a été question de la combinaison de l'urée avec l'oxyde mercurique en solutions neutres ou alcalines ; le dosage de l'urée est fondé sur cette réaction, et comme le précipité ainsi produit est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, il suffit de préparer une solution de mercure de force convenable et de trouver un indicateur qui permette de reconnaître le moment où l'urée est entièrement combinée avec le mercure et où ce métal est à peine prédominant. Cet indicateur est le carbonate sodique. D'après les instructions de LIEBIG, quand on ajoute la solution mercurielle à l'urine, à l'aide de la burette, si l'on en met de temps en temps une goutte en contact avec quelques gouttes d'une solution de carbonate sodique sur une plaque de verre ou sur un verre de montre, il ne se manifeste pas de changement de coloration aux points de contact des deux liquides jusqu'à ce que l'urée soit entièrement précipitée ; quand ce point est atteint et que le mercure est en faible excès, il se manifeste une coloration jaune due à la formation de l'hydrate d'oxyde mercurique.

Ce composé d'urée et d'oxyde de mercure consiste, d'après l'analyse de LIEBIG, en 1 éq. d'urée et 4 éq. d'oxyde mercurique, si l'acide qui devient libre est neutralisé de temps en temps par le carbonate sodique ou un autre alcali approprié. Si cette neutralisation n'a point lieu, le précipité qui se forme tout d'abord a une autre composition ; il consiste en un précipité formé de 3 éq. d'oxyde mercurique pour 1 éq. d'urée. En vue de produire la coloration jaune avec le carbonate sodique, il doit y avoir un excès de solution mercurielle. Théoriquement 100 parties d'urée exigent 720 parties d'oxyde mercurique ; mais pratiquement il faut 772 parties d'oxyde pour séparer l'urée et

en même temps manifester la coloration jaune avec l'alcali ; par conséquent la solution d'azotate mercurique doit être titrée empiriquement pour qu'elle fournisse des résultats exacts.

Préparation de la solution mercurique. — 77^{gr},2 d'oxyde rouge de mercure, ou 71^{gr},5 de ce métal, sont traités par l'acide azotique, comme il a été dit précédemment en parlant des chlorures, et dans les deux cas la solution a été diluée à 1 litre ; 1 c.c. de ces solutions correspond à 0^{gr},01 d'urée. Le soin extrême de débarrasser le mercure de tous composés métalliques étrangers n'est pas aussi nécessaire que dans le cas précédent, mais il faut autant que possible éviter tout grand excès d'acide libre. DRAGENDORFF préfère employer le bichlorure de mercure à la préparation de la solution titrée ; on pèse 96^{gr},855 de ce sel pur, on le dissout dans l'eau, on précipite par la soude caustique, on lave le précipité par décantation jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de chlore ; on le dissout dans un faible excès d'acide azotique et l'on dilue à 1 litre.

Pratique de l'analyse : On mélange deux volumes d'urine avec un volume de la solution de baryte décrite à propos du dosage des chlorures (réservant au besoin le précipité pour le dosage de l'acide phosphorique), et l'on met 15 c.c. (= 10 c.c. d'urine) de ce liquide dans un petit verre à essai pour procéder au titrage ; on porte sous la burette contenant la solution mercurique (sans neutraliser la baryte en excès comme pour le dosage du chlore), et l'on fait couler la solution mercurielle par petites quantités tant qu'il se forme un précipité distinct. Une plaque de verre reposant sur un papier de couleur sombre est d'abord arrosée avec quelques gouttes d'une solution de carbonate sodique, et l'on porte de temps en temps une goutte du mélange, à l'aide d'une baguette de verre, au contact de la soude. Tant que le précipité est blanc, il y a de l'urée libre dans le mélange ; quand la coloration jaune apparaît distinctement, on cesse de faire couler la solution mercurielle, et l'on calcule en urée la quantité écoulée. Il est toujours prudent de répéter le dosage, en se servant de la première analyse comme guide pour arriver à un résultat plus rigoureux.

Exemple : 15 c.c. d'urine privée de phosphates (= 10 c.c. d'urine naturelle) titrés, comme il vient d'être dit, ont exigé 17,6 c.c. de solution mercurielle ; par conséquent il y a 0^{gr},176 d'urée dans 10 c.c., ou 17,6 parties dans 1000 parties d'urine.

Les expériences de RAUTENBERG (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXXXIII, p. 35) et PFLUGER (*Z. a. C.*, XIX, p. 375) ont démontré que la méthode imaginée par LIEBIG est entachée

d'erreurs nombreuses dues à l'incertitude du point de neutralisation.

Les recherches de PFLUGER sont très complètes ; elles ont amené les modifications suivantes.

Une solution d'urée pure est préparée contenant 2 grammes dans 100 c.c. On met dans un verre à essai 10 c.c. de cette solution et l'on y fait couler 20 c.c. de la solution mercurielle d'un jet continu ; le mélange est immédiatement placé au-dessous d'une burette contenant du carbonate sodique normal, et on fait écouler cette solution, en agitant sans cesse, jusqu'à ce qu'il se manifeste une coloration jaune permanente. On note le volume de la solution sodique ainsi employé à la neutralisation de l'acidité résultant de l'addition de ces 20 c.c. de solution mercurique en présence de l'urée. PFLUGER a constaté qu'en titrant 10 c.c. de solution d'urée par de petites additions de sel mercurique et la neutralisation au fur et à mesure, l'opération est terminée quand on a employé 17, 2 à 17, 8 c.c. de mercure ; mais quand on verse d'un seul trait 19,7 c.c. de mercure, puis immédiatement après la solution normale de carbonate sodique presque jusqu'à neutralisation, enfin en alternant une goutte ou deux de mercure puis de soude, la réaction finale n'est n'atteinte qu'avec 20 c.c. de mercure ; et quand on dose par pesée le sulfure de mercure que peuvent fournir ces 10 c.c. de la solution de mercure, on obtient (moyenne de plusieurs dosages) 0^{gr},7726 de HgO, poids qui concorde exactement avec celui qu'avait donné LIEBIG.

Pour titrer une urine on procède comme il suit :

On place une lame de verre incolore sur une étoffe noire, et on y dépose quelques gouttes d'un mélange épais de bicarbonate sodique (exempt de carbonate neutre) et d'eau à quelque distance l'une de l'autre. On verse la solution de mercure en tel volume que l'on juge convenable, et de temps en temps on met une goutte de mélange blanc à côté du bicarbonate, de façon à ce qu'il y ait contact, mais non pas un mélange complet. Tout d'abord le mélange d'urine reste blanc de neige, mais après des additions successives de solution mercurique il arrive un moment où le jaune succède au blanc. Quand cette coloration s'est manifestée, on mélange deux gouttes rapidement ensemble avec une baguette de verre : la coloration doit disparaître. L'addition du mercure est continuée prudemment jusqu'à ce qu'une légère teinte jaune devienne permanente. C'est le moment de neutraliser avec la soude normale en versant un volume de ce liquide voisin de celui qui a été trouvé nécessaire à la complète neu-

tralisation du même volume de solution de mercure. Si l'on n'a pas mis un trop long temps à atteindre ce point, il suffit de quelques dixièmes de c.c. pour compléter la réaction. Mais si l'on a employé un long temps, il peut se faire que bien que le mélange soit nettement acide, l'addition de la soude y produise une coloration plus ou moins jaune : dans ce cas, il faut recommencer l'analyse, en utilisant le premier essai comme guide pour les quantités de solution de mercure et de soude qui doivent être versées successivement et aussi rapidement que possible jusqu'à ce que l'on ait atteint la réaction finale.

Il est absolument nécessaire, avec ce procédé modifié, de rendre l'urine parfaitement neutre, après l'avoir débarrassée de ses phosphates et de ses sulfates, avec la solution de baryte.

Corrections et modifications. — Dans certains cas les résultats obtenus par la méthode précédente ne sont pas strictement exacts, en raison de l'état variable de la dilution du liquide ou de la présence de matières qui réagissent sur la solution mercurique. Les erreurs sont généralement si faibles que les corrections sont inutiles. Sans entrer dans le détail complet de leur origine, je vais simplement relater les faits, indiquer les modifications à apporter au procédé.

L'urine contient plus de 2 p. 100 d'urée, c'est-à-dire plus de 20 parties par 1000. Cette quantité d'urée exige 20 c.c. de solution mercurielle pour 10 c.c. d'urine. Quand un premier essai a démontré qu'il y a plus de 2 p. 100 d'urée, on ajoute à l'urine pour le second titrage un volume d'eau égal à la moitié de l'excès de solution mercurielle du premier essai sur les 20 c.c. Supposons qu'il ait fallu 28 c.c. de solution de mercure dans le premier essai, il y a donc un excès de 8 c.c.; en conséquence 4 c.c. d'eau seront ajoutés au liquide avant de procéder au second titrage.

L'urine contient moins de 2 p. 100 d'urée. — Dans ce cas, pour chaque 4 c.c. de solution mercurielle en moins de 20 c.c., on déduira 0,1 c.c. avant de calculer l'urée; si, par exemple, il avait fallu 16 c.c. pour produire la coloration jaune avec 10 c.c. d'urine, 15,9 c.c. serait la quantité jugée correcte.

L'urine contient plus de 1 p. 100 de chlorure de sodium, c'est-à-dire plus de 10 parties par 1000. Dans ce cas, on déduira 2 c.c. de la quantité de solution de mercure réellement nécessaire à la production de la coloration jaune avec 10 c.c. d'urine.

L'urine contient de l'albumine. — Dans ce cas on fera bouillir 50 c.c. d'urine avec 2 gouttes d'acide acétique concentré pour

coaguler l'albumine ; on laisse le précipité se déposer et l'on mélange 30 c.c. du liquide clair avec 15 c.c. de solution de baryte, on filtre, on titre les chlorures et l'urée, comme il a déjà été dit.

L'urine contient du carbonate d'ammoniaque. — La présence de cette substance résulte de la décomposition de l'urée, il peut y avoir intérêt à connaître la quantité de ce sel qui a été produite pour la calculer en urée.

Comme la présence du carbonate d'ammoniaque est un obstacle au dosage exact et direct de l'urée par la solution de mercure, on précipite une partie de l'urine, comme d'habitude avec la solution de baryte, puis on évapore au bain d'eau une quantité de liquide filtrée correspondant à 10 c.c. jusqu'à siccité, de façon à chasser l'ammoniaque, puis on dissout le résidu dans un peu d'eau et l'on dose l'urée comme à l'ordinaire. D'autre part, 50 ou 100 c.c. d'urine non précipitée par la baryte sont titrés avec l'acide sulfurique normal et le papier de tournesol ; chaque c.c. d'acide représente 0^{sr},017 d'ammoniaque, ou 0^{sr},030 d'urée.

La correction de PFLUGER relative à la concentration de la solution d'urée diffère de celle de LIEBIG ; sa règle est la suivante :

Etant donné le volume de la solution d'urée + le volume de NaCO³ requis + le volume de tout autre liquide ajouté autre que l'urée et l'appelant V' ; le volume de la solution de mercure étant désigné par V² ; la correction C est alors :

$$C = -(V' - V^2) \times 0,08$$

Cette formule est valable pour les cas où le mélange total est inférieur à trois fois le volume de la solution de mercure employée.

Avec les liqueurs plus concentrées cette formule donne des résultats trop élevés.

Dosage de l'urée par conversion en gaz azote.

Si l'on titre une solution d'urée avec une solution alcaline d'hypochlorite ou d'hypobromite, l'urée est rapidement décomposée et l'azote se dégage, on recueille ce gaz et on le mesure dans un des appareils décrits au chapitre de l'analyse des gaz.

Les expériences avec l'urée pure ont démontré que tout l'azote qu'elle contient peut en être dégagé à l'exception d'un déficit constant de 8 p. 100. Quand on opère sur de l'urine, il y a d'autres matières azotées dans le liquide, de l'acide urique, de l'acide hippurique, de la créatinine, qui cèdent une petite quantité de leur azote au réactif, mais la quantité ainsi obtenue

est insignifiante et négligeable. En conséquence, pour les besoins de la médecine cette méthode de dosage de l'urée est suffisamment exacte.

Dans le cas des urines diabétiques, MÉHU a constaté que le déficit est diminué, et si l'on ajoute du sucre de canne à la glycosurie que renferme déjà l'urine, ce déficit disparaît presque totalement. MÉHU recommande d'ajouter aux urines sucrées une quantité de sucre égale à dix fois celle de l'urée, dans cette condition la différence entre la quantité d'azote réelle et celle que l'on obtient n'excède pas 1 p. 100 (*Bull. de la Soc. chimique* [2], XXXIII, p. 410).

RUSSELL et WEST (*J. C. S.* [2], XII, p. 749) ont décrit un appareil très commode pour pratiquer ce procédé, qui donne d'excellents résultats en un court espace de temps. Cette méthode a fait inventer un grand nombre d'appareils dus à MÉHU, YVON, DUPRÉ, APJOHN, MAXWELL SIMPSON, O'KEEFE, etc., etc., tous

fondés sur le même principe. Ceux qui veulent construire un appareil simple avec les éléments ordinaires des laboratoires feront bien de consulter les dispositions indiquées par DUPRÉ (*J. C. S.*, 1877, p. 534), ou par MAXWELL SIMPSON (*Ibid.*, p. 538).

L'appareil de RUSSELL et WEST est représenté par la figure 40 : c'est un tube à décomposer l'urine, de 9 pouces de longueur et d'environ un demi-pouce de diamètre interne. A deux pouces de son extrémité, on a soufflé une boule allongée, en laissant à son col un orifice de $\frac{3}{8}$ de pouce de diamètre ; la partie renflée contient environ 12 c.c. L'ouverture de ce tube

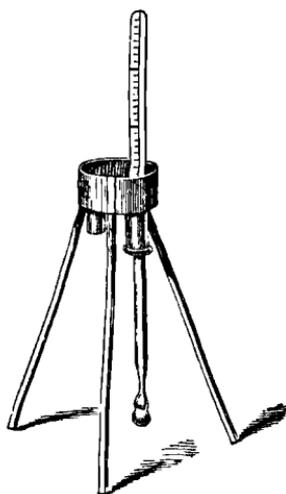


Fig. 40.

est fixée au fond d'une auge d'étain d'environ $1\frac{3}{4}$ pouce de profondeur qui fonctionne comme une cuve pneumatique ; l'auge repose sur trois pieds assez longs pour que l'on puisse passer une lampe à alcool sous la partie renflée du tube. Le tube mesureur des gaz est gradué en centimètres cubes, il est de tel volume qu'il puisse recouvrir l'orifice du tube à décomposition ; un tube de 40 c.c. de capacité est d'un volume commode. RUSSELL et WEST ont expérimentalement fixé les pro-

portions, pour éviter les corrections de pression et de température : 37,1 c.c. d'azote = 0^{re},4 d'urée, car ils ont trouvé que 5 c.c. d'une solution d'urée à 2 p. 100 donnent 37,1 c.c. d'azote à la température et à la pression normales.

Solution d'hypobromite. — On la prépare en dissolvant 100 gr. de soude caustique ordinaire dans 250 c.c. d'eau et ajoutant 25 c.c. de brome ; ce mélange donne une rapide et complète décomposition de l'urée. Il est toujours bon de ne préparer qu'une petite quantité de cette solution.

Pratique de l'analyse : On mesure 5 c.c. d'urine dans le tube à boule placé dans la situation convenable, et on lave les parois du tube avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le tube soit rempli un peu au-dessus de la partie étranglée. On introduit alors un tube de verre dont l'extrémité est garnie d'une boule mince de caoutchouc qui fonctionne comme un tampon sur la partie rétrécie du tube à boule. On verse alors l'hypobromite de sodium dans la partie supérieure du tube jusqu'à ce qu'il soit rempli, puis on remplit à demi la cuvette avec de l'eau.

On remplit le tube gradué avec de l'eau, on en ferme l'ouverture avec le pouce et l'on retourne le tube dans la cuvette. On retire la baguette de verre, et l'on fait glisser le tube gradué sur l'orifice du tube à boule.

La réaction est immédiate, et un torrent de gaz s'élève dans le tube mesureur. Pour prévenir toute perte de gaz due à la rapidité de la réaction, la partie supérieure du tube à boule est un peu étranglée, afin que le gaz s'engage directement au centre du tube mesureur. Avec une solution d'hypobromite de la force susdite la réaction est complète, à froid, en 10 ou 15 minutes ; pour la rendre plus rapide on chauffe un peu la boule. Il en résulte un mélange plus complet des liquides et un dégagement plus rapide du gaz, aussi la réaction est-elle alors terminée en 5 minutes. La réaction est plus rapide et plus complète en présence d'un excès considérable d'hypobromite. Quand la réaction est terminée, le liquide doit encore posséder l'odeur caractéristique de la solution d'hypobromite.

L'étranglement du tube doit être pratiqué avec une certaine mesure, parce que de cet étranglement dépend la rapidité de la réaction. Si les liquides se mélangent trop rapidement, le dégagement des gaz est si rapide qu'il peut s'en perdre une partie. D'un autre côté, si le tube est trop rétréci, la réaction s'effectue avec trop de lenteur.

Le moyen le plus simple de soutenir le tube mesureur est d'engager le tube à boule dans le tube mesureur à l'aide d'un bouchon de liège, et dans ce but le tube à boule s'élève environ

d'un pouce à partir du fond de la cuvette. Le tube gradué est maintenu au-dessus du tube à boule, il est fixé par le bouchon sur le fond de la cuvette. Il est bon d'avoir à sa disposition, sur un autre point de la cuvette, une autre cavité qui serve de support au tube mesureur quand celui-ci n'est pas en service.

Pour éviter les calculs le tube est gradué de telle façon que l'on puisse y lire immédiatement le pourcentage de l'urée de l'urine essayée, c'est-à-dire le nombre de grammes d'urée dans 100 c.c. d'urine; on prend à chaque essai 5 c.c. d'urine. L'azote obtenu est saturé de vapeur d'eau, et son volume est plus ou moins modifié par la température et par la pression. En raison de la faible influence qu'exercent les variations de la pression barométrique sur le volume du gaz, on la néglige assez généralement; si la quantité d'azote obtenue est de 30 c.c., un changement d'un pouce dans la hauteur du baromètre produira sur le total de l'urée une erreur de 0,003; mais pour des expériences plus exactes, il faut tenir compte de la pression.

Dans les salles d'hôpital et dans les chambres où l'on opère presque toujours, la température ne s'éloigne guère de 16°, c'est une compensation heureuse des erreurs que présente cette forme d'appareil dans ces conditions. La tension de la vapeur d'eau et la dilatation du gaz à cette température compensent presque exactement la perte d'azote due à la réaction.

Les auteurs ont trouvé expérimentalement qu'il est très avantageux d'employer 5 c.c. d'urine, parce que cette quantité de liquide donne un volume de gaz (30 c.c. environ) très commode pour l'expérimentation. Ils ont montré que 5 c.c. d'une solution d'urée à 2 p. 100 dégage 37,1 c.c., et ils ont pris ce nombre comme point de départ dans la graduation de leur tube mesureur. Ce volume de gaz est indiqué correspondant à 2 p. 100 d'urée, et de la même manière les autres graduations représentent le pourcentage d'urée.

Si l'urine analysée est très riche d'urée, et qu'elle dégage plus de 30 c.c. de gaz, il est préférable de la mélanger avec un égal volume d'eau, on prend 5 c.c. de cette urine diluée, et on multiplie par 2 le volume du gaz obtenu.

Si l'urine contient beaucoup d'albumine, celle-ci gêne le dosage parce que pendant un long temps la mousse persiste, et la lecture du volume exact du gaz est retardée. Il est alors préférable de se débarrasser autant que possible de l'albumine en la chauffant avec 2 ou 3 gouttes d'acide acétique,

filtrant, et procédant avec le liquide filtré comme de coutume.

Dosage de l'acide phosphorique (voir aussi § 69).

Cette méthode est complètement décrite à la page 273. Les solutions suivantes sont nécessaires :

(1) *Solution titrée d'acétate d'uranium* (p. 274).

(2) *Solution titrée d'acide phosphorique* (p. 276).

(3) *Solution d'acétate sodique* (p. 274) [c].

(4) *Solution récente de cyanoferrure de potassium*. — Environ 1 partie de ce sel pour 20 parties d'eau, ou le même sel en poudre fine.

Pratique de l'analyse : 50 c.c. d'urine claire sont versés dans un petit verre à essai, avec 5 c.c. d'acétate sodique. On chauffe le mélange au bain d'eau, ou autrement, et l'on y fait couler la solution d'uranium, en agitant constamment, tant qu'il se forme un précipité. On prend une petite quantité du mélange avec une baguette de verre et on l'essaie comme il est dit page 275 ; tant que la coloration brune ne se manifeste pas, on continue l'écoulement de l'uranium ; dès qu'apparaît une très faible teinte brune, on arrête l'écoulement et l'on compare la coloration. Si celle-ci coïncide avec la coloration originale obtenue dans le titrage de la solution d'uranium avec une égale quantité de liquide, le résultat est satisfaisant et l'on déduit par le calcul de la quantité d'uranium employée la quantité totale d'acide phosphorique contenue dans 50 c.c. d'uranium ; si l'uranium a été versé accidentellement en trop grande quantité, on ajoute au mélange 10 ou 20 c.c. de la même urine, et l'on continue le titrage en redoublant de précautions. Supposons, par exemple, que la solution d'uranium ait été ajoutée en quantité exacte et que l'on en ait employé 19,2 c.c., les 50 c.c. d'urine contiennent donc 0^{sr},096 d'acide phosphorique (= 1^{sr},92 par 1000). Avec des soins et un peu de pratique les résultats sont très satisfaisants.

Phosphates terreux : Le dosage précédent fait connaître l'acide phosphorique total, mais il est parfois intéressant de savoir quelle est la quantité de cet acide qui est combinée à la chaux et à la magnésie. Dans ce but on mesure 100 ou 200 c.c. d'urine dans un verre à essai, et on ajoute de l'ammoniaque pour rendre le liquide alcalin ; on laisse le vase en repos pendant 10 ou 12 heures pour que le précipité des phosphates terreux se dépose ; on décante le liquide clair sur un filtre, puis on reçoit le précipité et on le lave à l'eau ammoniacale. Cela fait, on perce le filtre, on fait écouler le précipité par des lavages, on lave ensuite le filtre avec de l'acide acétique dilué, et l'on reçoit le liquide dans le vase qui renferme déjà le précipité ; ce dernier se dissout à son tour dans l'acide acétique, on ajoute un peu d'acétate sodique, on porte le mélange au volume 50 c.c. et on le

titre comme précédemment. La quantité d'acide phosphorique ainsi trouvée est déduite de la quantité totale déjà trouvée, la différence indique le poids de l'acide phosphorique combiné avec les alcalis.

6. Dosage de l'acide sulfurique.

Chlorure de baryum normal. — On pulvérise du chlorure de baryum, on le dessèche entre des feuilles de papier à filtrer ; puis on en dissout 30^{gr},5 dans l'eau distillée, on dilue à 1 litre. Chaque c.c. = 0^{gr},01 d'SO³.

Solution de sulfate sodique. — 1 partie dans 10 p. d'eau.

Pratique de l'analyse : On verse 100 c.c. d'urine dans un verre à essai, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on pose le vase sur un bain de sable que l'on chauffe. Quand le mélange est en ébullition, on verse peu à peu la solution de chlorure de baryum tant que le précipité paraît s'accroître. On cesse de chauffer, on laisse reposer pour que le précipité se rassemble. Alors on ajoute une ou deux gouttes que l'on renouvelle tant que le précipité se produit. On économise beaucoup de temps en se servant du filtre de BEALE (fig. 38). On filtre un peu de liquide, que l'on reçoit limpide dans un tube à essai, et on l'essaie avec une goutte de la burette, puis on reverse dans le verre à essai et l'on ajoute une plus grande quantité de chlorure de baryum si on le juge nécessaire. On répète l'opération jusqu'à ce que la précipitation soit complète. Pour être certain que l'on n'a pas employé trop de solution de baryum, on mélange une goutte de la solution claire avec une goutte de la solution de sulfate sodique contenue dans un tube à essai ou placée sur un petit miroir (§ 73,3^e). S'il ne se produit pas de précipité, c'est que l'on peut encore ajouter de la baryte ; s'il ne se produit qu'un léger trouble, l'analyse est terminée ; mais si le précipité est abondant, c'est parce que l'on a versé trop de solution de baryum, et l'essai est à recommencer.

Supposons, par exemple, que l'on ait versé 18,5 c.c. et qu'il se manifeste un léger trouble qui n'augmente plus après une addition d'un autre 1/2 c.c., nous concluons qu'il a fallu entre 18,5 et 19 c.c. de solution pour précipiter tout l'acide sulfurique présent, et qu'en conséquence 100 c.c. d'urine contiennent 0^{gr},185 à 0^{gr},190 de SO³.

7. Dosage du sucre.

La méthode de Fehling est pratiquée comme au § 71.

Pratique de l'analyse : 10 c.c. d'urine limpide sont dilués dans un matras à 200 c.c. avec de l'eau pure, et l'on remplit une grande burette de ce liquide ; 10 c.c. de la solution de cuivre (= 0,05 de sucre) sont versés dans une capsule de porcelaine avec 40 c.c. d'eau distil-

lée ; on place la capsule sur une lampe à alcool ou à gaz au-dessous de la burette, et on fait bouillir son contenu ; à ce moment on fait couler l'urine diluée de la burette, peu à peu, jusqu'à ce que la coloration bleue ait presque disparu. On continue dès lors l'écoulement de l'urine avec beaucoup plus de précautions, laissant le précipité rouge se déposer après chaque addition et en cessant l'action de la chaleur, tant qu'en inclinant doucement la capsule le liquide clair sur les parois blanches de la capsule, on perçoit une très minime teinte bleue. Au moment où la décoloration est complète, on lit la quantité de liquide écoulée, et l'on calcule la quantité de sucre de l'urine comme il suit :

Supposons qu'il ait fallu 40 c.c. d'urine diluée pour réduire 10 c.c. de la solution de cuivre, laquelle quantité correspond à 0^{rs},05 de sucre ; mais l'urine a été diluée de vingt fois son propre volume, par conséquent 40 c.c. représentent seulement 2 c.c. de l'urine originale ; donc 2 c.c. de celle-ci contiennent 0^{rs},05 de sucre ou 25 parties pour 1000.

Dans ses dernières publications PAVY a préparé la solution de cuivre pour s'en servir avec de l'ammoniaque de la façon suivante :

	grammes.
Sulfate de cuivre.....	34,65
Sel de la Rochelle.....	173,0
Potasse caustique.....	160,0
Eau. Q. S. pour.....	1 litre.

120 c.c. de cette solution sont mélangés à 300 c.c. d'ammoniaque ($D = 0,88$) et dilués à 1 litre ; le pouvoir réducteur de la glycose sur ce liquide est dans la proportion de 6 équivalents au lieu de 5, aussi 100 c.c. de cette liqueur représentent non pas 12 c.c. de liqueur de Fehling, mais seulement 10 c.c. ($= 0,05$ de glycose).

Pour absorber les vapeurs ammoniacales on fait communiquer un tube de caoutchouc du matras à réduction à un verre à essai plein d'eau ; l'extrémité du tube est fermée comme par un tampon avec une tige de verre, et une fente est pratiquée dans le tube élastique juste au-dessus du tampon. Cette soupape laisse échapper les vapeurs et s'oppose à l'entrée du liquide dans le cas où le vide se produit.

Le méthode de KNAPP, également applicable à l'urine, est décrite au § 71.

8. Dosage de l'acide urique.

Le dosage de l'acide urique dans l'urine n'est pas souvent

considéré comme important; il se présente pourtant des circonstances où ce dosage est désiré, surtout quand il s'agit de dépôts urinaires. Comme la quantité d'acide urique est très faible, il est nécessaire d'opérer sur 200 à 500 grammes pour effectuer ce dosage.

L'urine étant mesurée dans un verre à essai, on ajoute 5 à 8 c.c. d'acide chlorhydrique pur, on mélange le tout, on couvre avec une plaque de verre, et on laisse le dépôt s'effectuer dans une cave pendant 24 ou 30 heures. Si 200 c.c. d'urine sont violemment agités pendant cinq minutes avec 5 c.c. d'HCl fumant, la séparation est complète en une heure. Après ce temps l'acide urique est déposé en petits cristaux au fond et sur les parois du verre. On décante le liquide qui surnage, on le lave à l'eau distillée froide, puis on le dissout dans une solution de potasse caustique pure, on dilue à 150 c.c. avec de l'eau distillée, on acidule avec de l'acide sulfurique concentré et on titre avec $\frac{N}{10}$ permanganate comme s'il s'agissait d'acide oxalique; chaque c.c. de permanganate correspond à 0,0075 d'acide urique. Cette méthode n'est pas absolument exacte, parce qu'avec l'acide urique il se dépose toujours une certaine quantité de matière colorante de l'urine, qui réagit sur le permanganate comme l'acide urique. La méthode par pesée est soumise au même inconvénient, elle est plus pénible et n'offre pas d'avantages sur cette méthode. HASSALL regarde comme ayant été jusqu'ici estimée trop bas la quantité normale d'acide urique que renferme l'urine, et dit que l'on en obtient une beaucoup plus grande quantité si l'on concentre d'abord l'urine par évaporation avant de faire réagir l'acide chlorhydrique. (*Lancet*, février 1865.)

PAVY (*C. N.*, XXXIX, p. 250) a reconnu que l'acide urique exerce sur la liqueur de Fehling une action réductrice égale à celle de la glycose, et il recommande l'essai par la liqueur ammoniacale de cuivre (p. 262) comme une rapide et exacte méthode de dosage de l'acide urique.

D'après PAVY 1 éq. d'acide urique réduit 3 éq. d'oxyde cuivrique. Les détails de manipulation ne sont pas donnés, la séparation de l'acide urique est d'ailleurs effectuée comme précédemment, et la solution alcaline d'acide urique est versée à l'aide d'une burette dans la solution de cuivre comme s'il s'agissait du dosage du sucre.

Ce procédé et la réaction demandent confirmation.

9. Dosage de la chaux et de la magnésie.

On précipite par l'ammoniaque 100 c.c. d'urine, on redissout le précipité dans l'acide acétique, et l'on y verse assez d'oxalate d'am-

moniaque pour précipiter toute la chaux à l'état d'oxalate. On laisse déposer le précipité dans un lieu chaud, on filtre le liquide clair, on le lave à l'eau chaude, on met de côté le liquide filtré et les eaux de lavage, puis le précipité et le filtre sont entraînés dans le matras, additionnés d'acide sulfurique, la liqueur est diluée largement et titrée avec le permanganate, comme au § 48; chaque c.c. de $\frac{N}{10}$ permanganate exigé représente 0^{sr},0028 de chaux (CaO).

On peut substituer la méthode suivante à la précédente :

Le précipité d'oxalate calcique, après des lavages suffisants, est desséché, puis ce précipité et le filtre sont portés au rouge dans un creuset de platine ou de porcelaine, en vue de convertir l'oxalate calcique en carbonate. A l'aide d'un flacon laveur, on fait passer ce carbonate dans un matras, puis on y verse avec une pipette un excès d' $\frac{N}{10}$ acide azotique. Après la saturation du carbonate calcique, on détermine par $\frac{N}{10}$ alcali caustique la quantité d'acide; chaque c.c. de cet acide représente 0^{sr},0028 de CaO.

Quand on examine des sédiments urinaires ou des calculs au point de vue de l'oxalate calcique, il est bon de les traiter d'abord par la potasse caustique pour en séparer l'acide urique et les matières organiques, puis de les dissoudre dans l'acide sulfurique très étendu et de titrer avec le permanganate; chaque c.c. de $\frac{N}{10}$ solution de permanganate représente 0^{sr},0054 d'oxalate calcique.

Magnésie. — Le liquide filtré et les eaux de lavage provenant du précipité d'oxalate calcique sont réduits par évaporation au bain-marie à un petit volume, après quoi on rend le mélange alcalin avec de l'ammoniaque, on ajoute du phosphate sodique, on laisse déposer pendant 8 à 10 heures dans un endroit un peu chaud, pour que la magnésie se sépare à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On reçoit sur un petit filtre le liquide qui surnage, puis on y verse le précipité; on lave celui-ci, à froid, avec de l'eau ammoniacale, on le dissout dans l'acide acétique, puis on le titre avec la solution d'uranium, comme au § 69; chaque c.c. de solution représente 0^{sr},002815 de magnésie.

10. Ammoniaque.

La seule méthode jusqu'ici appliquée au dosage de l'ammoniaque de l'urine est celle de Schlösing, laquelle consiste à placer une quantité mesurée d'urine, préalablement additionnée d'un lait de chaux, sous une cloche de verre hermétiquement

close, en présence d'un vase contenant une quantité mesurée d'acide titré. En 24 à 36 heures toute l'ammoniaque est passée de l'urine dans l'acide ; le titrage de ce dernier par l'alcali normal fait connaître la quantité d'ammoniaque absorbée.

Une grande objection à faire à ce procédé est le long temps qu'il exige, puisque l'on ne peut appliquer la chaleur, car l'urée en présence des alcalis est décomposée avec dégagement d'ammoniaque. On ne sait d'ailleurs à quel moment l'opération est terminée ; et si la cloche est levée avant que l'absorption soit complète l'analyse est viciée. La disposition suivante est recommandée ; elle est applicable au plus grand nombre des cas : — Quand une solution contenant des sels ammoniacaux est mélangée à une quantité mesurée d'alcali fixe libre, d'une force connue, et que l'ébullition est maintenue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque on trouve que le liquide qui en résulte a perdu une quantité d'alcali libre correspondant à la quantité d'ammoniaque dégagée (§ 18) ; ce qui revient à dire que l'acide qui était combiné avec l'ammoniaque dans le liquide primitif a simplement changé de place, en s'emparant d'autant d'alcali fixe (potasse ou soude) qu'il y a eu d'ammoniaque en quantité équivalente mise en liberté. Quand on traite l'urine par ce procédé, l'urée peut aussi être décomposée en ammoniaque libre, mais heureusement que par ce moyen elle ne peut gêner le dosage de la quantité originale des sels ammoniacaux. La décomposition dans ce cas s'effectue de telle façon, que tandis que de l'ammoniaque libre se dégage à mesure que l'urée se décompose, il se produit dans le liquide en ébullition un carbonate d'alcali fixe (de potassium par exemple), et comme celui-ci réagit comme matière alcaline autant que la potasse libre, il ne gêne à aucun degré le titrage de l'ammoniaque primitive.

Voici la meilleure manière de procéder :

On neutralise exactement 100 c.c. d'urine avec $\frac{N}{10}$ soude ou potasse, comme s'il s'agissait de doser l'acide libre, puis on la verse dans un matras capable d'en contenir une quantité cinq ou six fois plus grande, on ajoute 10 c.c. d'alcali normal, on porte le tout à l'ébullition, on prenant soin que la mousse qui se forme tout d'abord n'entraîne pas le liquide hors du vase. Au bout de quelques minutes la mousse s'abaisse, et l'ébullition devient paisible. Quand toutes les vapeurs ammoniacales sont dégagées, on enlève la lampe, et on laisse refroidir un peu le matras ; puis on en verse le contenu dans

un grand verre, on y verse, à l'aide d'une burette, de l'acide azotique normal, en agitant constamment, jusqu'à ce qu'une fine baguette de verre ou une petite plume plongée dans le mélange et mise au contact d'un papier de tournesol violet ne produise ni tache bleue ni tache rouge. Le nombre de c.c. d'acide normal est déduit des 10 c.c. d'alcali, et le reste calculé comme ammoniacque. 1 c.c. d'alcali = 0^{sr},017 d'ammoniacque.

Exemple : On a pris 100 c.c. d'urine; il a fallu 7 c.c. de $\frac{N}{10}$ alcali pour en saturer l'acide libre; on a ajouté 10 c.c. d'alcali normal, et l'on a fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'une feuille de papier de tournesol rouge humide ne devienne plus bleue quand on la maintient dans le courant de vapeur; il a fallu ensuite 4,5 c.c. d'acide normal pour saturer l'alcali libre; la quantité d'ammoniacque est donc 5,5 c.c., laquelle $\times 0,017$ donne 0^{sr},0935 en 1000 d'urine.

Le mode opératoire précédent n'est pas applicable à l'urine qui a subi déjà un commencement de décomposition due au temps ou à d'autres circonstances et qui contient du carbonate d'ammoniacque libre; dans ce cas il est préférable d'adopter la méthode de SCHLÖSING; ou bien, s'il n'y a pas d'autre alcali libre dans la liqueur, on peut procéder au titrage directement avec l'acide normal.

11. Dosage de l'acide libre.

L'acidité de l'urine résulte sans doute de diverses substances, parmi lesquelles prédominent surtout le phosphate acide de sodium et l'acide lactique. Dans quelques cas il est probable qu'il y a d'autres acides organiques. Dans ces circonstances, le degré d'acidité ne peut être rapporté à une substance en particulier; malgré cela, il est fréquemment désirable d'apprécier cette quantité d'acide, on y procède avantageusement comme il suit :

On mesure dans un verre à essai 100 c.c. d'urine, et l'on y verse $\frac{N}{10}$ alcali à l'aide d'une petite burette, jusqu'à ce qu'une petite baguette de verre ou une plume humectée de ce mélange à l'aide de laquelle on trace des traits sur du papier de tournesol violet ne produise plus de changement de couleur; le degré d'acidité est alors noté comme égal à la quantité employée de $\frac{N}{10}$ alcali.

12. Dosage de l'albumine.

(a) *Par pesée* : 100 c.c. d'urine claire (ou une quantité moindre s'il y a beaucoup d'albumine, et alors on complète les 100 c.c. avec de l'eau) sont mis dans un verre de Bohême de capacité convenable et chauffés au bain d'eau pendant une demi-heure. Si l'urine est suffisamment acide, l'albumine se dépose en flocons. Si cette condition n'est pas remplie et qu'après une demi-heure de chauffe, le

liquide ait un aspect trouble, on ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique, et pas davantage, à moins que l'urine ne soit alcaline, et l'on continue l'action de la chaleur jusqu'à ce que l'albumine se dépose en flocons. A ce moment on met le verre à essai de côté pour que le précipité se dépose, on filtre le liquide clair sur un petit filtre (préalablement desséché à 100° et pesé sec, après refroidissement, entre deux verres de montre maintenus avec une pince); le précipité est alors lavé avec un peu d'eau chaude et porté sur le filtre en évitant toute perte, puis le verre est lavé à l'eau distillée chaude, et l'on détache les dernières traces d'albumine adhérentes à ses parois à l'aide d'une plume. Le filtre et son contenu sont de nouveau lavés à l'eau chaude, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré évaporée sur une lame de verre ne laisse plus de résidu. L'entonnoir qui contient le filtre est alors placé dans un endroit chaud pour que la dessiccation s'effectue graduellement; finalement le filtre est séparé et desséché sur le verre de montre à l'étuve à 110° C.; après la dessiccation on recouvre le verre qui contient le filtre avec un second verre semblable, on les engage tous les deux dans la pince spéciale, on laisse refroidir cet appareil dans un dessiccateur et l'on pèse. Le poids du verre, du filtre et de la pince déduit du poids total donne le poids de l'albumine de 100 grammes d'urine.

(b) *Par mesure*: En vue d'éviter la peine que donne le dosage de l'albumine ci-dessus décrit, BÖDEKER a imaginé une méthode de dosage qui donne des résultats approximatifs quand la quantité d'albumine n'est pas trop faible, par exemple pas inférieure à 2 p. 100. Le principe de cette méthode repose sur ce fait que le cyanoferrure de potassium précipite complètement l'albumine d'une solution acétique dans les proportions atomiques de 211 de cyanoferrure pour 1612 d'albumine.

Solution titrée de cyanoferrure. — Obtenue en dissolvant 1^{gr},309 de ce sel pur dans 1 litre d'eau distillée, 1 c.c. de cette solution précipite 0^{gr},01 d'albumine. Elle doit être récemment préparée.

Pratique de l'analyse: A 50 c.c. d'urine filtrée et limpide on ajoute 50 c.c. d'acide acétique commercial ordinaire, et l'on verse le liquide dans une burette. On dispose alors 5 ou 6 petits filtres de papier fin, et autant d'entonnoirs, on les mouille avec quelques gouttes d'acide acétique et on les remplit d'eau bouillante; par ce moyen on rend beaucoup plus facile la filtration des liquides suivants.

On verse dans un verre à essai 10 c.c. de la solution de cyanoferrure, et l'on fait couler de la burette 10 c.c. du liquide urinaire, on agite et l'on verse dans le filtre n° 1. Si le liquide qui filtre est clair

et de couleur jaune, c'est parce que le cyanoferrure est en excès, et une goutte d'urine y produit un trouble. D'un autre côté, si l'on n'a pas ajouté assez de cyanoferrure, le liquide filtré est trouble et il filtre très lentement ; dans ce cas il arrive fréquemment que l'urine comme aussi le cyanoferrure produisent un trouble. Dans l'essai du liquide filtré relatif à l'excès de cyanoferrure, il faut prendre garde d'ajouter trop d'urine, parce que le précipité de cyanoferrure d'albumine se dissout dans un excès d'albumine.

En conséquence des résultats acquis par le premier filtre, on fait un second essai où l'on accroit de moitié la quantité d'urine ou de cyanoferrure, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on arrive à un point où la solution d'abord en excès est en quantité insuffisante. Un nouvel essai intermédiaire entre cette quantité et la précédente conduit à un dosage exact ; il ne reste plus à faire qu'un essai final.

Exemple : On a mélangé 50 c.c. d'une urine provenant d'un malade atteint de maladie de Bright avec un égal volume d'acide acétique, et on l'a essayée comme il suit :

	Urine.	Cyanoferrure.	Dans le liquide filtré	
			L'urine donne	Le ferrocyanure donne
1.	10 c.c.	10 c.c.	0	précipité.
2.	10	20	précipité.	0
3.	10	15	0	précipité.
4.	10	17.5	0	faible précipité.
5.	10	18	0	0

En conséquence, les 10 c.c. d'urine diluée (= 5 c.c. de l'urine naturelle) contiennent 0^{sr},18 d'albumine, ou 36 parties par 1000.

13. Dosage de la soude et de la potasse.

50 c.c. d'urine sont mélangés avec un égal volume de solution de baryte, on laisse déposer pendant un court temps, on filtre ; puis on mesure 80 c.c. (= 40 c.c. d'urine) de liquide dans une capsule de platine, et l'on évapore à siccité au bain d'eau ; on chauffe le résidu au rouge pour détruire la matière organique, puis après le refroidissement on dissout dans une petite quantité d'eau chaude, on ajoute du carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, on filtre sur un petit filtre, on lave le précipité, on acidule le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, puis on chauffe avec précaution pour chasser tous les sels ammoniacaux. On traite ensuite le résidu avec un peu d'eau et quelques gouttes d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, on filtre, on lave le filtre exactement, on reçoit dans une capsule de platine tarée le liquide filtré et les eaux de lavage ; on évapore à siccité, on chauffe au rouge, on laisse refroidir et on pèse.

Par ce moyen on détermine la quantité totale de la soude et de la potasse à l'état de chlorures. La proportion de chacun des alcalis est obtenue par le titrage du chlore (§. 38), et calculée comme il est dit à la page 131.

14. Dosage total des matières solides.

Le dosage exact de la quantité totale des matières solides est un travail très difficile, parce que, d'une part, le résidu est très hygroscopique, et, d'autre part, parce que l'urée se décompose partiellement sous l'influence de la chaleur nécessaire au déplacement complet de l'eau. On obtient un résultat assez satisfaisant en versant 5 c.c. d'urine dans une capsule peu profonde de platine ou de porcelaine que l'on place à côté d'un vase large contenant de l'acide sulfurique concentré sous le récipient d'une puissante machine pneumatique, on l'y maintient dans le vide jusqu'à ce que toute l'humidité ait disparu.

On obtient un dosage approximatif en évaporant 10 ou 20 c.c. d'urine au bain d'eau, puis desséchant à l'étuve à air à 115° C. jusqu'à ce que le poids du résidu soit à peu près constant.

La seule méthode exacte consiste à mettre 2 ou 3 c.c. au plus d'urine (contenue dans une petite nacelle remplie de fragments de verre) dans un tube large plongé dans l'eau bouillante, à l'une des extrémités duquel est fixé un aspirateur et à l'autre un tube rempli de chlorure de calcium. On place un petit matras entre l'aspirateur et le tube qui renferme l'urine, et dans ce petit matras on met une quantité mesurée d'acide sulfurique normal, de façon à retenir l'ammoniaque évaporée, on en détermine la quantité après l'opération en titrant le liquide acide avec l'alcali normal ; on déduit par le calcul le poids de l'urée et l'on ajoute ce poids au résidu sec réellement obtenu. Pour plus de détails voir le mémoire de NEUBAUER (*Z. a. C.*, II, p. 166).

15. Dosage du poids total des sels.

On évapore à siccité une quantité mesurée d'urine, 10 c.c. par exemple, dans un petit creuset de porcelaine, on ajoute environ 10 gouttes d'acide azotique, et l'on chauffe graduellement le creuset au rouge sombre ; on laisse refroidir, et l'on ajoute une égale quantité d'acide azotique ; on chauffe graduellement jusqu'à ce que le carbone soit totalement brûlé et que le résidu soit blanc ; on laisse refroidir et l'on pèse.

ANALYSE DU SOL.

§ 81. Les instructions suivantes pour l'étude du sol sont rédigées pour servir de guide à ceux qui ne disposent que d'un laboratoire incomplet ou qui désirent ne doser que quelques-uns des éléments du sol.

Les instructions suivantes relatives à l'analyse mécanique, et dont l'importance ne saurait être estimée trop haut, sont dues à NOAD.

1. Analyse mécanique du sol.

(a) *Choix de l'échantillon.* — On ne saurait prendre trop de précautions pour obtenir un échantillon moyen exact. Dans ce but on prend une ou deux livres du sol dans quatre ou cinq points du champ où le sol semble à peu près le même. On mélange bien le tout et l'on prend une livre du mélange pour l'analyse. Tous les échantillons doivent être conservés dans des bouteilles bien closes. On voit assez fréquemment dans un champ, d'ailleurs fertile, quelques points presque stériles, dont les plantes, particulièrement quand ce champ est en récolte blanche, semblent pour un temps tout à fait en pleine vie, mais commencent bientôt à souffrir, à prendre une teinte jaune et à périr. Les échantillons de ces parties ne doivent pas être mélangés avec les autres; ils doivent être l'objet d'un examen spécial, dont les résultats seront comparés à ceux des parties fertiles. En suivant cette voie, les causes de stérilité et les moyens d'y porter remède seront plus aisément découverts.

(b) *Dosage de l'eau.* — On étale un poids donné (soit une demi-livre) de ce sol sur une feuille de papier blanc, on le laisse exposé à l'air dans une chambre sèche pendant quelques heures, on le pèse toutes les deux ou trois heures jusqu'à ce que le poids ne varie plus. La perte de poids indique la quantité d'eau évaporée, mais nullement la quantité totale de l'eau de ce sol. Pour avoir ce poids total on dessèche à l'air sec environ 500 grains (32^{gr}, 399) de ce sol dans un verre à essai plongé dans un bain d'huile chauffé de 150 à 160° C. jusqu'à ce que le poids ne diminue plus. Le résultat donne approximativement la quantité d'eau. La dessiccation *absolue* ne peut être obtenue qu'à une chaleur voisine du rouge, laquelle ne peut être employée, car les matières organiques que le sol renferme seraient altérées ou détruites.

(c) *Pouvoir absorbant.* — On laisse refroidir en vase clos 500 grains (32^{gr}, 399) du sol desséché comme il vient d'être dit; on

les étale sur une feuille de papier, et on les laisse à l'air pendant 24 heures. On note l'augmentation du poids résultant de l'absorption de l'eau, et si cet accroissement s'élève à 10 grains (0^{sr},6479) c'est l'indice que le sol est d'une grande valeur pour la culture.

(d) *Pouvoir de retenir l'eau.* — On met 1000 grains (64^{sr},798) de terre desséchée dans un filtre contenu dans un autre filtre et placés tous les deux dans un entonnoir. On verse de l'eau froide sur le sol, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'elle commence à couler dans le tube de l'entonnoir ; on couvre avec une plaque de verre et on laisse reposer pendant une ou deux heures, en ajoutant quelques gouttes d'eau de temps en temps jusqu'à ce que la terre soit parfaitement imbibée. On enlève le filtre de l'entonnoir, on l'ouvre sur un tissu de lin pour absorber les gouttes d'eau adhérentes au papier. On met sur l'un des plateaux de la balance le filtre externe, et dans l'autre plateau le filtre qui contient la terre ; on pèse exactement pour connaître le poids réel de la terre humide. Supposons qu'il soit 1400 grains (90^{sr},76), cela indique que le sol peut retenir 40 pour 100 d'eau.

(e) *Rapidité de la dessiccation.* — On expose la terre et son filtre sur un plateau, à l'air, pendant 4, 12, ou 24 heures, on pèse de temps en temps. La perte de poids indique la tendance du sol à se dessécher, ce qui peut donner un renseignement utile sur la nécessité de drainer ou non.

(f) *Proportions relatives du gravier, du sable, et de la terre.* — On frotte entre les mains une certaine quantité de terre desséchée à l'air, on sépare seulement et on pèse les pierres. On pèse 4000 grains (259^{sr},2) de cette terre et on la crible au tamis n° 1 de toile de laiton dont les mailles ont un diamètre d'environ 1/10 de pouce (0^m,002539) (1). On sépare le tamis de son tambour et on le place sur une profonde capsule d'évaporation ; on fait passer un courant de vapeur sur son contenu et l'on agite avec une spatule ou avec la main jusqu'à ce que l'eau passe incolore. On porte le résidu dans une autre capsule et on le fait dessécher dans une étuve à eau ; puis on le pèse, on le chauffe au rouge à l'air, et on le pèse de nouveau après refroidissement. La première pesée donne le poids du *gravier grossier*, la seconde fait connaître la

(1) Le pouce anglais = 0^m,02539954.

proportion *des matières organiques* que les graviers contenaient. La terre qui a été passée au tamis n° 1 est ensuite criblée au tamis n° 2, dont les mailles ont environ $1/50$ de pouce de diamètre. On traite le résidu sur le tamis comme la première fois, on dessèche à 100° C., on chauffe au rouge et l'on pèse de nouveau. Les résultats font connaître la quantité de *graviers sablonneux* et de *matières organiques* qu'ils contiennent. On dessèche à l'étuve à eau bouillante une partie de la terre passée au n° 2, et l'on en pèse 500 grains ($32^{\text{gr}}, 399$). On la met dans une capsule profonde ou dans un matras, et on la fait bouillir pendant 20 minutes avec de l'eau. On continue l'ébullition jusqu'à ce que toutes les parcelles soient complètement séparées l'une de l'autre. Le *sable grossier*, le *sable fin*, et les *parcelles dans un grand état de division* sont alors séparées par le procédé suivant recommandé par SCHULTZ :

On laisse refroidir la terre après l'ébullition, puis on la lave dans un verre à décantation (*elutriating glass*) qui est simplement un grand verre à champagne de 7 à 8 pouces de profondeur et d'environ $2 \frac{3}{4}$ pouces à l'orifice, autour duquel on a ajusté un anneau de laiton d'environ un pouce de diamètre, qui porte un tube un peu incliné en bas. On fait passer un courant d'eau continu dans le verre à décantation de manière à maintenir les parcelles de matière dans un constant mouvement d'agitation, d'où il résulte que les parcelles les plus fines sont entraînées vers le tube et l'ouverture du verre et reçues dans un verre à essai ou un autre vase commode. Ce courant d'eau est avantageusement réglé par un réservoir muni d'un robinet auquel on fixe un tube de 12 à 18 pouces de longueur terminé par une fine ouverture. L'extrémité de ce tube arrive près du fond du verre à décantation, et le tube est toujours maintenu à demi plein d'eau. Quand l'eau sort du tube de décharge à peu près claire, on ferme le robinet du réservoir, on enlève le verre à décantation, on décante l'eau qu'il renferme, on lave son contenu dans une petite capsule, on le dessèche, on le pèse, puis on le chauffe au rouge et le pèse de nouveau. Les deux poids font connaître les proportions de *sable grossier* et de *matières organiques*. On abandonne au repos pendant quelques heures le liquide décanté, et l'on décante l'eau dans un autre verre. La matière déposée est le *sable fin* et l'*argile fine*; on peut la soumettre à une nouvelle décantation semblable à la précédente, en diminuant la force et le volume de l'eau de lavage. Cette opération est continuée jusqu'à ce que l'eau passe tout à fait limpide : elle exige parfois trois ou quatre heures, mais avec les dispositions indiquées elle marche seule sans qu'il y ait besoin de surveillance. Le résidu contenu dans le verre

à décantation, le *sable fin*, renferme aussi des matières organiques : on le dose comme précédemment, on le pèse, le chauffe au rouge et le pèse de nouveau.

Nous n'avons qu'à déduire du poids original 32^{gr},399 (500 grains) les quantités de sable grossier et de sable fin, pour obtenir la proportion de la matière finement divisée. Les résultats de cette analyse peuvent être chiffrés comme il suit (SCHULTZ) :

100 parties de terre séchée à 100° C. contiennent, par exemple :

		Substances fixes.	Substances volatiles ou combustibles.
6.90	{	Sable grossier.....	6.90
		Matière organique.....	»
7.10	{	Gravier fin.....	6.43
		Matière organique.....	»
35.50	{	Sable grossier.....	34.37
		Matière organique.....	»
40.00	{	Sable fin.....	38.50
		Matière organique.....	»
10.50	{	Terre fine.....	9.50
		Matière organique, ammoniacque, eau combiné.....	»
<hr/>		<hr/>	<hr/>
100.00		95.70	4.30
Pierres.....		2,10 pour 100.	

Le traitement mécanique du sol est d'une grande importance, et il est à regretter que si peu de nos terres anglaises aient jusqu'à ce jour été soumises à cet examen. La même remarque s'applique à l'analyse des argiles (*clays*). Les opérations précédentes sont également applicables aux *argiles* et aux *terres*, excepté que dans le cas des argiles nous n'avons pas à nous occuper du *gravier*.

Pour être complet, il est bon d'ajouter que le gravier et le sable doivent être mouillés et examinés au microscope, en vue de s'assurer s'ils sont tout à fait siliceux ou s'ils renferment des débris de diverses roches, grès, schiste, granit, trap, pierre calcaire, minerai de fer. On y verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui donne lieu à une effervescence avec les pierres calcaires ; le peroxyde de fer donne une coloration brune avec ce même acide, et l'odeur du chlore si le mélange contient de l'oxyde noir de manganèse.

(g) *Détermination de la densité du sol.* — On dessèche à 100° C. un échantillon de la terre (après en avoir rejeté les plus grosses pierres) dans une étuve à eau jusqu'à ce que son poids ne s'abaisse plus. On remplit d'eau distillée un flacon

ordinaire parfaitement sec, jusqu'à un trait à la lime tracé sur le col, et on le pèse exactement. On rejette une partie de l'eau et on la remplace par 1000 grains (64^{gr},79) de terre sèche. On agite vivement le flacon pour que l'air se sépare de la terre, puis on remplit de nouveau le flacon jusqu'à la marque du col et l'on pèse encore. Le poids de la terre divisé par la différence entre le poids de la bouteille avec la terre et l'eau, et la somme des poids de la terre et de la bouteille d'eau fait connaître la densité ou la pesanteur spécifique. Exemple :

	Grains.	Grammes.
La bouteille avec l'eau seule pèse.....	2000	129.6
La terre desséchée.....	1000	64.8
La somme (représentant le poids qu'auraient la bouteille, la terre et l'eau, si la terre avait été introduite sans déplacement d'eau).....	3000	194.4
Poids réel du sol et de l'eau.....	2600	168.5
La différence (représentant le poids de l'eau dé- placée pour admettre 1000 grains de terre)..	400	25.9

En conséquence, 1000 grains de cette terre ont le même volume que 400 grains (25^{gr},92) d'eau, c'est-à-dire que cette terre est 2 1/2 fois plus lourde que l'eau, puisque $\frac{1000}{400} = 2,5$, sa densité.

(h) *Détermination du poids absolu.* — On pèse une demi-pinte impériale (283^{cc},95) de cette terre bien desséchée. Si on multiplie son poids par 150, on a à très peu près le poids du pied cubique de ce sol dans cet état.

2. Analyse chimique.

L'analyse exacte et complète du sol est une œuvre difficile, qui ne peut pas être menée à bonne fin par l'analyse volumétrique. La plupart des principales substances peuvent être dosées de cette façon, et la méthode qui suit est donnée comme la plus commode.

(1) *Eau.* — 250 grains (16^{gr},202) de terre desséchée et criblée sont pesés dans un creuset de porcelaine, de platine ou de fer, et chauffés pendant un long temps au bain d'eau jusqu'à ce que le poids soit constant. La perte représente la quantité d'eau.

(2) *Matières organiques.* — 50 grains (3^{gr},24) de l'opération 1 sont chauffés au rouge dans un creuset de platine ou de porcelaine jusqu'à ce que toute la matière organique soit détruite ; on laisse alors refroidir le résidu, on le mouille avec une solution de carbonate d'ammoniaque pour faire repasser la chaux à l'état de carbonate, on dessèche dans l'étuve à air à 150° C. La perte indique la quantité de matière organique dans la terre

parfaitement sèche, on fait le calcul pour 100 parties de terre desséchée à l'air.

(3) *Acide carbonique.* — On introduit 50 grains (3^{sr},24) de terre séchée à l'air dans l'appareil fig. 20, et on dose l'acide carbonique comme il est dit au § 27.

(4) *Chlore.* — On calcine dans un creuset de platine 250 grains (16^{sr},2) de terre desséchée à l'air, on laisse refroidir et l'on mouille avec une solution d'azotate de potassium. On dessèche lentement, puis on porte au rouge. Le résidu refroidi est épuisé par l'eau bouillante; le liquide est filtré, neutralisé avec de l'acide acétique, et une portion de ce liquide est titrée avec $\frac{N}{10}$ argent et le chromate, comme au § 38.

(5) *Oxyde de fer.* — Le résidu insoluble de 4 (= 250 grains de terre) (16^{sr},2) est chauffé au bain d'eau, avec de l'acide chlorhydrique pur, pour extraire toute la matière soluble, on filtre la liqueur, on lave le résidu à l'eau bouillante sur le filtre, et l'on conserve ce résidu pour un examen ultérieur. On réunit le liquide filtré et les eaux de lavage, on les dilue à 500 drams (885^{cc},9) et l'on en prend 200 drams (354^{cc}) (= 100 grains ou 6^{sr},479 de terre), on chauffe avec un peu d'acide azotique pour peroxyder le fer, on ajoute un excès d'ammoniaque pour précipiter tout le fer et l'alumine. Si l'on peut doser l'alumine, on reçoit le précipité sur un filtre, on le lave bien, on rejette le liquide filtré et les eaux de lavage, on dessèche le précipité, on le chauffe au rouge, on le pèse. Le résidu composé d'oxyde de fer et d'alumine, avec des traces d'acide phosphorique, est redissous dans un peu d'acide chlorhydrique, la solution est soumise à l'action du zinc ou du chlorure stanneux, puis diluée considérablement et titrée avec $\frac{N}{10}$ bichromate (§34) pour l'oxyde ferrique. La quantité ainsi trouvée déduite du poids du précipité total fait connaître le poids de l'alumine et de l'acide phosphorique. Si l'on n'a pas besoin de doser l'alumine, il n'est pas nécessaire de chauffer le précipité au rouge, mais seulement de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique sur le filtre et de le titrer immédiatement pour le fer. Si une partie du fer existe dans le sol primitif à l'état de protoxyde, un poids donné, par exemple 100 grains, de terre fraîche tamisée et non chauffée au rouge seront épuisés avec de l'acide chlorhydrique pur, la solution filtrée sera titrée directement avec le bichromate.

(6) *Chaux.* — Le liquide filtré et les eaux de lavage de 5 (= 100

grains de terre) sont mélangés à un excès d'oxalate d'ammoniaque, le mélange est laissé en repos dans un endroit chaud pendant une heure ou environ, puis le précipité est recueilli sur un filtre, bien lavé, desséché, puis brûlé avec le filtre. On dissout le mélange de chaux caustique et de carbonate dans un excès d'acide azotique normal et l'on titre comme au § 17.

(7) *Magnésie*. — Le liquide filtré et les eaux de lavage de 6 (= 100 grains de terre) seront évaporés au bain d'eau si leur volume est considérable, on les rend notablement alcalines avec de l'ammoniaque, on ajoute un léger excès d'arséniate d'ammoniaque et on laisse refroidir la solution pendant 12 heures ; pendant ce temps la magnésie se dépose à l'état d'arséniate double d'ammonium et de magnésium. Ce précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'eau ammoniacale (le liquide filtré et les eaux de lavage sont rejetés), puis redissous sur le filtre avec de l'acide acétique, et la solution titrée avec l'uranium, comme au § 69. 1 dram ($1^{\text{re}}, 771846$) de solution normale d'uranium (= 0,03 grains P_2O_5 ou $0^{\text{re}}, 324$) représente 0,02815 grain de MgO ou $0^{\text{re}}, 182$.

(8) *Alcalis*. — Le liquide filtré et les eaux de lavage de 7 (= 100 grains de terre ou $6^{\text{re}}, 479$) renferment les alcalis à l'état de chlorures, en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque, et une petite quantité d'arséniate, on les évapore à siccité au bain d'eau, on chauffe graduellement le résidu jusqu'au rouge, sous une cheminée, pour volatiliser l'arsenic et les autres sels ammoniacaux. Les alcalis restent à l'état de chlorures à peu près purs. On redissout le résidu dans une très petite quantité d'eau, on filtre dans un petit filtre, on évapore à siccité dans un petit creuset et l'on pèse directement. Si l'on désire doser la potasse, on la sépare à l'état de chloroplatinate, ou par la méthode indirecte de calcul, comme au § 38.

(9) *Acide phosphorique*. — Le reste de la solution acide, c'est-à-dire 531 c. c. (= 150 grains de terre) est additionné d'une petite quantité d'acide azotique, chauffé et précipité par l'ammoniaque, comme en 5 ; le précipité est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau bouillante. Le liquide filtré et les eaux de lavage sont mis de côté. On dissout alors le précipité sur le filtre avec de l'acide azotique dilué, on lave un peu le filtre, et l'on fait digérer au bain d'eau, pendant 24 heures, la solution ainsi obtenue avec environ 60 c. c. de la solution molybdique préparée comme il est dit au § 69, 5 a.

S'il se produit un précipité, celui-ci renferme tout l'acide phosphorique (à moins que ce précipité ne soit très abondant, ce qui n'est pas probable) à l'état de phospho-molybdate d'ammoniaque que l'on recueille sur un petit filtre, qu'on lave avec le même liquide, et que l'on redissout dans l'ammoniaque. Cette dissolution ammoniacale est précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; le précipité ainsi obtenu est dissous dans l'acide acétique et titré avec l'uranium comme au § 69.

(10) *Acide sulfurique.* — Le liquide filtré et les eaux de lavage de 9 (= 150 grains de terre) sont dilués à un volume défini, on en prend une portion pour en doser l'acide sulfurique par l'une des méthodes du § 73.

(11) *Ammoniaque.* — 200 à 500 grains (12^{sr},96 à 32^{sr},4) de terre récemment desséchée à l'air sont introduits dans un matras à distiller (fig. 49) avec un peu d'eau et un fragment de cire d'abeilles pour empêcher la mousse ; le tube *d* est rempli de soude ou de potasse caustique, que l'on fait couler dans le matras dès que l'échauffement commence. Sous tous les autres rapports l'opération est conduite comme il est dit au § 48.

(12) *Azote.* — On dessèche 100 grains (6^{sr},479) de terre à 150° C., après refroidissement on les mélange avec de la chaux sodée dans le tube à combustion et l'on chauffe comme de coutume. On reçoit l'ammoniaque dégagée dans l'acide sulfurique normal, puis on titre avec l'alcali normal comme à l'ordinaire ; on peut aussi mettre de l'acide chlorhydrique dans l'appareil à boules, évaporer ce liquide à siccité au bain d'eau, le chauffer à l'étuve à 120° C., enfin titrer résiduellement le chlorure d'ammonium suivant les indications du § 38.

(13) *Résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique.* — La matière insoluble obtenue comme dans l'opération 5 (= 250-grains de terre ou 16^{sr},202) consiste surtout en silicate d'alumine insoluble et en sable, on la met dans une capsule de platine ou de porcelaine, ou dans un grand creuset, on la dessèche, on la mélange avec un excès d'acide sulfurique (D = 1,6). On laisse digérer le mélange pendant quelque temps, puis on le chauffe lentement sous une hotte, pour volatiliser tout l'acide libre ; on laisse refroidir le résidu, on l'épuise par l'eau, on filtre, et l'on précipite le liquide filtré par l'ammoniaque. Le précipité est alors lavé, desséché, chauffé au rouge, et pesé comme « alumine insoluble dans l'acide chlorhydrique. » Le résidu insoluble est du sable quartzueux pur.

ANALYSE DES ENGRAIS.

1. Guano.

§ 82. (1) *Humidité*. — On pèse 100 grains (6^{er}, 479) dans un creuset de platine ou de porcelaine, on les dessèche au bain d'eau jusqu'à poids constant; la perte de poids indique le pourcentage d'humidité. Il ne faut pas oublier que pendant la dessiccation du guano on constate très souvent une perte d'ammoniaque; on peut éviter cet inconvénient en opérant la dessiccation dans un courant d'air à l'aide d'un aspirateur et en faisant passer dans un tube à boules contenant de l'acide sulfurique normal l'air qui a servi à la dessiccation du guano.

(2) *Quantité totale des principes fixes*. — Le résidu de 1 (= 100 grains de guano) est chauffé au rouge sombre pour détruire toute la matière organique; ce résidu devient blanc ou gris; son poids fait connaître le pourcentage des principes fixes, ce poids peut servir de contrôle pour les opérations subséquentes.

(3) *Sable, argile, et autres matières insolubles*. — On fait bouillir le résidu de 2 avec de l'acide chlorhydrique dilué (lequel ne doit pas produire d'effervescence) jusqu'à ce que toute la matière soluble soit extraite; on porte le résidu indissous sur un filtre, on le lave, dessèche, chauffe au rouge, et pèse pour avoir le pourcentage de matières insolubles. Le liquide filtré et les eaux de lavage contiennent toutes les matières solubles, on les dilue à un volume défini, soit 500 drams (885^{cc}, 92).

(4) *Acide phosphorique à l'état de phosphates insolubles* (1). — 200 dm. de la solution préparée comme en 3 (= 40 grains de guano ou 2^{er}, 592) sont précipités par un excès d'ammoniaque, on redissout dans l'acide acétique le précipité de phosphate de chaux et de magnésie, et l'on divise la solution en deux parties,

(1) On dose séparément l'acide phosphorique existant à l'état de phosphates alcalins solubles, d'un gramme de guano simplement épuisé par l'eau et titré avec l'uranium. GILBERT a noté (*Z. a. C.*, XII, p. 1) que dans quelques guanos il existe des nodules de phosphate bicalcique; quand on chauffe au rouge un tel guano, l'acide phosphorique passe à l'état d'acide pyrophosphorique que l'on ne peut doser par les méthodes usuelles d'analyse. Dans ce cas, il est nécessaire de fondre le guano avec un mélange de deux parties de carbonate sodique et d'une partie de chlorate potassique, puis de dissoudre le résidu dans l'acide azotique, de neutraliser avec la soude, d'ajouter de l'acide acétique et de l'acétate sodique, et de titrer comme à l'ordinaire, avec l'uranium.

l'une à titrer avec l'uranium pour l'acide phosphorique total, comme au § 69, le reste est mis en réserve pour :

(5) *Chaux*. — La moitié de la solution acétique préparée comme en 4 est additionnée d'une quantité suffisante d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter toute la chaux ; on laisse le dépôt s'effectuer pendant une heure, on filtre le liquide qui surnage, on réserve le précipité, après l'avoir lavé, pour le titrer comme il est dit au § 48. Le liquide filtré et les eaux de lavage sont réservés.

(6) *Magnésie*. — On rend alcalins par une addition d'ammoniaque le liquide filtré et les eaux de lavage de 5, on laisse le dépôt s'effectuer pendant 12 heures, on recueille le phosphate double d'ammoniaque et de magnésie, on le dissout, et on le titre comme au § 69.

(7) *Alcalis*. — On ajoute au liquide filtré et aux eaux de lavage de 6 une suffisante quantité d'eau de baryte pour séparer tout l'acide phosphorique et l'acide sulfurique ; on isole le précipité par filtration ; on réduit le liquide filtré à un petit volume, on le traite par un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque pour enlever l'excès de baryte ; on acidule par l'acide chlorhydrique le liquide filtré et les eaux de lavage ; on évapore à siccité, on chauffe au rouge, on redissout dans une petite quantité d'eau, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, on filtre dans un creuset de platine ou de porcelaine ; on lave exactement le petit filtre, on dessèche le liquide filtré et les eaux de lavage, on chauffe au rouge, et l'on pèse à l'état de chlorures.

Pour le dosage de la potasse et de la soude de ce mélange on procède comme au § 38, lequel renferme quelques détails relatifs à l'exacte séparation des sels alcalins par la méthode précédente.

(8) *Ammoniaque*. — 10 grains (0^{sr},6479) de guano ou davantage, si ce guano est pauvre d'ammoniaque, sont mis en ébullition avec de la magnésie caustique dans l'appareil distillatoire (fig. 19) et le dosage de l'ammoniaque est pratiqué comme au § 48. On n'obtient ainsi que l'ammoniaque déjà formée.

(9) *Azote et ammoniaque*. — Pour fixer l'ammoniaque on mouille avec une solution concentrée d'acide oxalique 5 à 10 grains (0^{sr},324 à 0^{sr},648) de guano, suivant la qualité, on dessèche au bain d'eau, on mélange avec de la chaux sodée, et l'on procède à la combustion par la méthode ordinaire.

2. — Phosphates bruts et engrais phosphatiques.

L'humidité et les principes constituants fixes sont dosés comme s'il s'agissait du guano.

On traite par l'eau froide 100 grains (6^{gr},479) d'engrais, à l'aide d'un mortier et d'un pilon, on verse chacun des liquides dans un verre à essai, on laisse déposer, on filtre le liquide clair, on fait bouillir une ou deux fois le résidu avec de l'eau, on filtre les liquides dans le même filtre ; enfin on porte le résidu sur le filtre et on le lave à l'eau bouillante. On dilue à 500 drams (885^{cc},9) le liquide filtré et les eaux de lavage, on les met de côté et les étiquette : « *solution aqueuse de 100 grains d'engrais* ».

Le résidu indissous du filtre est passé par l'entonnoir dans le verre à essai dans lequel il a d'abord été digéré, puis ce filtre est traité par l'acide chlorhydrique dilué et chaud, lavé à l'eau bouillante dans le verre à essai, on ajoute une assez forte quantité d'acide chlorhydrique, et l'on fait digérer le tout pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition. On filtre le liquide clair, on lave le résidu jusqu'à épuisement de matière soluble, puis on dilue le liquide filtré et les eaux de lavage à 500 dm., on les met de côté et on les étiquette « *solution acide de 100 grains d'engrais*. »

Le résidu insoluble du filtre est desséché, chauffé au rouge, et pesé, comme sable, argile, etc.

Dans la solution aqueuse on dose la *chaux* et les *alcalis*, comme dans le cas du guano.

L'*acide sulfurique*, comme au § 73.

L'*acide phosphorique*, comme au § 69.

Dans la solution acide qui contient des traces de fer, et probablement de l'alumine, l'acide phosphorique est séparé et dosé comme il est dit au § 69 α .

La *chaux* et l'*acide sulfurique* comme dans la solution aqueuse.

L'*oxyde ferrique*, s'il est nécessaire, par le bichromate et le permanganate.

L'*ammoniaque* et l'*azote* sont dosés par combustion comme pour le guano. Si l'azote existe entièrement à l'état de sulfate d'ammoniaque, il est aisément dosable par distillation comme au § 18.

Mode opératoire spécial pour l'acide phosphorique.

Le procédé suivant de dosage de l'acide phosphorique est effectué dans tous les cas par l'uranium, comme il est dit plus

amplement au § 69. Il suffira de recourir aux détails opératoires et de les pratiquer soigneusement pour arriver à des résultats très exacts.

Des essais répétés coup sur coup, avec des dosages de P_2O_5 par pesée, tant à l'état de phospho-molybdate qu'à celui de phosphate ammoniaco-magnésien, ont donné les résultats les plus concordants dans les mains d'opérateurs habiles et bien connus, parmi lesquels FRESSENIUS, NEUBAUER, STOHMANN, GROESER, KISSEL, etc. La principale difficulté, pour appliquer ces méthodes aux engrais de toutes sortes, est dans la séparation même de l'acide phosphorique sous une forme qui rende son dosage facile et exact.

Dans tous les cas il est bon de se servir d'une solution d'acétate ou d'azotate d'uranium de telle force que 1 c.c. ou 1 dm. (suivant le système de mesure adopté) corresponde à 1 pour 100 de phosphate tricalcique, quand on prend pour l'essai 1 gramme ou 10 grains de la substance primitive. Cette disposition évite tout calcul (voir § 69, 4).

Méthode de Fresenius, Neubauer, et Luck pour l'examen des substances phosphatiques.

FRESSENIUS, NEUBAUER et LUCK ont publié une méthode d'analyse des phosphates tant bruts que manufacturés, ayant pour objet de rendre l'opération aussi rapide que possible sans renoncer à l'exactitude (*Z.a.C.*, X, p. 133). Cette méthode peut être ainsi résumée :

La plupart de ces expériences ont eu pour objet les phosphates bruts, contenant du fer et de l'alumine, tels que les phosphorites de la vallée de la Lahn, et les phosphates manufacturés de la même origine. On sait que ces phosphates sont particulièrement disposés à perdre leur solubilité quand on les conserve, et qu'ils contiennent ce que l'on appelle des phosphates réduits.

Dans le minerai brut il est nécessaire de doser l'acide phosphorique total.

Dans le minerai manufacturé. — (1) L'acide phosphorique soluble dans l'eau froide = a .

(2) L'acide phosphorique réduit = b .

(3) L'acide phosphorique insoluble = c .

Ces trois données représentent l'acide phosphorique total = S .

Dosage de l'acide phosphorique total du minerai brut.

On pèse 5 grammes du phosphate réduit en poudre fine, on les met dans un mortier de porcelaine où on les broie à plusieurs reprises avec environ 10 c.c. d'une solution d'acide sulfurique à 5 pour 100 comme il est dit à la page 282. On prend 110 c.c. du liquide acide froid dilué; on verse ce mélange d'aspect crémeux dans un matras de 250 c.c., on rince le mortier à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau que l'on verse dans le matras jusqu'à environ 200 c.c. On agite vivement le mélange pendant environ quatre heures, puis on dilue à 250 c.c. avec de l'eau, et l'on mélange.

On filtre sur un filtre sec dans un matras sec, puis on verse 100 c.c. du liquide filtré dans un matras de 200 c.c., on rend ce liquide franchement alcalin avec une solution de soude caustique (pour neutraliser l'acide sulfurique), puis on ajoute assez d'acide acétique pour redissoudre le précipité de phosphate calcique. Il se produit toujours un trouble, si la matière brute contient un peu de fer. On dilue le tout à 200 c.c., et on laisse de côté pour que le précipité se dépose. Ce dépôt consiste presque exclusivement en phosphate ferrique. Il doit être recueilli sur un petit filtre sec, le liquide filtré est reçu dans un matras sec, que l'on ferme, que l'on met de côté pour le titrer avec l'uranium, et que l'on étiquette *solution demi-force*. On lave à plusieurs reprises le phosphate ferrique du filtre avec de petites quantités d'eau et finalement pesé à l'état de phosphate ferrique. On rejette les eaux de lavage.

En se servant d'acide sulfurique au lieu d'acide azotique ou chlorhydrique on a en vue d'éviter la dissolution d'une trop grande quantité de fer ou d'alumine. De petites quantités de ces deux oxydes, plus particulièrement celui de fer, entrent toujours en solution. La proportion dissoute paraît très constante; aussi après avoir pratiqué ce procédé pendant quelque temps, un opérateur intelligent juge aisément si la quantité a très notablement varié.

Les auteurs déjà cités ont trouvé que dans les phosphates qu'ils ont tout spécialement examinés, contenant 32 pour 100 P_2O_5 (= 70 pour 100 de phosphate tricalcique), la quantité de P_2O_5 assignée à cette forme de phosphate ferrique était de 2 pour 100. Il s'agissait d'un échantillon contenant une quantité considérable de fer. Il est probable que partout où il y a une suffisante quantité de fer pour entraîner cette quantité de P_2O_5 , cette proportion de précipité se produira quelque soit le pourcentage du phosphate tricalcique. Les auteurs sont d'avis qu'il ne faut pas faire une réduction moyenne, mais une

pesée. Mes expériences prouvent, il est vrai, que si l'extraction par l'acide sulfurique dilué a été bien conduite, et si le résultat n'a pas besoin d'être d'une extrême rigueur, on peut éviter l'ennui de porter le précipité au rouge et de le peser, l'erreur dans tous ces cas étant une petite fraction.

Ce procédé ressemble d'ailleurs beaucoup à celui de la page 276, mais il en diffère par la méthode de titrage. Il est connu que quand une solution de phosphate préparée comme il a été dit plus haut, même après l'addition d'une petite quantité d'acide citrique, vient à être chauffée (et après la séparation du phosphate ferrique), il se produit un précipité, et la plupart des opérateurs ont supposé qu'il était de phosphate ferrique. En réalité, il n'en est point ainsi, il est généralement de phosphate calcique ; et alors quand la liqueur est tirée avec la solution d'uranium, les résultats sont trop bas. En vue d'éviter cet inconvénient, on procède au tirage inverse, c'est-à-dire qu'au lieu de chauffer la solution de phosphate et d'y verser la solution d'uranium, on chauffe la solution d'uranium et l'on y verse la solution de phosphate, jusqu'à ce que la coloration chocolat ne se produise plus ou qu'elle se produise très faible, quand la solution est mise au contact d'une petite quantité de cyanoferrure de potassium sur une petite soucoupe.

Les auteurs recommandent une solution d'acétate d'uranium, titrée à l'aide d'une solution titrée de phosphate sodique. Il est préférable de faire usage d'une liqueur titrée avec le phosphate calcique (§ 69, 4). 25 c.c. de la solution d'uranium sont versés dans un verre à essai, avec 5 c.c. de la solution d'acétate sodique, on chauffe au bain d'eau bouillante, et l'on fait couler la solution titrée de phosphate, à l'aide d'une burette, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution mise au contact du cyanoferrure cesse de donner la coloration brune. La pratique apprend bientôt à l'opérateur combien il doit verser de solution de phosphate dans celle d'uranium avant de commencer à faire l'essai, la coloration jaune de l'uranium disparaissant quand l'opération touche à sa fin.

Ce moyen ayant fait connaître la force de la solution d'uranium, la solution demi-force du phosphate brut peut être alors déterminée comme il suit : — On met 25 c.c. de la solution d'uranium dans un verre à essai, et celui-ci dans un bain d'eau, on ajoute 5 c.c. de la solution d'acétate sodique et l'on verse la solution de phosphate avec une burette comme précédemment. La quantité de la solution de phosphate divisée par 2 fait connaître la mesure de la solution originale qui correspond à 25 c.c. d'uranium.

L'acide phosphorique ainsi trouvé, ajouté à celui que ren-

ferme le phosphate ferrique, donne tout l'acide P_2O_5 contenu dans le minerai brut.

Si l'on dissout 5 grammes de phosphate dans seulement 250 c.c. d'acide, il est nécessaire de faire une correction pour le volume occupé dans le matras par le sulfate calcique produit et les matières insolubles. L'expérience a prouvé que dans le cas du phosphate à 70 p. 100, il y avait environ 0,35 p. 100 P_2O_5 à déduire de la quantité totale obtenue comme précédemment. On n'a pas de correction à faire en se servant d'un matras qui contienne 253 c.c. au lieu de 250 c.c. ; ce qu'il est facile de faire en ajoutant 3 c.c. au matras rempli à 250 c.c. et marquant avec un diamant ou une lime la hauteur à laquelle le liquide s'élève. Les auteurs ont obtenu les résultats comparatifs suivants en pratiquant cette modification de la méthode de l'uranium.

	MÉTHODE	
	uranique volumétrique.	molybdique par pesée.
Un échantillon de phosphorite = P_2O_5	21.54	21.50
— — — — —	32.14	32
— — — — —	32.03	32
Un superphosphate donne P_2O_5 soluble...	14.45	14.29
— (d'un autre échantillon).	13.54	13.40

Examen d'un superphosphate.

(1) *Acide phosphorique soluble.* — L'engrais est épuisé par l'eau froide comme il est dit § 69 (p. 289), le matras est agité de temps en temps pendant deux heures, puis on le laisse reposer ou bien on filtre une partie du liquide pour le titrage. On procède au titrage comme il vient d'être dit pour le phosphate brut.

(2) *Acide phosphorique réduit.* — On le dose directement ou indirectement. Les auteurs qui ont expérimenté les diverses méthodes proposées pour le dosage de cette forme de P_2O_5 , par exemple les méthodes au bicarbonate sodique ou à l'oxalate d'ammoniaque, ne manifestent leur satisfaction d'aucune d'elles ; ils trouvent, comme moi-même, que le procédé à l'oxalate d'ammoniaque est extrêmement trompeur. Ils donnent la préférence à une solution faiblement alcaline de citrate d'ammoniaque comme moyen de ramener en solution P_2O_5 réduit. La solution de citrate doit avoir la densité 1,09. Par la méthode directe, le résidu de 2 grammes d'engrais épuisés par l'eau froide comme précédemment est lavé hors du filtre dans un mortier avec 100 c.c. de la solution de citrate, et par trituration est amené à l'état de crème fine, que l'on verse dans un matras et que l'on fait digérer pendant une demi-heure à la tempéra-

ture de 30 à 40°. On filtre, on lave avec un peu d'eau et de solution de citrate, on évapore le liquide filtré à siccité dans une capsule de platine, on chauffe au rouge avec du carbonate sodique et de l'azotate de potassium, puis on épuise par l'acide sulfurique dilué, et l'on titre avec l'uranium comme il a été dit plus haut.

Ce procédé, il est vrai, est très pénible, il exige un long temps ; aussi lui préfère-t-on la méthode indirecte, et l'on procède comme il suit :

On épuise par l'eau froide deux prises d'essai d'engrais, chacune de 2 grammes, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. On dose en même temps dans l'un des résidus l'acide phosphorique réduit et le P^2O^5 insoluble ($b+c$) par la méthode uranique, en employant à leur dissolution 50 c.c. d'une solution d'acide sulfurique à 5 p. 100, comme dans le cas des phosphates bruts, et broyant dans un mortier.

On broie l'autre résidu de 2 grammes avec 100 c.c. de citrate d'ammoniaque et l'on fait digérer comme pour le procédé direct, on rejette le liquide filtré et les eaux de lavage : le résidu insoluble ainsi obtenu est seulement le phosphate insoluble c . Le filtre est desséché, chauffé au rouge, finalement additionné d'un peu de carbonate sodique, puis dissous avec 50 c.c. d'acide sulfurique dilué et titré comme précédemment avec l'uranium.

Par ce moyen on obtient le phosphate insoluble ($= c$), lequel soustrait du mélange préalablement dosé de P^2O^5 réduit et insoluble ($= b+c$) donne la quantité de P^2O^5 réduit ($= b$).

Nous avons là les données nécessaires au calcul du pourcentage total de P^2O^5 dans un engrais par l'équation

$$S = a + b + c \text{ d'où } (a + b) = S - c.$$

Il n'est pas possible de doser dans une seule opération la quantité d'acide phosphorique soluble et réduit, parce que quand le citrate neutre d'ammoniaque est mélangé au phosphate calcique, il donne du citrate acide d'ammoniaque qui exerce sur le phosphate insoluble une puissance de désagrégation plus grande que le citrate neutre ou faiblement alcalin.

Les dosages nécessaires à la connaissance complète d'un superphosphate sont donc :

$$\begin{aligned} \text{Acide } P^2O^5 \text{ total} &= S \\ \text{soluble} &= a \\ \text{insoluble} &= c \end{aligned}$$

Et de ces dosages on titre la quantité de P^2O^5 réduit avec la formule :

$$b = S - (a + c).$$

Comme exemple, un superphosphate d'une couleur rouge indiquant la présence de beaucoup de fer a été analysé, il a donné les résultats suivants :

1. P ² O ⁵ total.....	15,80 p. 100 = S
2. » soluble.....	3,84 » = a
3. » insoluble.....	7,12 » = c

Par conséquent $b = 15,80 - (3,84 + 7,12) = 4,84$ p. 100.

Remarques sur les phosphates précipités contenus dans les superphosphates.

Jusqu'à présent il n'est pas entré dans l'usage de reconnaître l'existence dans les engrais des phosphates précipités ou réduits. En Allemagne, en France, en Belgique, il est de pratique très commune de les doser et d'en tenir compte dans les analyses commerciales de superphosphates (1).

Le gouvernement belge accepte aujourd'hui un mode d'essai commercial qui diffère légèrement du procédé au citrate qui vient d'être décrit, et qui est dû à PETERMANN.

Les superphosphates sont garantis par les fabricants contenir un certain pourcentage d'anhydride phosphorique assimilable, et le dosage est pratiqué comme il suit :

Solution de citrate d'ammoniaque. — On dissout de l'acide citrique dans une solution d'ammoniaque ; on amène à la densité 1,09. Le liquide est légèrement alcalin ; après l'avoir filtré on le conserve dans une bouteille bien fermée.

Quantité d'engrais à prendre pour l'essai. — Ce n'est point une chose indifférente, car on doit la régler sur l'état de concentration de l'acide phosphorique :

Engrais mélangés ordinaires.....	10 gr.
25 à 30 p. 100 de superphosphates	5
70 à 80 — — — — — ou de phosphate cal-	
cique précipité.....	2

Pratique de l'analyse : 100 c.c. de citrate sont versés dans

(1) La Société d'agriculture de l'Écosse (*Highland agricultural Society*) vient de discuter publiquement la valeur commerciale des engrais phosphatés et autres; elle recommande qu'un certain prix par unité par tonne soit fixé aussi bien pour le phosphate insoluble que pour le phosphate dissous. Il ne peut guère y avoir de doute que les phosphates réduits aient la même valeur pour les récoltes que les phosphates solubles. Les phosphates minéraux bruts finement pulvérisés ont à la longue une égale valeur, mais naturellement ils ne sont absorbés par les plantes que beaucoup plus lentement. Le manufacturier paye l'acide phosphorique total de sa matière première, il a le droit d'exiger des agriculteurs une compensation, à un taux raisonnable.

une bouteille à laver, et le poids nécessaire d'engrais lavé et mis dans un petit mortier avec le liquide, on broie finement avec le pilon, on verse dans un matras de 500 c.c. avec le reste de la solution de citrate.

On fait digérer le mélange et on l'agite de temps en temps vers 35° C. pendant une heure, on laisse refroidir et on dilue à 500 c.c. On filtre pour obtenir un liquide parfaitement clair, et l'on en précipite 50 ou 100 c.c. avec le mélange magnésien comme d'habitude. Après 6 heures de repos le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'ammoniaque, desséché, chauffé au rouge, et pesé comme pyrophosphate magnésien, ou bien on titre le précipité humide avec l'uranium comme il a été dit plus haut.

ANALYSE DE L'EAU NATURELLE ET D'ÉGOUT.

§ 83. L'analyse des eaux naturelles et d'égout a pendant un long temps captivé l'attention des chimistes, mais ce n'est que dans ces derniers temps que des méthodes ont été publiées qui ont donné satisfaction à ceux qui s'occupent de ce sujet à divers points de vue. Les recherches de CLARK, FRANKLAND, MILLER, WANKLYN, TIDY, BISCHOF, WARINGTON et autres sont parvenues aujourd'hui à donner à l'ensemble de cette étude une forme beaucoup plus satisfaisante, si bien que l'on peut dire que, relativement à l'exactitude des procédés et à l'interprétation des résultats au point de vue sanitaire, la question laisse peu à désirer. Ce sujet tiendra une grande place ici ; car la plupart des procédés sont aujourd'hui volumétriques, ils donnent rapidement des résultats exacts, aussi ce sujet général est-il bien du ressort de ce livre.

Comme les procédés sont variés et réclament l'usage de réactifs et d'appareils particuliers, la préparation de ces réactifs et les dispositions de ces appareils vont être décrites avant d'entrer dans le corps du sujet.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS.

A. Réactifs nécessaires au dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

(a) *Solution de NESSLER.* — Dissolvez 62^{gr},5 d'iodure de potassium dans environ 250 c.c. d'eau distillée, mettez de côté quelques centimètres cubes de la solution, et versez dans la grande portion de la liqueur une solution saturée à froid de

bichlorure de mercure jusqu'à ce que l'iodure mercurique cesse de se redissoudre par l'agitation. Dès que le précipité devient permanent, reversez la solution d'iodure de potassium mise à part afin de redissoudre ce précipité, et continuez à verser encore du bichlorure de mercure jusqu'à ce qu'il reste un très léger précipité indissous. La petite quantité de solution d'iodure de potassium mise à part a pour but d'obtenir que le mélange des deux liquides s'effectue sans courir le risque de verser un grand excès de sublimé corrosif.

Cela fait, dissolvez 150 grammes d'hydrate potassique solide (ordinairement en bâtons ou en pains) dans 150 c.c. d'eau distillée, laissez refroidir, versez la solution précédente, et avec de l'eau distillée complétez le volume d'un litre.

Par le repos, il se sépare un précipité brun, la solution devient limpide, et de couleur jaune vert pâle. La liqueur ne peut servir qu'autant qu'elle est parfaitement limpide; elle doit être décantée dans un petit flacon pour l'usage.

(β) *Solution normale de chlorure d'ammonium.* — Dissolvez 1^{gr},9107 de chlorure d'ammonium pur et sec dans un litre d'eau; prenez-en 100 c.c. et complétez le volume d'un litre avec de l'eau distillée. Cette dernière solution renferme la quantité de chlorure d'ammonium qui correspond à 0^{gr},00005 d'azote par c.c. Pour s'en servir on emploie une burette étroite de 10 c.c. de capacité, divisée en dixièmes de c.c.

Si l'on désire doser l'ammoniaque plutôt que l'azote comme ammoniaque on prend 1^{gr},5735 de chlorure d'ammonium au lieu 1^{gr},9107. Chaque c.c. correspond à 0^{gr},00005 d'AzH³.

(γ) *Carbonate sodique.* — On chauffe au rouge dans un creuset de platine du carbonate sodique anhydre pendant une heure, en évitant sa fusion. Pendant qu'il est encore chaud, on le broie dans un mortier bien propre, et on le conserve dans un flacon bien sec à large ouverture.

(δ) *Eau exempte d'ammoniaque.* — Si l'on verse 1 c.c. de solution de Nessler (A, α) dans 100 c.c. d'eau distillée dans une éprouvette de verre, et que l'on n'observe sur la surface blanche (voir dosage de l'ammoniaque) aucune trace de teinte jaune au bout de cinq minutes, l'eau est d'une pureté suffisante pour l'usage. Mais comme cela arrive rarement, on procède ordinairement comme il suit. On distille dans une grande cornue de verre, et mieux encore dans un alambic de cuivre ou d'étain

de 15 à 20 litres, de l'eau distillée ordinaire rendue franchement alcaline par du carbonate sodique. Un condensateur en verre de LIEBIG ou un serpentin d'étain bien propre condense les vapeurs ; ce condensateur est lié à l'appareil distillatoire par un court tube de caoutchouc. On essaye de temps en temps le liquide distillé avec le réactif de NESSLER, tout récemment décrit, et quand le liquide devient exempt d'ammoniaque, on se sert de celui qui distille consécutivement. Il ne faut pas distiller jusqu'à siccité. On substitue ordinairement à l'eau distillée l'eau ordinaire, mais elle est sujette à donner des traces d'ammoniaque par la lente décomposition des matières organiques qu'elle renferme.

B. Réactifs nécessaires au dosage du carbone et de l'azote organiques.

(α) *Eau exempte d'ammoniaque et de matières organiques.* — On maintient en ébullition modérée pendant 24 heures de l'eau distillée additionnée par chaque litre de 1 gr. d'hydrate potassique et 0^{gr},2 de permanganate potassique, dans un appareil semblable à celui qui a servi à obtenir l'eau exempte d'ammoniaque (A, α), et muni d'un condensateur inverse disposé de façon à ramener l'eau condensée dans l'appareil. Au bout de ce temps on adapte un condensateur ordinaire à l'appareil distillatoire, on distille avec soin, et l'on essaye de temps en temps le liquide distillé pour y rechercher l'ammoniaque comme en A, δ . Dès qu'on ne trouve plus d'ammoniaque, on conserve l'eau qui distille à partir de ce moment, et l'on arrête la distillation avant l'évaporation complète. Le bec de la corne ou de l'alambic doit être un peu élevé, afin que le tube qui le relie au condensateur soit le point le plus élevé. Toute parcelle entraînée mécaniquement retourne à l'alambic et ne va pas souiller le liquide distillé. L'eau ainsi préparée est faiblement acidulée avec de l'acide sulfurique et redistillée dans un vase bien propre ; on arrête la distillation avant que l'évaporation soit terminée.

(β) *Solution d'acide sulfureux.* — L'anhydride sulfureux est obtenu en faisant réagir l'acide sulfurique sur des copeaux de cuivre métallique bien nets, que l'on a fait digérer pendant 24 heures, à froid, avec de l'acide sulfurique concentré, puis lavés à l'eau. On fait barbotter le gaz dans l'eau pour le dépouiller mécaniquement des impuretés, et on le reçoit ensuite dans

de l'eau exempte d'ammoniaque et de matières organiques (B, α) jusqu'à ce que la solution en soit saturée.

(γ) *Solution de sulfite sodique.* — L'anhydride sulfureux, préparé et lavé comme il vient d'être dit, traverse une solution de carbonate sodique obtenue en dissolvant du carbonate sodique chauffé au rouge (A, γ) dans de l'eau exempte d'ammoniaque et de matières organiques (B, α). On continue le passage du gaz jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique.

(δ) *Solution de chlorure ferreux.* — On dissout dans l'eau du sulfate ferreux cristallisé pur, on le précipite par de l'hydrate sodique, on lave bien le précipité (en se servant de l'eau B, α pour les derniers lavages) et l'on dissout ce précipité dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique pur. Deux ou trois gouttes de cette liqueur ne doivent pas contenir une quantité appréciable d'ammoniaque. Il est commode de conserver cette liqueur dans une bouteille fermée avec une plaque en guise de bouchon, de façon qu'un petit tube à gouttes puisse toujours y être maintenu pour l'usage.

(ϵ) *L'oxyde cuivrique* s'obtient en chauffant au rouge en présence de l'air, sur le sol d'un four à réverbère, ou dans un moufle, des copeaux de cuivre très divisé, ou des feuilles de cuivre mince coupées en lanières. L'oxyde obtenu par la calcination de l'azotate ne peut servir ici, parce qu'il est presque impossible d'en expulser les dernières traces d'azote. Après l'usage, on extrait l'oxyde de cuivre en brisant le tube à combustion et rejetant la portion qui a été mélangée à la substance examinée. Dès que l'on en a réuni une quantité suffisante, on le soumet à une nouvelle calcination. C'est ce que l'on fait le plus commodément dans un tube de 30 millimètres de diamètre intérieur, et d'à peu près la même longueur que le fourneau. On ferme l'une des ouvertures avec un bouchon, l'on verse l'oxyde de cuivre, on le place sur le fourneau (lequel est incliné d'environ 45° pour produire un courant d'air), on enlève le bouchon et l'on maintient le tube au rouge pendant deux heures. Dans le fourneau à gaz d'Hofmann, qui compte cinq rangs de brûleurs, on peut chauffer deux de ces tubes à la fois si les longs brûleurs d'argile sont placés aux rangées externes, et les courts dans les rangées internes. Si le fourneau n'a que trois rangées de brûleurs, on se sert d'un tube de fer plus petit. Après le refroidissement, on extrait l'oxyde, si la température n'a pas été trop élevée, à l'aide d'un fort fil de fer. et on l'en-

ferme dans un flacon bien fermé, sec et propre. Chaque résultat d'opération est constamment essayé, en en remplissant un tube à combustion de forme usuelle et le soumettant à une combustion ordinaire. Il ne doit fournir que quelques bulles de gaz presque entièrement absorbable par la potasse caustique. (La quantité d'acide carbonique ne doit pas s'élever au delà de 0^{sr},00005 de C). Après la calcination les dernières portions de l'oxyde seront tamisées dans un tamis de laiton bien propre, et conservées pour l'usage.

L'oxyde de cuivre neuf ainsi obtenu d'un four à réverbère sera essayé; s'il n'est pas suffisamment pur, ce qui arrive assez généralement, il sera calciné comme le précédent et soumis à un nouvel essai.

(ζ) *Cuivre métallique.* — On coupe une fine toile métallique de cuivre en bande de 80 millimètres de largeur, on l'enroule aussi serré que possible sur un fil de cuivre de façon à former un cylindre compacte de 80 millimètres de longueur. Celui-ci est immédiatement enveloppé d'un solide étui de feuilles de cuivre mince, qui en joignent les bords sans les recouvrir. La longueur de cette bande de tissu métallique et par conséquent le diamètre du cylindre est réglé de telle façon qu'il s'adapte aisément, mais pas trop lâchement dans le tube à combustion. On prépare un nombre suffisant de ces cylindres, on en remplit un tube à combustion, puis on les chauffe au rouge dans un fourneau, en les faisant traverser par un courant d'air atmosphérique pendant quelques minutes, pour détruire toute la matière organique et recouvrir le cuivre métallique d'une mince couche d'oxyde. Un courant d'hydrogène desséché sur de l'acide sulfurique est alors substitué au courant d'air et l'on maintient le passage de l'hydrogène jusqu'à ce que cet hydrogène sorte libre à l'extrémité du tube. Puis on laisse refroidir, en continuant le passage de l'hydrogène, on enlève les cylindres de cuivre entièrement refroidis et on les enferme dans un flacon. Quand ces cylindres ont servi pendant quelque temps, il faut les soumettre de nouveau à un courant d'hydrogène, pour les rendre propres à l'usage. Il n'est pas besoin de les chauffer de nouveau dans un courant d'air.

(η) *Solution de bichromate de potassium.* — Elle sert à l'absorption de l'anhydride sulfureux que pourrait contenir le gaz obtenu par la combustion des résidus d'eau. Cette solution est saturée, et ne doit remplir aucune autre condition particulière.

On peut aussi se servir du chromate neutre jaune, à la condition de le rendre légèrement acide, sans quoi il absorberait aussi bien l'anhydride carbonique que l'anhydride sulfureux.

(θ) *Solution d'hydrate potassique.* — Solution saturée à froid obtenue en dissolvant l'hydrate de potasse solide dans l'eau distillée.

(ι) *Solution d'acide pyrogallique.* — Obtenue à froid en dissolvant jusqu'à saturation dans de l'eau distillée de l'acide pyrogallique solide obtenu par sublimation.

(κ) *Solution de chlorure cuivreux.* — Une solution saturée de chlorure cuivrique est rendue fortement acide avec de l'acide chlorhydrique; on y introduit une assez grande quantité de cuivre métallique sous la forme de fils ou de tournures; on maintient le mélange dans un flacon bien fermé, jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore.

(λ) *Oxygène.* — A l'extrémité d'un tube à combustion, on souffle une boule d'environ 30 c.c. de capacité, et l'on étire le tube de façon que son diamètre interne pour une longueur de 300 millimètres soit d'environ 3 millimètres. Cette disposition rend aussi petite que possible la capacité de l'appareil en dehors de la boule. On coupe le tube dans sa partie large, à environ 10 millimètres du point où le rétrécissement commence, de façon à laisser une ouverture en forme d'entonnoir. Puis on introduit, peu à peu, du chlorate de potassium bien sec, en poudre grossière, jusqu'à ce que la boule en soit remplie. On coupe l'entonnoir, et à 100 millimètres environ de la boule on courbe le tube sous un angle de 45°, et à 10 millimètres on le courbe à angle droit dans le sens inverse. Cet appareil constitue alors une cornue et un tube de dégagement d'une seule pièce, que l'on peut faire communiquer avec une cuve à mercure comme on le fait d'ordinaire, en évitant que l'extrémité du tube plonge à plus de 20 millimètres au-dessous de la surface, car la pression d'une plus grande colonne de mercure détruirait la boule ramollie par la chaleur. A une douce chaleur, le chlorate potassique entre en fusion et dégage de l'oxygène. Le gaz dégagé est recueilli dans des tubes à essai de 150 millimètres de longueur et de 20 millimètres de diamètre, après avoir rejeté les 60 ou 80 c.c. du gaz qui se dégage tout d'abord, lesquels renferment l'azote de l'air de l'appareil. On prépare cinq de ces tubes ou un plus grand nombre, suivant la quantité d'oxygène dont on a besoin, on les enlève de la cuve à mercure pour

les placer dans des verres à essai; le mercure doit s'élever dans chacun de ces tubes à 10 millimètres au-dessus de l'extrémité du tube. De cette façon on conserve de l'oxygène pendant un long temps, pourvu que l'on ait le soin, si la température s'abaisse beaucoup, de maintenir assez de mercure dans le verre pour que l'extrémité du tube soit toujours couverte. On prend environ 10 c.c. du gaz recueilli dans le premier tube, on le transporte dans un autre tube sur la cuve à mercure, on le traite par l'hydrate potassique et l'acide pyrogallique, et si au bout de quelques minutes ce gaz est absorbé, à l'exception de quelques minimes bulles, on conclut que le gaz des autres tubes peut être considéré comme pur. Sinon, on met de côté le premier tube, on essaye le second tube par le même moyen, et ainsi de suite.

(μ) *Acide métaphosphorique*. — L'acide métaphosphorique glacial, ordinairement vendu sous la forme de bâtons, est généralement exempt d'ammoniaque, ou à très peu près. On en fait une solution contenant 100 gr. par litre. Cette solution doit être assez exempte d'ammoniaque pour que l'on n'en détecte pas la présence sur 10 c.c.

(ν) *Phosphate calcique*. — Préparé en précipitant le phosphate disodique ordinaire avec du chlorure de calcium, lavant le précipité à l'eau par décantation, desséchant et chauffant au rouge pendant une heure.

C. Réactifs nécessaires au dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites (PROCÉDÉ DE CRUM).

(α) *Acide sulfurique concentré*. — L'acide sulfurique ordinaire incolore, exempt d'azotates et d'azotites. On l'essaye par l'une des méthodes décrites ci-après (§ 83,6) pour le dosage de l'azote des azotates.

(β) *Permanganate potassique*. — Dissolvez environ 10 gr. de permanganate potassique cristallisé dans un litre d'eau distillée

(γ) *Carbonate sodique*. — Dissolvez environ 10 gr. de carbonate sodique sec, ou une quantité de carbonate cristallisé exempt d'azotates dans un litre d'eau distillée.

Pour le dosage de l'azote des azotates et des azotites de l'eau qui contient une grande quantité de matières solubles, mais peu d'azote organique.

(δ) *Aluminium métallique*. — Une feuille mince.

(ε) *Solution d'hydrate sodique*. — Dissolvez 100 gr. d'hydrate

sodique solide dans un litre d'eau distillée ; après le refroidissement versez dans une grande éprouvette cylindrique, mettez-y une feuille d'aluminium d'environ 100 centimètres carrés, maintenue au fond de la solution par une tige de verre. Quand l'aluminium sera dissous, faites rapidement bouillir dans une capsule de porcelaine, jusqu'à réduction d'un tiers du volume ; laissez refroidir, et ramenez le liquide à son volume primitif avec de l'eau exempte d'ammoniaque. On est alors assuré de l'absence des azotates.

(ζ) *Ponce broyée.* — On réduit de la ponce en fragments du volume d'un petit pois, que l'on tamise pour enlever la poussière et que l'on chauffe au rouge pendant une heure ; enfin on la conserve en vase bien clos.

(η) *Acide chlorhydrique exempt d'ammoniaque.* — Si l'acide ordinaire n'est pas exempt d'ammoniaque, il sera rectifié sur l'acide sulfurique. Comme on ne se sert que de deux ou trois gouttes de cet acide à chaque opération, il peut suffire que cette dose ne renferme pas une quantité appréciable d'ammoniaque.

Pour le dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites par le procédé de l'indigo.

Les solutions nécessaires à la pratique de cette méthode ont été déjà décrites à la page 253-254.

Pour le dosage des azotites par le procédé GRIESS.

(θ) *Métaphénylène-diamine.* — Solution d'un demi p. 100 de cette base dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique très étendu. Mais cette base n'est pas stable. Si la liqueur est trop colorée, on peut la décolorer partiellement avec du noir animal pur.

(ι) *Acide sulfurique dilué.* — Un volume d'acide pour deux volumes d'eau.

(κ) *Solution normale d'azotite de potassium ou de sodium.* — Dissolvez 0^{gr},406 d'azotite d'argent pur dans l'eau distillée bouillante, ajoutez-y du chlorure de sodium ou de potassium jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure d'argent. Diluez à 1 litre ; laissez déposer le chlorure d'argent, et diluez 100 c. c. du liquide limpide à 1 litre. On conserve cette solution dans un petit flacon bien rempli et fermé, maintenu dans l'obscurité.

$$1 \text{ c.c.} = 0^{\text{milligr}},01 \text{ Az}_2\text{O}_3.$$

La coloration produite par la réaction de l'acide azoteux sur la métaphénylène-diamine est le triamido-azo-benzène ou « brun Bismark ».

D. Réactifs nécessaires au dosage du chlore à l'état de chlorures.

(α) *Solution titrée d'azotate d'argent.* — Dissolvez 2^{gr},3944 d'azotate d'argent recristallisé dans de l'eau distillée et diluez à 1 litre. Pour l'usage, il est commode de mesurer cette solution avec une burette qui contienne 10 c.c. divisés en dixièmes.

(β) *Solution de chromate potassique.* — Une solution concentrée de chromate neutre potassique exempte de chlore. On la conserve commodément dans un flacon pareil à ceux qui contiennent le chlorure ferreux (B, δ).

E. Réactifs nécessaires à la détermination de la dureté.

(α) *Solution titrée de chlorure de calcium.* — Dissolvez dans l'acide chlorhydrique étendu, dans une capsule de platine, 0^{gr},2 de calcite pur cristallisée (Ca CO_3), versez l'acide peu à peu, en couvrant la capsule avec un disque de verre pour empêcher les projections. Quand la dissolution sera complète, évaporez à siccité au bain d'eau, ajoutez un peu d'eau distillée, et évaporez de nouveau à siccité. Répétez l'évaporation pour assurer le déplacement complet de l'acide chlorhydrique. Finalement, dissolvez le chlorure de calcium dans l'eau distillée, et complétez un litre.

(β) *Solution titrée de savon potassique.* — Broyez dans un mortier 150 parties d'emplâtre de plomb et 40 parties de carbonate de potassium sec. Quand le mélange sera complet, ajoutez un peu d'alcool méthylique, et continuez la trituration jusqu'à ce qu'il se soit formé une crème bien homogène. Laissez reposer pendant quelques heures, puis jetez sur un filtre, et lavez pendant quelque temps avec de l'alcool méthylique. La solution concentrée de ce savon sera diluée avec un mélange d'un volume d'eau distillée et deux volumes d'alcool méthylique (considérant la solution de savon comme de l'alcool méthylique), jusqu'à ce que 14,25 c.c. exactement mesurés soient nécessaires à la formation d'une mousse permanente avec 50 c.c. de la solution de chlorure de calcium (E, α), l'expérience étant faite exactement comme pour la détermination de la dureté de l'eau. On fait d'abord un essai préliminaire avec une petite quantité de la solution concentrée de savon, pour connaître sa force.

Après avoir dilué la solution à peu près à sa force exacte, on la laisse déposer pendant 24 heures, puis, si cela est nécessaire, on la filtre, et on l'amène au degré rigoureux de concentration qu'elle doit avoir. Il est préférable de faire tout d'abord une liqueur un peu trop forte, et de l'amener au degré de concentration voulu, parce qu'il est plus facile d'y ajouter de l'alcool que de la solution concentrée de savon.

PROCÉDÉS ANALYTIQUES.

Pour avoir, au point de vue de la salubrité, une opinion sur les caractères d'une eau naturelle ou de source, il suffit dans le plus grand nombre des cas de doser l'azote qui existe à l'état d'ammoniaque, le carbone organique, l'azote organique, le poids total des matières solides, l'azote à l'état d'azotates et d'azotites, les matières en suspension, le chlore, la dureté ; le dosage de ces matières sera étudié dans ses détails dans les pages suivantes ; celui des autres impuretés le sera plus brièvement.

La méthode de dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque est substantiellement celle qui a été décrite par feu W.-A. MILLER (*J. C. S* [2], III, p. 125), et celle du carbone organique et de l'azote est celle que l'on doit à FRANKLAND et à ARMSTRONG, décrite dans le même recueil ([2], VI, p. 77 et suivantes).

1. Levée des échantillons.

Les points à prendre en considération sous ce titre sont les vases à employer, la quantité d'eau nécessaire, la méthode à suivre pour avoir un échantillon qui représente fidèlement la masse.

Il faut rejeter les bouteilles de grès ; elles peuvent modifier la dureté de l'eau et sont plus difficiles à nettoyer que celles de verre. Il faut autant que possible se servir de bouteilles de verre munies d'un bouchon de verre ; celles que l'on désigne sous le nom de « Winchester quarts », qui contiennent environ 2 litres et demi, sont très commodes. Une de ces bouteilles contient assez de liquide pour l'analyse générale d'une eau de source ou de rivière très souillée ; deux sont nécessaires pour les eaux de sources et les eaux des rivières et des torrents ordinaires, et trois pour l'eau des lacs et des sources de montagnes. Une analyse plus détaillée entraîne nécessairement la consommation d'une plus grande quantité d'eau.

On ne doit se servir que de bouchons neufs, bien lavés dans l'eau où l'on a puisé l'échantillon.

Pour lever un échantillon dans une source, une rivière ou

un réservoir, on y plonge la bouteille elle-même, si cela est possible, au-dessous de la surface liquide ; mais s'il faut se servir d'un vase intermédiaire, on veille à ce qu'il soit parfaitement propre et bien rincé à l'eau. On évitera la surface de l'eau comme aussi les dépôts du fond.

Pour prendre un échantillon au moyen d'une pompe ou d'un robinet, on laisse couler l'eau qui a séjourné dans la pompe ou dans le tuyau de conduite avant de recevoir le jet directement dans la bouteille. Si l'échantillon représente l'eau d'une ville, il sera pris au tuyau qui communique directement à la principale rue et non pas à une citerne.

Dans tous les cas, on remplit d'abord complètement la bouteille avec l'eau, on la vide, on la rince une ou deux fois avec cette eau, on la remplit enfin jusque près du bouchon, et on la ferme solidement.

Au moment de la prise de l'échantillon, on note le nom de la source, soit qu'il s'agisse d'une source profonde ou peu profonde, ou d'une rivière, ou d'un torrent, comme aussi le nom du lieu, afin que son identité soit très clairement établie.

S'il s'agit d'un puits, on détermine la nature du sol, du sous-sol, et de la couche d'où l'eau jaillit, la profondeur et le diamètre du puits, sa distance des puisards voisins, des drains et des autres sources qui pourraient la souiller ; si l'eau traverse une couche imperméable avant d'arriver à celle d'où elle jaillit, et si les parois du puits sont ou non imperméables à l'eau.

Si l'échantillon est celui d'une rivière, on indique la distance de la source de la rivière au point où l'eau a été prise, on note quelles causes d'altération elle a pu subir entre ces deux points et la nature géologique des pays qu'elle traverse.

S'il s'agit d'une source, on note la couche dont elle jaillit.

2. Observations préliminaires.

Pour opérer sur un liquide bien homogène, il faut l'agiter chaque fois que l'on en prend pour un essai quelconque. On examine la *coloration* du liquide dans un cylindre étroit, profond, reposant sur une surface blanche. Il est bien de comparer le liquide à l'eau distillée dans un vase semblable. On apprécie mieux la *saveur* et l'*odeur* quand l'eau est chauffée vers 30 à 35° C.

Avant de procéder à l'analyse quantitative, il est nécessaire de décider si l'eau sera filtrée ou non avant l'analyse. Cette dé-

cision dépend du but que l'on se propose en analysant l'eau. Il est de règle générale, si l'on doit tenir compte des matières en suspension, que l'eau soit filtrée avant que l'on opère le dosage du carbone organique et de l'azote, de l'azote à l'état d'ammoniaque et du poids total du résidu; s'il en est autrement, on se borne à l'agiter. Si l'on ne détermine pas la nature des matières en suspension, on note l'aspect clair ou trouble de l'eau. C'est ce qu'il convient de faire au moment où l'on mesure une certaine quantité d'eau pour le dosage du carbone organique et de l'azote. Pendant que l'on mesure le liquide, on tient le matras ou le flacon entre l'œil et une bonne source lumineuse, mais avec un corps opaque, tel qu'un barreau de fenêtre, de façon que sur la ligne qui part de l'œil et se rend au centre du flacon, toutes les parcelles en suspension apparaissent bien éclairées sur un fond sombre.

L'eau d'un puits récemment percé ou qui a été troublée par la chute de substances minérales non nuisibles par une cause momentanée et exceptionnelle sera filtrée; dans la plupart des cas la détermination des matières en suspension est inutile. Le mélange des matières organiques de toutes sortes ôte presque toujours toute sa valeur à l'échantillon.

3. Dosage de l'azote comme ammoniaque.

On met 50 c.c. d'eau dans une éprouvette cylindrique d'environ 150 millimètres de hauteur et d'environ 70 c.c. de capacité, on place l'éprouvette sur un carreau émaillé blanc ou sur une feuille de papier blanc. On ajoute 1 c.c. de la solution de NESSLER (A, α), on agite avec une baguette de verre bien propre, puis on laisse reposer pendant une minute ou à peu près. Si la coloration ne paraît pas plus forte que celle que l'on produit quand 1 c.c. de la solution normale de chlorure d'ammonium (A, β) est ajouté à 50 c.c. d'eau exempte d'ammoniaque (A, δ) et traité de la même manière, on emploie un demi-litre d'eau pour le dosage. Si la coloration est plus foncée, on en prend une quantité proportionnellement plus petite; mais il n'est pas commode d'en employer moins de 20 ou 25 c.c.

Si l'on a décidé que l'eau serait filtrée avant l'analyse, il faut avoir soin, si elle ne contient qu'une faible quantité d'ammoniaque, d'employer un filtre de papier exempt d'ammoniaque. Si ce papier n'est pas exempt d'ammoniaque, on le trempe dans l'eau ammoniacale pendant un jour ou à peu près, et quand

on en fait usage, on rejette les premières parties du liquide filtré. Le lavage à l'eau, même répété pendant quelque temps, est généralement inefficace. Quand l'eau est très ammoniacale, telles sont les eaux polluées et des égouts, on peut ne pas tenir compte de l'ammoniaque du filtre de papier. On peut aussi négliger une quantité modérée de matières en suspension, même s'il faut filtrer l'eau pour le dosage du carbone et de l'azote organiques et des matières solides totales.

L'eau, filtrée ou non filtrée suivant le cas, doit être exactement mesurée et versée dans une grande cornue, reliée par un tube de caoutchouc à un condensateur de LIEBIG, le volume étant complété, s'il le faut, jusqu'à 400 c.c. avec de l'eau exempte d'ammoniaque. On ajoute 1 gr. de carbonate sodique (A, γ) et on distille rapidement, en appliquant la flamme directement sur la cornue et recueillant le liquide distillé dans la petite éprouvette de verre précédemment décrite. Quand on a recueilli environ 50 c.c. dans la première éprouvette, on la met de côté et on recueille encore 50 c.c. ; on enlève la lampe et l'on ajoute au second produit de la distillation 1 c.c. de la solution de NESSLER ; on agite avec une baguette de verre propre, et on laisse en repos sur une plaque de faïence blanche ou sur une feuille de papier pendant cinq minutes. Pour doser l'ammoniaque, on mesure dans une semblable éprouvette autant de solution normale de chlorure d'ammonium que l'on juge d'après la coloration qu'il y en a dans le liquide distillé ; on complète avec de l'eau distillée pour avoir le même volume liquide, et l'on traite par la solution de NESSLER exactement de la même manière. Si, après le repos, on a la même intensité de coloration dans les deux cylindres, on conclut qu'ils contiennent une égale quantité d'ammoniaque, et celle-ci est connue dans l'éprouvette d'essai ou témoin. Si cette coloration n'est pas la même, on fait un nouvelessai avec une quantité plus ou moins grande de chlorure d'ammonium. Ce chlorure d'ammonium ne doit pas être ajouté après la solution de NESSLER, car il se produirait alors un trouble qui empêcherait toute comparaison exacte. Si, dans le second produit distillé, l'ammoniaque n'est pas en quantité supérieure à celle qui est contenue dans 0,2 c.c. de la solution normale de chlorure d'ammonium, il n'y aura pas lieu de continuer la distillation ; mais s'il en est autrement, on continuera les distillations successives et on les essayera jusqu'à ce que les liquides ne renferment plus d'ammoniaque. Si le second pro-

duit distillé renferme une quantité d'ammoniaque correspondante à 0,4 c.c. ou moins de la solution de chlorure d'ammonium, on pourra opérer le dosage du premier produit de la même manière ; mais si le second produit contient une plus grande quantité d'ammoniaque, le premier produit sera mesuré, on en prendra une portion déterminée que l'on diluera à 50 c.c. avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque de façon qu'elle contienne suffisamment d'ammoniaque pour donner une coloration assez intense pour rendre la comparaison facile. On ne peut commodément se servir d'une coloration plus intense que celle que donnent 2 c.c. de chlorure d'ammonium, lorsqu'il y a une grande quantité d'ammoniaque, comme c'est le cas avec les eaux d'égout, on évite la peine d'en distiller comme précédemment 100 c.c. environ, et on en prend immédiatement une portion déterminée que l'on traite comme il vient d'être dit. Si le liquide donne lieu à des projections pendant la distillation, on dispose la cornue de telle façon que le point où elle est mise en communication avec le condensateur soit le plus élevé de l'appareil, on procède à la distillation avec une plus grande lenteur, en évitant tout retour dans la cornue de matières entraînées mécaniquement. L'ammoniaque dosée dans tout le liquide distillé, on ajoute tout le volume correspondant de la solution de chlorure d'ammonium ; puis, si l'on a employé 500 c.c. pour l'expérience, le nombre de c.c. de chlorure d'ammonium employés divisé par 100 donne la quantité d'azote comme ammoniaque dans 100000 parties d'eau ; si l'on en a employé une moindre quantité, y c.c., on multiplie le volume du chlorure d'ammonium par $\frac{500}{y}$ et l'on divise par 100 comme précédemment.

Avant de commencer l'opération, on s'assure que la cornue et le condensateur ne renferment pas d'ammoniaque en y distillant une petite quantité d'eau ordinaire ou d'eau distillée avec du carbonate sodique jusqu'à ce que le liquide distillé soit exempt d'ammoniaque. On enlève alors le résidu, après chaque dosage, à l'aide d'un siphon de verre, sans démonter la cornue. Quand on doit distiller une petite quantité d'eau, le résidu d'une opération précédente peut être laissé dans la cornue, au lieu d'y ajouter de l'eau exempte d'ammoniaque, mais à la condition que la distillation précédente aura été prolongée assez longtemps pour qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque.

En présence de l'urée le dégagement d'ammoniaque est de longue durée, en raison de la décomposition de l'urée. Dans

ce cas on recueille le liquide distillé par petites quantités, et dès que la diminution de la quantité d'ammoniaque a tout d'abord cessé, on néglige le reste, parce que cette dernière portion provient presque entièrement de la décomposition de l'urée.

4. Dosage du carbone et de l'azote organiques.

Ce dosage doit être fait immédiatement après celui de l'azote comme ammoniaque. S'il y a moins de 0,05 partie par 100000 parties, il faut prendre 1 litre; s'il y a plus de 0,05 et moins de 0,2, un demi-litre; s'il y a plus de 0,2 et moins d'1,0, un quart de litre; au delà de 1,0, on prend 100 c.c. ou moins. Ces indications serviront de guide dans le traitement des eaux ordinaires et d'égout, mais elles sont sujettes à des variations dans les cas exceptionnels. Il faut éviter une quantité trop grande qui imposerait une peine inutile pendant l'évaporation, un résidu et des gaz en volumes considérables et incommodes. S'il y a lieu de filtrer avant l'analyse, on prendra vis-à-vis du papier à filtrer les mêmes précautions que pour le dosage de l'azote comme ammoniaque; le même filtre peut généralement être employé.

Après avoir mesuré la quantité de liquide, on la verse dans un grand matras avec 15 c.c. de la solution d'acide sulfureux (B, β), on fait bouillir rapidement pendant quelques secondes, pour décomposer les carbonates. On évapore à siccité dans une capsule de verre hémisphérique d'un décimètre de diamètre environ de préférence sans bec, portée sur un disque de cuivre à rebord (fig. 41, *de*). Ce rebord a un diamètre de 14 centimètres, il est un peu en pente vers le centre; il porte aussi un rebord de 5 millimètres environ relevé sur son arête, excepté sur un point où il est muni d'un petit bec. La portion concave sert d'appui à la surface externe de la capsule de verre; sa profondeur est telle que le bord de la capsule s'élève de 15 millimètres environ au-dessus de son bord. Le diamètre de la concavité en *f* est d'environ 90 millimètres et la profondeur en *g* de 30 millimètres. Un globe cylindrique de verre mince, tel que l'on en emploie pour protéger les statuettes, et d'environ 30 centimètres de hauteur, s'applique sur le bord du disque de cuivre; son diamètre est tel qu'il se pose sans difficulté sur le rebord, en laissant un suffisant espace entre sa surface interne et le bord de la capsule de cuivre. Celle-ci repose sur un bain de vapeur ou d'eau, l'eau évaporée se condense

dans le cylindre de verre, retombe dans la capsule de cuivre; remplissant l'espace qui existe entre elle et la capsule de verre, puis elle s'échappe par le bec sur le bord du disque de cuivre, un morceau de ruban fixé sur le bord du globe de verre et suspendu au bec sert de guide à l'eau jusqu'au vase qui la recevra.

Nous devons à BISCHOF un appareil perfectionné pour l'évaporation, dans lequel la capsule est maintenue toujours pleine par son propre mouvement, ce qui rend possible de continuer l'opération pendant la nuit sans aucune surveillance, et diminue beaucoup la durée de l'opération. La forme de cet appareil est celle de la fig. 41. La capsule de verre *d* est portée par une capsule de cuivre *e* déjà décrite; cette dernière porte aussi une sorte d'anneau *h*, en cuivre, de forme un peu conique, de 115 millimètres de diamètre à la partie supérieure et de 130 vers le fond. La partie supérieure a une sorte de collerette étroite de 10 millimètres et un rebord de 5 millimètres environ. Le diamètre transversal de cette collerette est le même que celui de la capsule *e*, aussi le cylindre de verre *i* peut-il être posé solidement sur *h* ou sur *e*. La hauteur de cet anneau de cuivre est de 80 millimètres environ.

L'alimentation automatique est fondée sur le principe bien connu de la fontaine des oiseaux, au moyen du tube d'écoulement *b* dont la partie supérieure est évasée pour recevoir le col du flacon *a* qui contient l'eau à évaporer; les deux pièces sont si exactement ajustées que l'eau ne peut pas s'écouler par leur surface de contact. La partie verticale de *b* qui comprend cet élargissement mesure environ 80 millimètres de longueur et la partie inclinée environ 260 millimètres avec un diamètre de 13 m.m. La portion terminale qui se rend dans la capsule redevient verticale, elle mesure 85 m.m.; elle porte un tube latéral *c* d'environ 3 mm. de diamètre interne par lequel l'air pénètre dans le tube d'écoulement toutes les fois que le niveau de l'eau de la capsule s'abaisse au-dessous du point où le tube latéral est fixé sur le tube d'écoulement. La distance de ce point à l'extrémité du tube qui se rend au fond de la capsule en *g* est d'environ 30 mm.; ce tube est un peu rétréci en *g*. Le tube latéral *c* ne doit pas être placé du côté du matras, parce qu'on éprouverait de grandes difficultés dans le nettoyage. MILLS empêche la circulation du liquide dans la portion inclinée du tube en le courbant sous une forme un peu ondulée, de façon qu'il y ait en permanence des bulles d'air sur deux points de ce

tube. Le matras *a* doit contenir 1200 c.c., son col est un peu étroit, d'environ 20 mm. et son fond plat. On découpe une

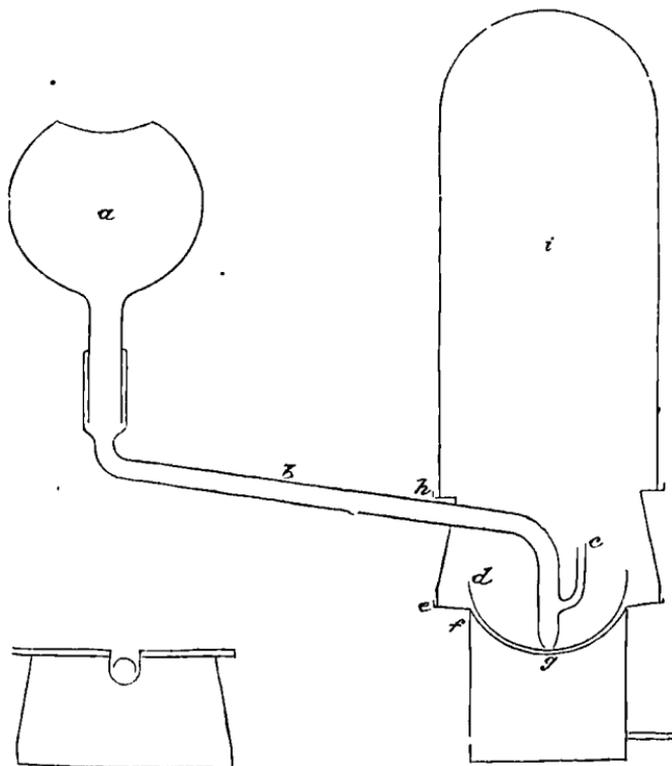


Fig. 42.

Fig. 41.

entaille dans le bord supérieur de l'anneau *h* pour y installer commodément le tube d'écoulement, comme le montre la fig. 42. Son volume et sa forme sont tels que le tube ne doit pas toucher le bord du cylindre de verre *i*, de peur que l'eau qui coule à la surface interne du cylindre ne revienne dans la capsule par la partie externe du tube d'écoulement. Pour éviter cet inconvénient, l'ouverture sera aussi exactement que possible disposée d'après le volume du tube d'écoulement. La capsule de cuivre *e* repose sur un bain d'eau ou de vapeur, sa partie sphérique seule est exposée à l'action de la chaleur.

Après l'avoir additionnée de 15 c.c. d'acide sulfureux, on fait bouillir l'eau dans le matras *a*, ou dans un autre matras plus spacieux, que l'on place en *a*. On le laisse refroidir avant

d'ajuster le tube d'écoulement, sans quoi l'on s'exposerait à une perte dans l'emboîture des deux pièces par l'action du refroidissement résultant du contact du tube d'écoulement sur le col chaud du matras.

La capsule de verre étant placée sur la capsule de cuivre *e*, on pose l'anneau *h*, et le matras avec le tube d'écoulement tous deux renversés, comme l'indique la fig. 41, *a, b*. Cette opération doit être exécutée sans précipitation, et avec quelques soins on évite toute perte. Le matras est supporté par un grand support à filtre en bois, dont l'anneau porte une rainure qui sert de passage au col du matras, ou par une pince appliquée sur la partie supérieure du tube d'écoulement qui reçoit le col du matras. Le tube d'écoulement ayant été engagé dans la rainure pratiquée pour le recevoir, on pose le grand cylindre de verre, et l'on procède à l'évaporation. Quand toute l'eau est passée du matras dans la capsule, on enlève le matras avec le tube d'écoulement, et l'anneau conique *h*, et l'on place directement le cylindre de verre sur la capsule *e* jusqu'à ce que l'opération soit complète. Si l'on pense que l'eau contient une forte proportion d'azotates, on ajoute deux ou trois gouttes de perchlorure de fer (B, δ) dès que la capsule est remplie ; et si elle contient peu de carbonates ou point du tout, un ou deux c.c. de sulfite de sodium (B. γ). Le premier réactif facilite la destruction des azotates et des azotites, et le dernier fournit une base à l'acide sulfurique résultant de l'oxydation de l'acide sulfureux ; car cet acide sulfurique, s'il restait libre, décomposerait les matières organiques quand l'évaporation aurait concentré le liquide. Un dosage des carbonates, suffisant dans ce but, peut être pratiqué en observant la quantité de précipité qui se forme quand on ajoute du carbonate sodique lors du dosage de l'azote comme ammoniacque.

Avec les eaux d'égout et les eaux très impures (contenant au-delà de 0,1 partie d'azote comme ammoniacque par 100000 parties, par exemple), il faut absolument opérer avec de grands soins, et, si la quantité de liquide à évaporer est petite, on procède à l'évaporation avec une capsule de verre placée directement sur le bain de vapeur et recouverte avec un tambour ou un disque de papier à filtrer fabriqué en étendant le papier sur deux cercles de roseau léger, engagés l'un dans l'autre, le papier fixé entre les deux cercles, comme on le fait souvent pour avoir des dialyseurs. Ce disque protège le contenu

de la capsule contre les poussières extérieures, et aussi, à un haut degré, de l'ammoniaque que renferme l'atmosphère, laquelle viendrait fausser les résultats. Comme l'introduction de l'eau froide exposerait la capsule de verre à se briser, le matras qui contient l'eau à évaporer, soit dans la disposition adoptée ici, soit dans celle qui a été décrite plus haut, est maintenu sur une plaque chaude ou sur un bain de sable à une température voisine de 60 à 70° C., et couvert avec un verre de montre. Cette précaution n'est pas nécessaire avec l'appareil de BISCHOF. S'il arrive, à un moment donné, que l'eau du matras cesse d'avoir une forte odeur d'acide sulfureux, on en ajoute une plus grande quantité. L'ébullition préliminaire n'est pas nécessaire quand on opère sur moins de 250 c.c. Quand l'azote des azotates et des azotites excède 0,5 partie, la capsule, après que l'évaporation a été amenée jusqu'à siccité, sera remplie d'eau distillée contenant 10 pour 100 d'une solution saturée d'acide sulfureux, et l'évaporation de nouveau poussée jusqu'à siccité. Si cet azote excède 1,0 partie, on évaporera un quart de litre; s'il y a 2 parties, un demi-litre; et s'il y a 5 parties, un litre. Si l'on a évaporé moins d'un litre, on prend un volume proportionnel de cette solution. Le dosage de l'azote des azotates et des azotites est ordinairement terminé avant que ce degré de l'évaporation soit atteint.

M. W. WILLIAMS propose d'éviter l'emploi de l'acide sulfureux et les désavantages et défauts bien connus de cet acide, en séparant l'acide azotique et l'acide azoteux avec le couple zinc-cuivre et les convertissant en ammoniaque. Si la quantité en est assez considérable, il vaut mieux distiller dans une cornue et condenser dans un acide faible; si elle est petite, dans un tube vide de NESSLER. La quantité ainsi trouvée est calculée en azote, à l'état d'azotates et d'azotites, si ces derniers sels existent dans l'eau. Le résidu maintenant exempt d'ammoniaque est soumis à une concentration plus grande, les carbonates précipités sont redissous dans l'acide phosphorique ou dans l'acide sulfureux, en quantité juste suffisante, puis versé dans une capsule de verre où l'on achève la dessiccation, comme on le fait d'ordinaire pour la combustion (*J. C. S.* 1881, p. 144).

Quand il s'agit d'eaux d'égout, il est préférable de substituer l'acide métaphosphorique à l'acide sulfureux, car le phosphate d'ammoniaque est moins volatil que le sulfite. Cet emploi est

réservé aux eaux d'égout et aux liquides analogues, qui ne contiennent ni azotates ni azotites. On ajoute à la quantité mesurée de liquide à évaporer 10 c. c. d'acide métaphosphorique (B, μ), et, en vue de rendre plus facile la séparation du résidu de la capsule on ajoute un demi-gramme de phosphate de chaux (B, ν) et l'on procède comme à l'ordinaire. Il n'est besoin ni de chlorure de fer, ni d'acide sulfureux, ni de sulfite sodique ; il n'est pas non plus nécessaire de faire bouillir avant de commencer l'évaporation.

Puis on procède à la combustion du résidu. On y emploie un tube de verre dur, peu fusible, d'un diamètre intérieur de 10 m. m. environ. On le coupe de 430 m. m. environ de longueur, on en chauffe une extrémité sur la flamme du chalumeau pour en arrondir les bords, On le lave bien à l'eau, on en brosse soigneusement l'intérieur avec un tube-brosse introduit par le bout dont les bords ont été arrondis ; on le rince à l'eau distillée ; on le sèche à l'étuve. Quand il est sec, on étire et on ferme au chalumeau le bout dont les bords étaient restés tranchants. Ce tube est alors prêt à servir.

On place sur une feuille de papier glacé la capsule de verre qui contient le résidu parfaitement sec ; on y ajoute une petite quantité d'oxyde de cuivre finement divisé (B, ϵ), et, à l'aide d'une petite spatule élastique en acier (d'environ 100 millimètres de longueur et 15 m. m. de largeur), on détache soigneusement le résidu du verre et on le broie avec l'oxyde de cuivre. La spatule se prête aux courbures de la capsule, et en racle efficacement toute la surface. Après que le contenu de la capsule a été bien mélangé, on introduit dans le tube à combustion une longueur de 30 millimètres environ d'oxyde de cuivre (B, ϵ) granulé, puis le mélange de la capsule. On y réussit ordinairement par des mouvements imprimés à l'extrémité du tube plongé dans la capsule ; quant aux dernières portions on les enlève à l'aide d'une carte flexible ou d'une feuille mince et lisse de platine. On nettoie la capsule à deux reprises avec de l'oxyde de cuivre fin, que l'on broie chaque fois avec une spatule dans la capsule et que l'on met ensuite dans le tube. On a soin de détacher aussi toutes les parcelles adhérentes au papier et de les engager dans le tube. On remplit le tube d'oxyde de cuivre granulé jusqu'à 270 millimètres de son extrémité close ; puis on place un cylindre de cuivre métallique (B, ζ) et enfin 20 millimètres d'oxyde de cuivre granulé. Ce dernier est destiné à oxyder les

traces d'oxyde de carbone qui pourraient résulter de l'acide carbonique par l'action réductrice du fer ou d'autres impuretés sur le cuivre métallique. Après quoi on étire l'extrémité du tube sous la forme d'un col de 100 millimètres de longueur sur 4 millimètres de diamètre ; on en fond l'extrémité pour éviter toute détérioration du tube de caoutchouc et on le courbe à angle droit. Il est maintenant prêt à être posé sur le fourneau de combustion et à être relié à la pompe de SPRENGEL.

La forme la plus commode pour cet instrument est celle de la fig. 43. L'entonnoir *a* est rempli de mercure, il est relié par un caoutchouc à un tube de verre long et étroit qui descend presque au fond d'un large tube *d*, de 900 millimètres de longueur, et de 10 millimètres de diamètre interne. L'extrémité supérieure du tube *d* est cimentée dans la gorge de l'entonnoir de verre *c* dont la tubulure a été coupée. Une pince à vis règle l'écoulement du mercure dans le tube étroit. Un tube de verre ordinaire *fg*, d'environ 6 millimètres de diamètre et de 600 millimètres de longueur, est fixé en *g* au tube *ghk*, d'environ 6 millimètres de diamètre et 1500 millimètres de longueur, avec une ouverture de 1 millimètre. Ce tube est brusquement recourbé sur lui-même en *h*, la partie *hk* mesure 1300 millimètres de longueur, et les deux parties sont solidement reliées entre elles par un fil de cuivre sur deux points, les tubes étant d'ailleurs protégés par de courts étuis formés par des tubes de caoutchouc. L'extrémité *k* est recourbée pour donner issue au gaz. A la partie supérieure de la courbure *h*, on a soudé un tube de verre ordinaire *hl*, d'environ 120 millimètres de longueur et de 5 millimètres de diamètre. Sur toute sa longueur, le tube *lk* est tenu verticalement par un support ou guide, placé près de sa partie supérieure, aussi repose-t-il de tout son poids sur l'extrémité *k*, ce qui permet de lui imprimer de nombreux mouvements. Il est relié en *f* avec l'extrémité inférieure de *d*, au moyen d'un tube de caoutchouc recouvert de tissu qui porte une pince à écrou. En *l* il est relié au tube de combustion *o* par un tube *lmn* qui est pareil au tube *hk*. Un bouchon glisse sur *hl* qui s'engage dans la partie inférieure d'un tube court d'une largeur suffisante pour passer aisément sur le caoutchouc qui unit les deux tubes en *l*. Après que les deux tubes ont été mis en contact en *l* et bien fixés par un fil métallique, on pousse le bouchon et le tube large sur ce joint et on remplit le tube de glycérine. On agit de même avec le joint *n*, mais comme on a souvent à effectuer la sé-

paration de ces deux tubes, on remplace l'eau par la glycérine et l'on ne fixe pas le caoutchouc sur le tube à com-

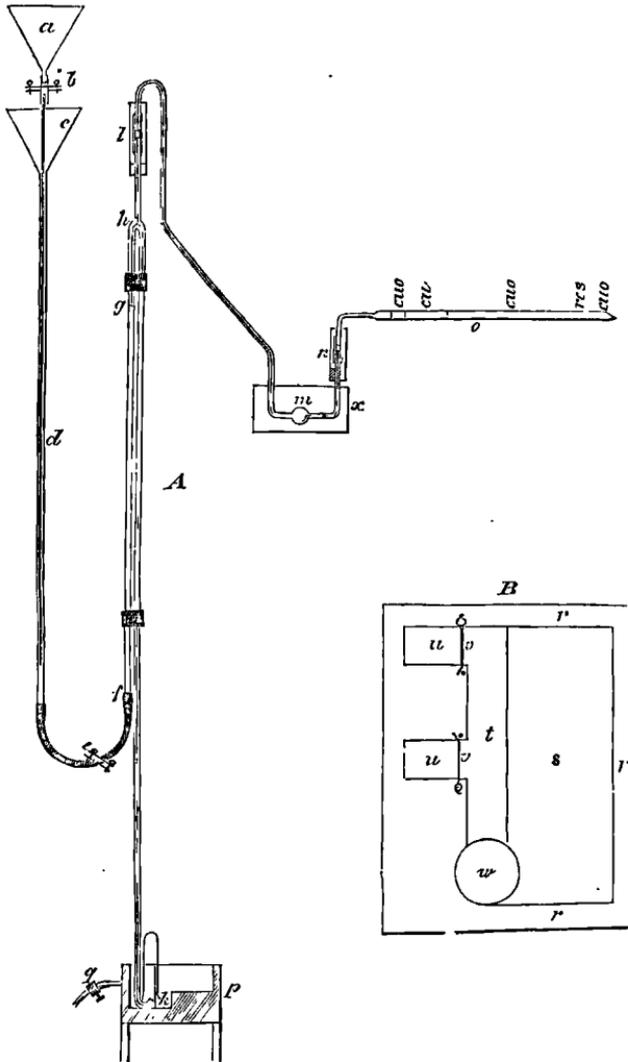


Fig. 43.

bustion avec un fil métallique. Le joint *l* a surtout pour but de donner de la flexibilité à l'appareil. Le tube *m* porte une boule destinée à la condensation de l'eau produite pendant la combustion. Cette boule plonge dans une petite auge *x* qui contient de

l'eau. Le tube *hk* plonge dans une cuve à mercure, dont le plan est tracé sur une plus grande échelle en B.

Cette cuve à mercure est solidement établie sur un solide support d'acajou ; car il est difficile de faire des joints qui résistent bien à la pression d'une aussi grande colonne de mercure. Elle a 200 mm. de longueur, 155 mm. de largeur, et 100 mm. de profondeur, mesures prises en dehors. Les bords *rr* ont 13 mm. de largeur, la tablette *s* 65 mm. de largeur, 174 mm. de longueur, 50 mm. de profondeur à partir de la surface de la cuve. La rigole *t* a 25 mm. de largeur, 75 mm. de profondeur, à une de ses extrémités elle se termine par une excavation circulaire de 42 mm. de diamètre et de 90 mm. de profondeur; Les parties creuses *uu* reçoivent les extrémités de deux pompes de SPRENGEL. Chacune d'elles mesure 40 mm. de longueur, 25 mm. de largeur ; leur profondeur est celle de la rigole *t*. Un fil de fer court *v* qui tourne dans une petite boucle et repose à l'autre extrémité sur une petite broche de fer, traverse chacune de ces cavités et sert en quelque sorte de support au tube d'essai dans lequel on recueille le gaz qui provient de la pompe. La cuve repose sur quatre pieds de 75 mm. de hauteur ; elle porte latéralement un tube et une pince à écrou *q*, qui servent à amener le mercure au niveau de la tablette *s*.

Le tube à combustion est placé sur le fourneau ; on le protège contre l'action directe de la flamme par une feuille de fer doublée d'asbeste ; on joint les deux tubes en *n*, on allume le gaz à la partie antérieure du fourneau, de façon à chauffer tout le cuivre métallique et une partie de l'oxyde de cuivre. Un petit écran de tôle de fer est placé à cheval sur le tube de combustion pour protéger de l'action de la chaleur la partie du tube non soumise à l'action directe de la combustion du gaz.

A ce moment on fait couler du mercure de l'entonnoir *a* pour remplir les tubes *d* et *f* jusqu'à ce qu'il s'élève en *h*, puis il tombe en séries de petites boules dans le tube étroit *hk*, chacune de ces boules entraîne de l'air du tube à combustion. L'écoulement du mercure doit être réglé au moyen des pinces *b* et *e*, pour que cette succession de petits coups de pistons ne soit pas trop rapide, et tout particulièrement pour éviter qu'il ne s'élève dans le tube *lmn*, d'où il ne pourrait être déplacé qu'en démontant l'appareil. Pendant que cet épuisement s'effectue, on remplit la cuve *x* d'eau chaude, pour chasser de la boule *m* toute l'eau condensée dans une opération précédente. Au bout

de 10 minutes environ le mercure tombe dans le tube *kk* avec un son bruyant, aigu, cliquetant, qui indique que le vide complet est obtenu.

Ce point atteint, on arrête la pompe, et l'on renverse une éprouvette pleine de mercure sur le tube de dégagement à l'extrémité *k*; on remplace par de l'eau froide l'eau chaude de la cuve *x*; on enlève l'écran de fer et l'on procède à la combustion par la voie ordinaire. Celle-ci exige 50 à 60 minutes. Quand le tube a été entièrement porté au rouge, on arrête l'écoulement du gaz et l'on extrait immédiatement du tube à combustion les gaz qu'il renferme pour les recueillir dans l'éprouvette destinée à les recevoir. Le gaz étant entièrement recueilli, on peut séparer l'éprouvette, la porter sur un verre à saturation à l'appareil à analyser les gaz.

Ces gaz consistent en un mélange d'acide carbonique, d'oxyde d'azote, d'azote et (très rarement) d'oxyde de carbone, que l'on peut aisément doser par les méthodes ordinaires d'analyse des gaz. Cette analyse est rapidement exécutée avec l'appareil décrit dans la VII^e partie, ou avec celui de forme plus simple, représenté par la figure 44, qui, bien que non approprié à des analyses par détonation, ne laisse rien à désirer pour ce cas particulier. Il est essentiellement l'appareil de FRANKLAND (*J. C. S.* [2] VI, p. 109), mais un peu modifié dans ses dispositions. Dans la figure, *acd* est un tube mesureur dont la partie cylindrique a 370 mm. de longueur, 18 mm. de diamètre intérieur; la partie *c* a 40 mm. de longueur et 7 mm. de diamètre, et la partie *d* a 175 mm. de longueur, et 2,5 mm. de diamètre. A la partie supérieure du tube *d* on a soudé un tube avec un orifice capillaire muni d'un robinet d'arrêt *f*, et courbé à angle droit. En admettant 20 mm. pour la longueur des parties coniques aux points de soudure des tubes *a* et *c*, entre *c* et *d* et 25 mm. pour la portion verticale du tube capillaire; la mesure verticale du tube total est 650 mm. Ce tube est exactement gradué, de bas en haut, à des intervalles de 10 mm., le zéro étant à 100 mm. environ de l'extrémité, c'est à peu près à partir de ce point que le tube est caché par le support et par conséquent inutilisable. La partie la plus élevée de *d*, sur une longueur de 10 mm., est elle-même divisée en millimètres. A l'extrémité libre du tube capillaire un petit chapeau d'acier (fig. 45 B), est cimenté hermétiquement. La partie inférieure de *a* est étirée au diamètre de 5 mm. Le tube *b* mesure environ 1^m,2 de longueur et 6 mm. de

diamètre interne, il est étiré comme le tube *a* à sa partie inférieure et gradué en millimètres de bas en haut, le zéro étant à 100 mm.

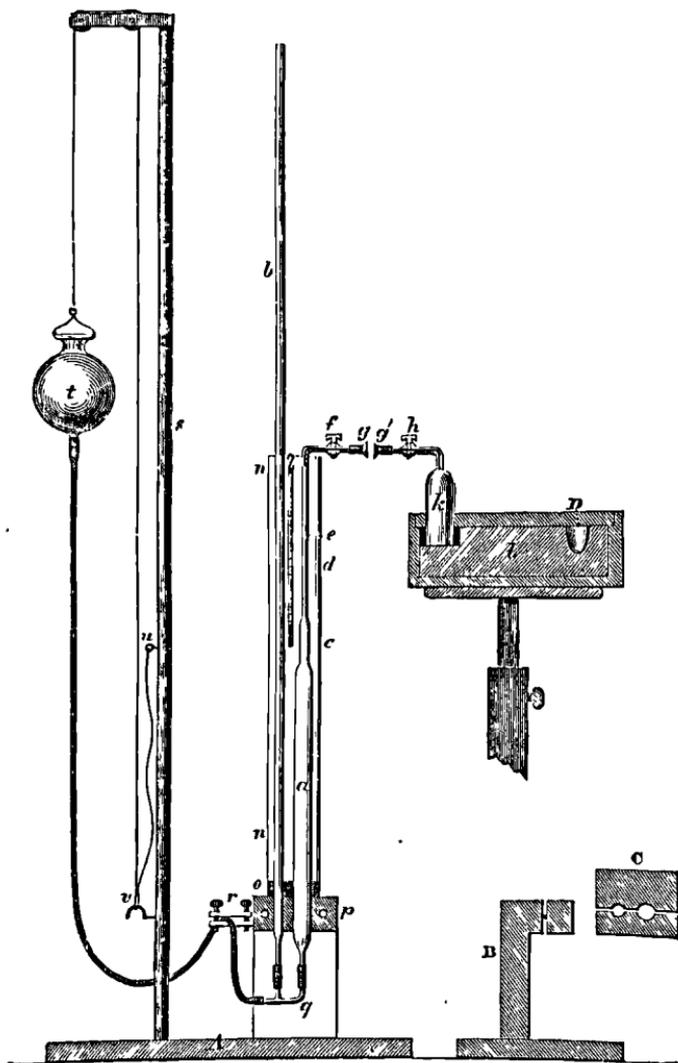


Fig. 44.

environ de son extrémité. (La figure n'indique pas la graduation.) Les tubes *a* *c* *d* et *b* traversent un bouchon de caoutchouc *o* qui s'engage dans la partie inférieure d'un cylindre de verre *m*, destiné à contenir de l'eau à une température définie pour mesurer les gaz. Les zéros de la graduation

sont à 10 mm. environ du bouchon. Immédiatement au-dessous de ce bouchon ces tubes sont solidement maintenus par le socle de bois *p* (représenté en élévation et plan sur la fig. 44, B,C); les deux parties de cet appareil sont fixées l'une à l'autre par des vis; des tubes de caoutchouc enveloppant chaque tube de verre les mettent à l'abri de toute détérioration. Si le bouchon *o* est bien ajusté, et les tubes bien hermétiquement serrés, il n'est

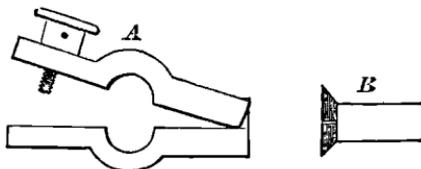


Fig. 45.

pas besoin d'un autre support que *p*. Au-dessous du socle *p* les tubes sont mis en communication par des tubes de caoutchouc recouverts de tissus et solidement reliés avec du fil de fer aux branches verticales de la pièce de réunion *q*, à la branche horizontale de laquelle est attaché un long tube de caoutchouc d'environ 2 mm. de diamètre, lequel traverse le réservoir de verre *t*.

Ce tube est recouvert d'un fort tissu ou (moins commodément) d'une doublure de canevas entre deux couches de caoutchouc, parce qu'il est exposé à subir des pressions considérables. Il vient passer entre les deux vis d'acier de la pince-robot *r*, dont la tige inférieure est fixée dans la partie latérale du socle *p*. Il est essentiel que les vis de la pince-robot aient des colliers lisses semblables à celui que représente la fig. 45 A et que la surface supérieure de la tige supérieure de la pince-robot soit tout à fait plane, que les surfaces entre lesquelles le tube doit passer soient cylindriques.

FRANKLAND a imaginé une forme de joint qui dispense des chapeaux d'acier et du socle. Le tube capillaire *acd* est terminé à son extrémité supérieure par une petite coupe ou par un entonnoir, et le tube capillaire du vase laboratoire est deux fois recourbé à angle droit; son extrémité supérieure est étirée en cône de façon à pouvoir s'engager dans le col de la coupe. Les surfaces opposées sont ajustées en les rodant ou en recouvrant l'extrémité conique du vase laboratoire avec une mince feuille de caoutchouc. Ce joint est fermé hermétiquement par une bande élastique fixée par l'une de ses extrémités au support et par l'autre à un crochet placé sur le tube horizontal du

vase laboratoire; enfin la coupe est remplie de mercure.

A la base A est fixée une solide tige de fer de 1^m,4 de longueur, avec une courte branche à sa partie supérieure, laquelle porte deux poulies à gorge. Le réservoir *t* est tenu en suspension par une corde qui passe sur ces deux poulies; elle est attachée à une boucle *u* fixée sur la tige de fer; la longueur de la corde est telle que, quand elle est complètement déployée, le fond du réservoir est au niveau du socle *p*. On a fait une boucle sur la corde que l'on fixe à un crochet *v* placé sur la tige de fer; quand elle y est attachée, le fond du réservoir *t* est à 100 millimètres environ du robinet d'arrêt *f*. Une forte bande élastique entoure *t* dans son plus grand diamètre destinée à le protéger des effets des chocs accidentels contre la tige de fer. Un thermomètre *e*, suspendu par un crochet de fer au bord du cylindre *mn*, donne la température de l'eau qu'il renferme; l'uniformité de cette température (rarement nécessaire) peut être assurée en y faisant passer dans le liquide une lente succession de bulles

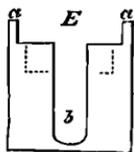


Fig. 46.

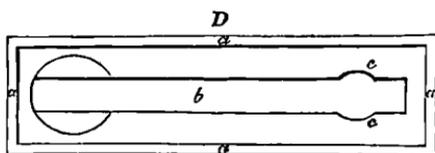


Fig. 47.

d'air, ou en lui imprimant un mouvement de haut en bas avec une tige de fer dont l'extrémité inférieure est recourbée en forme d'anneau. La bouteille *k* est appelée le vase laboratoire; il mesure 100 millimètres de hauteur, 38 millimètres de diamètre interne; il porte un tube capillaire, un robinet de verre et un chapeau d'acier *g'h* exactement semblable à *fg*. La cuve à mercure est représentée par les fig. 46 et 47. Elle est d'acajou solide; elle mesure extérieurement 265 millimètres de longueur, 80 millimètres de largeur, et 90 millimètres de profondeur. Le bord *aaaa* est de 8 millimètres de largeur et 15 millimètres de profondeur. L'excavation *b* a 230 millimètres de longueur, 26 millimètres de largeur et 65 millimètres de profondeur; une cavité circulaire pour recevoir le vase laboratoire est creusée à son extrémité; elle mesure 40 millimètres de diamètre et 20 millimètres de profondeur jusqu'au bord. Deux petites échancrures *cc* (fig. 47), voisines de l'autre extrémité, reçoivent une cap-

sule pour transporter dans la cuve les cuves qui contiennent les gaz. Cette cuve repose sur une table à télescope que l'on peut fixer à toute hauteur au moyen de vis ; elle est portée sur trois pieds. Elle est disposée de telle façon que, quand le vase laboratoire est à sa place dans la cuve, les deux chapeaux d'acier se correspondent exactement face à face.

La différence des niveaux du mercure dans les tubes *b* et *acd*, due à l'action capillaire, quand ces deux tubes sont librement soumis à l'action de l'air, se détermine par quelques observations soigneusement faites. Elle peut différer pour chacune des parties *ac* et *d* ; on l'ajoute ou on la déduit de la pression constatée, suivant que le mercure est librement soumis dans les deux tubes à la pression atmosphérique, et se maintient dans *ac* ou *d* au-dessus ou au-dessous du niveau dans *b*. Cette correction comprend aussi celle que peut nécessiter la différence de niveau des zéros de la graduation dans les deux tubes, et si la position relative de ces zéros a été changée, elle doit être soumise à une nouvelle détermination. Un petit télescope mobile sur une tige verticale sert à la lecture des niveaux du mercure.

Il faut maintenant déterminer la capacité du tube mesureur *acd* pour chaque graduation. Ce travail est facile : pour cela on remplit tout l'appareil de mercure jusqu'à ce qu'il en sorte par le chapeau *g*, on ferme le robinet *f*, on fait glisser un tube de caoutchouc sur le chapeau, et on y fixe un entonnoir rempli d'eau distillée. On abaisse le réservoir *t* et l'on ouvre la pince *r* et le robinet *f*, pour que le mercure se rende au réservoir, tandis que l'eau pénètre par le tube capillaire. Dès qu'il est arrivé au-dessous du zéro de la graduation, on ferme le robinet *f*, on sépare l'entonnoir et le tube de caoutchouc du chapeau, on a soin de graisser la surface de ce dernier pour que l'eau n'y adhère pas. A ce moment, on élève le réservoir, on ouvre le robinet *f*, on laisse couler l'eau doucement jusqu'à ce que le niveau convexe du mercure coïncide exactement avec le zéro de la graduation. L'écoulement du mercure est réglé par la pince *r*, de façon à ce que l'eau s'écoule sous une faible pression. On note la température de l'eau dans le water-jacket ; on procède au déplacement de l'eau et l'on recueille celle-ci à mesure qu'elle s'écoule du chapeau d'acier dans un petit matras d'un poids exactement déterminé. Quand le mercure s'est élevé à 100 millimètres, on arrête l'écoulement de l'eau, et l'on pèse le matras. Le poids de l'eau contenue entre les graduations 0 et 100 du tube

étant ainsi connu, si la température est 4° C. ce poids exprime en grammes la capacité de cette partie du tube en c. c. Si la température diffère de 4° C. on calcule le volume réel de l'eau, à l'aide du coefficient de dilatation de ce liquide. De la même façon on détermine la capacité du tube pour les graduations successives d'environ 100 millimètres ; la dernière opération en a est à la partie la plus élevée, tandis que la première en c est à la partie la plus basse de la partie cylindrique de chaque tube ; le tube entre ces points et les points similaires comme c et d est déformé par le souffleur de verre, ce qui nuit à l'exactitude des opérations. Après avoir fixé la capacité d'un grand nombre de parties du tube, de façon à pouvoir soumettre au calcul les graduations intermédiaires, on dresse une table qui indique les capacités pour chaque graduation. Comme les calculs dans ces analyses sont faits à l'aide des logarithmes, il est commode d'inscrire sur cette table les logarithmes de ces capacités au lieu des nombres naturels.

Pour faire fonctionner cet appareil on graisse légèrement les robinets du tube mesureur du vase laboratoire, avec un mélange de résine, de cire et d'huile ; on remplit soigneusement de mercure tout l'appareil et l'on ferme le robinet f ; cela fait, on place le vase laboratoire en position dans la cuve à mercure et l'on aspire l'air. On y parvient rapidement et aisément en faisant usage d'un petit tube de caoutchouc que l'on introduit dans le vase au moment de placer celui-ci dans la cuve, et l'on aspire tant qu'il reste de l'air. On aspire encore quelques petites bulles d'air passées dans le tube capillaire et, dès que le tube est entièrement libre d'air, on ferme le robinet. On graisse un peu les surfaces des deux chapeaux avec un mélange de cire, de résine et d'un peu d'huile (pour ramollir le mélange) et on les fixe solidement l'un à l'autre. En ouvrant les deux robinets, le mercure s'écoule librement par la communication capillaire ainsi constituée ; l'air doit être complètement exclu de tout l'appareil. Pour être certain que les joints sont en bon état, on ferme le robinet h , on abaisse le réservoir t à la position la plus basse ; les joints et les robinets se trouvent alors soumis à une pression d'environ une demi-atmosphère ; toute fuite se manifeste rapidement. Quand tout fonctionne bien on replace le réservoir dans sa position élevée.

On transporte le tube contenant le gaz à analyser sur une cuve à mercure ordinaire en porcelaine ; on remplace le verre

à essai dans lequel il reposait par une petite capsule de porcelaine; on le porte dans la cuve à mercure *l*, la capsule trouvant une large place dans la partie où la cuve est agrandie par l'embrasure *D*.

Le gaz étant soigneusement extrait du vase laboratoire, à l'aide d'une petite pipette terminée par un tube capillaire recourbé, on ajoute une ou deux gouttes de la solution de bichromate potassique (*B*, η) pour savoir s'il contient un peu d'acide sulfureux. Si ce gaz existe, la solution passe immédiatement du jaune au vert en raison de la formation d'une petite quantité de sel chromique; on laisse alors le gaz au contact du chromate pendant cinq minutes, après avoir ajouté, s'il en est besoin, une plus grande quantité de solution. On accélère considérablement l'absorption en agitant de temps en temps le support de la cuve à mercure pour que la solution mouille les parois du vase. Cette agitation convenablement ménagée est sans danger pour l'appareil. Pendant tout ce temps le mercure doit passer lentement dans le laboratoire, de façon que la chute des gouttes tende à maintenir la circulation à la fois dans le gaz et dans le liquide absorbant. Quand on est assuré de l'absence de l'acide sulfureux, on ouvre complètement les deux robinets; on abaisse le réservoir *t*; l'on transfère le gaz dans le tube mesureur. On ferme le robinet *h* dès que le liquide du laboratoire est à peu près à 40 mm. de lui. L'orifice du tube capillaire est si fin que la quantité de gaz qu'il renferme est trop faible pour modifier les résultats. Après cela on fait coïncider le point culminant du ménisque du mercure vu à l'aide du télescope avec une des graduations du tube mesureur, le passage du mercure vers le réservoir ou à sa sortie du réservoir étant réellement réglé par la pince-robinet *r*. On note la position du mercure dans le tube mesureur et dans le tube de pression *b*, la température du water-jacket, la hauteur du baromètre; le niveau du mercure dans le tube de pression et dans le baromètre est lu à $\frac{1}{10}$ de mm. et le thermomètre à $\frac{1}{10}$ de degré C. Cela fait, on introduit dans le vase laboratoire, à l'aide d'une pipette à extrémité recourbée, quelques gouttes de solution d'hydrate potassique (*B*, θ) et l'on fait repasser le gaz dans le vase laboratoire. L'absorption de l'acide carbonique est complète au bout de trois à cinq minutes; si le volume de gaz est considérable, on accélère l'absorption en agitant doucement de temps en temps de façon à projeter le liquide sur les parois du vase. Les

petites pipettes qui ont servi à introduire les diverses solutions sont retirées doucement du mercure; elles retiennent toujours une petite quantité de mercure dans leur courbure, ce qui suffit à empêcher l'écoulement du liquide; on les maintient prêtes à l'usage immédiat en les plaçant verticalement dans une éprouvette de verre ou dans un autre appareil commode. Au bout de cinq minutes, le gaz n'est plus qu'un mélange d'azote et de protoxyde d'azote; on le fait repasser dans le tube mesureur et l'on répète le mesurage; il n'est pas besoin d'observer le baromètre, dans les circonstances ordinaires, plus d'une fois par analyse, car la pression atmosphérique ne change pas notablement pendant les 25 ou 30 minutes que dure l'opération. Puis on fait passer dans le vase laboratoire quelques gouttes d'une solution saturée d'acide pyrogallique (B, ι) et l'on y fait repasser le gaz. Le but de cette addition d'acide pyrogallique est de s'assurer à ce moment de la présence de l'oxygène, de façon à connaître, ce qui arrive quelquefois quand la quantité de gaz étant très petite, le vide pendant la combustion a été un peu altéré. Dans ces circonstances, des traces d'oxygène ont été cédées par l'oxyde de cuivre, elles ont si rapidement passé sur le cuivre métallique qu'elles ont échappé à l'absorption. Ceci entraîne la perte d'un peu d'oxyde d'azote qui n'a pas été soumis à l'action du cuivre, mais dans une si faible proportion que les résultats ne sont pas modifiés sensiblement. S'il y a de l'oxygène libre, on maintient le gaz au contact du pyrogallate

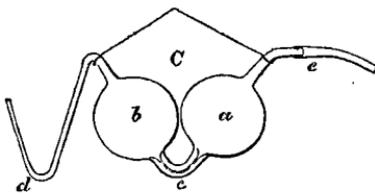


Fig. 48.

jusqu'à ce que le liquide projeté sur les parois du vase laboratoire n'y laisse plus de tache brunâtre. S'il n'y a pas d'oxygène, on fait passer quelques bulles de gaz (B, λ) pour oxyder l'oxyde d'azote en peroxyde d'azote absorbable par l'hydrate potassique. La pipette représentée par la figure 48 rend commode l'introduction de l'oxygène; $a b$ sont des boules de verre de 50 mm. environ de diamètre, reliées par un tube de verre dont le diamètre interne est rétréci en c , de façon que le mercure ne puisse que lentement passer goutte à goutte, ce qui permet de régler le passage du gaz par le tube d'écoulement étroit d . L'autre extrémité e est munie d'un petit tube de caoutchouc, par lequel on souffle la quan-

tité de gaz que l'on veut écouler. Après s'être servi de l'appareil il faut avoir soin de ne pas séparer le tube d'écoulement de la cuve avant que l'angle *d* ne soit rempli de mercure.

Pour remplir la pipette d'oxygène, on remplit de mercure la boule *b* et les tubes *c* et *d*; on introduit la pointe du tube *d* dans un tube rempli d'oxygène posé sur une cuve à mercure, et l'on aspire l'air par le tube *e*. Le gaz en *b* se trouve maintenu entre le mercure contenu en *c* et en *d*.

L'oxygène étant absorbé d'après les indications précédentes, il ne reste que de l'azote que l'on mesure à son tour, et l'analyse est terminée (1).

On obtient ainsi trois séries d'observations à l'aide desquelles, par les méthodes usuelles, on calcule A le volume total, B le volume d'oxyde d'azote et l'azote, et C le volume d'azote, le tout réduit à 0° C. et à 760 mm. de pression; à l'aide de ces données on obtient

$$A - B = \text{le volume de CO}^2,$$

$$\frac{B - C}{2} + C = \frac{B + C}{2} = \text{le volume d'Az},$$

avec lesquels on calcule le poids du carbone et de l'azote.

Il est beaucoup moins pénible de considérer le gaz dans ces trois périodes comme entièrement constitué par de l'azote; et si A est le poids total du gaz, B son poids après le traitement par l'hydrate de potasse et C son poids après l'action du pyrogallate, le poids du carbone sera $(A-B) \frac{3}{7}$ et le poids de l'azote $\frac{B + C}{2}$; les poids de carbone et d'azote dans des volumes égaux d'anhydride carbonique et d'azote, à la même température et à la même pression, sont entre eux comme 6 : 14; et les poids d'azote dans des volumes égaux d'azote et d'oxyde d'azote sont comme 2 : 1.

(1) Quand la quantité de carbone est très considérable, le gaz renferme exceptionnellement un peu d'oxyde de carbone, qui reste mélangé à l'azote après le traitement par le pyrogallate alcalin. Quand on trouve un aussi grand excès de carbone, il faut fermer le robinet *f* après avoir mesuré le gaz en dernier lieu, puis on enlève le vase laboratoire, on le remet en place et on le remplit de mercure. On y introduit alors une petite quantité de chlorure cuivreux (B, \times) et l'on y fait repasser le gaz. L'oxyde de carbone est complètement absorbé, et au bout de cinq minutes on mesure l'azote qui constitue tout le gaz restant. Dans plus de vingt analyses d'eaux de diverses origines on n'a pas trouvé de traces d'oxyde de carbone dans la totalité des gaz provenant de la combustion.

Le volume de 1 c.c. d'azote à 0° C. et 760 mm. est 0^{sr.}0,0012562 et la formule pour le calcul est $w = \frac{0,0012562 \times v \times p}{(1 + 0,00367 t) 760}$ dans laquelle w = le poids de l'azote, v le volume, p la pression corrigée pour la tension de vapeur, et t la température en degrés centigrades. Pour faciliter le calcul, j'ai donné dans la table II les valeurs logarithmiques de l'expression $\frac{0,0012562}{(1 + 0,00367 t) 760}$ pour chaque dixième de degré de 0° à 29°,9 C., et dans la table I la tension de vapeur de l'eau en millimètres de mercure. Comme le tube mesureur est toujours maintenu humide par la présence de l'eau, le gaz est toujours saturé de vapeur d'eau au moment où on le mesure.

L'exemple suivant indique d'une façon exacte la marche à suivre pour le calcul :

	A	B	C
	Total.	Après l'absorption de CO ₂ .	Azote.
Volume de gaz.....	4.4888 ^{cc}	0.26227 ^{cc}	0.26227 ^{cc}
Température.....	13°,5	13°,6	13°,7
Hauteur du mercure en <i>a, c, d.</i>	310.0	480.0	480.0
— — en <i>b.</i>	198.5	343.5	328.2
Différence.....	116.5	136.5	151.8
En plus, la tension de vapeur.....	11.5	11.6	11.7
	128.0		
A déduire la correction pour capillarité.....	0.9	2.2	2.2
	127.1	150.3	165.7
	769.8	769.8	769.8
A déduire la hauteur du baromètre.	127.1	150.3	165.7
Tension du gaz sec.....	642.7	619.5	604.1
Logarithme du volume du gaz.....	0.65213	1.41875	1.41875
— $\frac{0.0012562}{(1 + 0.00367 t) 760}$	6.19724	6.19700	6.19694
— tension du gaz sec.....	2.80801	2.79204	2.78111
Logarithme du poids du gaz calculé comme Az.....	3.65738	4.40788	4.39680
	0.0045434 ^{sr.}	0.0002553 ^{sr.}	0.0002494 ^{sr.}

On déduit de ces poids, à l'aide des formules précédemment données, les poids du carbone et de l'azote.

$$\begin{array}{r}
 A - B = 0,0042876 \\
 \times \quad 3 \\
 + 7) \underline{0,0128628} \\
 \hline
 \text{Poids du carbone} \quad \underline{0,001837}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 B + C = 0,0005052 \\
 \div \quad 2 \\
 \hline
 \text{Poids de l'azote} \quad \underline{0,0002526}
 \end{array}$$

Le poids de l'oxyde de carbone étant trouvé, le poids correspondant de l'azote sera déterminé de la même manière, on l'ajoutera à celui qui correspond à l'acide carbonique après l'avoir $\times \frac{8}{7}$, on le déduira du poids correspondant au volume après l'absorption de l'acide carbonique.

Comme il est impossible d'obtenir la perfection absolue dans les manipulations et les appareils, l'analyste doit faire quelques essais à blanc en évaporant un litre d'eau distillée pure (B, α) avec les quantités ordinaires d'acide sulfureux et de chlorure de fer (en vue d'avoir un résidu tangible). Ce résidu sera brûlé et les gaz qui en résulteront seront analysés par la méthode ordinaire, et les quantités moyennes de carbone et d'azote ainsi obtenues seront déduites de toutes les analyses. Cette correction, qui est d'environ 0^{sr},0001 de C et de 0^{sr},00005 d'Az, comprend les erreurs dues au vide imparfait produit par la pompe de SPRENGEL, l'azote retenu par l'oxyde de cuivre, l'ammoniaque empruntée à l'atmosphère pendant l'évaporation, etc.

Quand les quantités d'azote et d'ammoniaque excèdent 0,007 parties pour 100000, il y a eu perte d'une certaine quantité d'azote pendant l'évaporation par volatilisation de l'ammoniaque. Cette perte paraît être très constante, elle est donnée par la table III, qui a été calculée avec la table V due au D^r FRANKLAND. Les nombres de cette table correspondent aux quantités d'azote à l'état d'ammoniaque contenues dans l'eau à analyser qu'il faut ajouter à la quantité d'azote trouvée par la combustion. Les nombres ainsi obtenus contiennent l'azote comme ammoniaque, et ce nombre doit être déduit pour connaître l'azote organique. Si « l'ammoniaque » est dosée au lieu de « l'azote à l'état d'ammoniaque », on peut se servir de la table V.

Quand on se sert dans les opérations sur les eaux d'égout d'acide métaphosphorique, il faut recourir aux tables IV et VI.

Règles pour convertir 100000 parties en grains par gallon et inversement.

Pour convertir 100000 parties en grains par gallon, multipliez par 0,07.

Pour convertir les grains par gallon en parties par 100000, divisez par 0,7.

Pour convertir les grammes par litres en grains par gallon, multipliez par 70.

TABLE I.
Tension élastique de la vapeur d'eau pour chaque dixième
de degré centigrade de 0° à 30° C. (REGNAULT.)

TEMP. C.	TENSION en mm. DE MERCURE.								
0°	4.6	6.0°	7.0	12.0°	10.5	18.0°	15.4	24.0°	22.2
1	4.6	1	7.0	1	10.5	1	15.5	1	22.3
2	4.7	2	7.1	2	10.6	2	15.6	2	22.5
3	4.7	3	7.1	3	10.7	3	15.7	3	22.6
4	4.7	4	7.2	4	10.7	4	15.7	4	22.7
5	4.8	5	7.2	5	10.8	5	15.8	5	22.9
6	4.8	6	7.3	6	10.9	6	15.9	6	23.0
7	4.8	7	7.3	7	10.9	7	16.0	7	23.1
8	4.9	8	7.4	8	11.0	8	16.1	8	23.3
9	4.9	9	7.4	9	11.1	9	16.2	9	23.4
1.0	4.9	7.0	7.5	13.0	11.2	19.0	16.3	25.0	23.5
1	5.0	1	7.5	1	11.2	1	16.4	1	23.7
2	5.0	2	7.6	2	11.3	2	16.6	2	23.8
3	5.0	3	7.6	3	11.4	3	16.7	3	24.0
4	5.1	4	7.7	4	11.5	4	16.8	4	24.1
5	5.1	5	7.8	5	11.5	5	16.9	5	24.3
6	5.2	6	7.8	6	11.6	6	17.0	6	24.4
7	5.2	7	7.9	7	11.7	7	17.1	7	24.6
8	5.2	8	7.9	8	11.8	8	17.2	8	24.7
9	5.3	9	8.0	9	11.8	9	17.3	9	24.8
2.0	5.3	8.0	8.0	14.0	11.9	20.0	17.4	26.0	25.0
1	5.3	1	8.1	1	12.0	1	17.5	1	25.1
2	5.4	2	8.1	2	12.1	2	17.6	2	25.3
3	5.4	3	8.2	3	12.1	3	17.7	3	25.4
4	5.5	4	8.2	4	12.2	4	17.8	4	25.6
5	5.5	5	8.3	5	12.3	5	17.9	5	25.7
6	5.5	6	8.3	6	12.4	6	18.0	6	25.9
7	5.6	7	8.4	7	12.5	7	18.2	7	26.0
8	5.6	8	8.5	8	12.5	8	18.3	8	26.2
9	5.6	9	8.5	9	12.6	9	18.4	9	26.4
3.0	5.7	9.0	8.6	15.0	12.7	21.0	18.5	27.0	26.5
1	5.7	1	8.6	1	12.8	1	18.6	1	26.7
2	5.8	2	8.7	2	12.9	2	18.7	2	26.8
3	5.8	3	8.7	3	12.9	3	18.8	3	27.0
4	5.8	4	8.8	4	13.0	4	19.0	4	27.1
5	5.9	5	8.9	5	13.1	5	19.1	5	27.3
6	5.9	6	8.9	6	13.2	6	19.2	6	27.5
7	6.0	7	9.0	7	13.3	7	19.3	7	27.6
8	6.0	8	9.0	8	13.4	8	19.4	8	27.8
9	6.1	9	9.1	9	13.5	9	19.5	9	27.9
4.0	6.1	10.0	9.2	16.0	13.5	22.0	19.7	28.0	28.1
1	6.1	1	9.2	1	13.6	1	19.8	1	28.3
2	6.2	2	9.3	2	13.7	2	19.9	2	28.4
3	6.2	3	9.3	3	13.8	3	20.0	3	28.6
4	6.3	4	9.4	4	13.9	4	20.1	4	28.8
5	6.3	5	9.5	5	14.0	5	20.3	5	28.9
6	6.4	6	9.5	6	14.1	6	20.4	6	29.1
7	6.4	7	9.6	7	14.2	7	20.5	7	29.3
8	6.4	8	9.7	8	14.2	8	20.6	8	29.4
9	6.5	9	9.7	9	14.3	9	20.8	9	29.6
5.0	6.5	11.0	9.8	17.0	14.4	23.0	20.9	29.0	29.8
1	6.6	1	9.9	1	14.5	1	21.0	1	30.0
2	6.6	2	9.9	2	14.6	2	21.1	2	30.1
3	6.7	3	10.0	3	14.7	3	21.3	3	30.3
4	6.7	4	10.1	4	14.8	4	21.4	4	30.5
5	6.8	5	10.1	5	14.9	5	21.5	5	30.7
6	6.8	6	10.2	6	15.0	6	21.7	6	30.8
7	6.9	7	10.3	7	15.1	7	21.8	7	31.0
8	6.9	8	10.3	8	15.2	8	21.9	8	31.2
9	7.0	9	10.4	9	15.3	9	22.1	9	31.4

TABLE II.

Réduction des centimètres cubes d'azote en grammes.

$$\text{Log.} \frac{0,0012562}{(1+0,00367 t) 760}$$
 pour chaque dixième de degré de 0° à 30° C.

t. C.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0°	6.21824	808	793	777	761	745	729	713	697	681
1	605	649	633	617	601	586	570	554	538	522
2	507	491	475	459	443	427	412	396	380	364
3	349	333	318	302	286	270	255	239	223	208
4	192	177	161	145	130	114	098	083	067	051
5	035	020	004	*989	*973	*957	*942	*926	*911	*895
6	6.20879	864	848	833	817	801	786	770	755	739
7	723	708	692	676	661	645	629	614	598	583
8	567	552	536	521	505	490	474	459	443	428
9	413	397	382	366	351	335	320	304	289	274
10	259	244	228	213	198	182	167	151	136	121
11	106	090	075	060	045	029	014	*999	*984	*969
12	6.19933	938	923	907	892	877	862	846	831	816
13	800	785	770	755	740	724	709	694	679	664
14	648	633	618	603	588	573	558	543	528	513
15	497	482	467	452	437	422	407	392	377	362
16	346	331	316	301	286	271	256	241	226	211
17	196	181	166	151	136	121	106	091	076	061
18	046	031	016	001	*986	*971	*956	*941	*926	*911
19	6.18897	882	867	852	837	822	807	792	777	762
20	748	733	718	703	688	673	659	644	629	614
21	600	585	570	555	540	526	511	496	481	466
22	452	437	422	408	393	378	363	349	334	319
23	305	290	275	261	246	231	216	202	187	172
24	158	143	128	114	099	084	070	055	041	026
25	012	*997	*982	*968	*953	*938	*924	*909	*895	*880
26	6.17866	851	837	822	808	793	779	764	750	735
27	721	706	692	677	663	648	634	619	605	590
28	576	561	547	532	518	503	489	475	460	446
29	432	417	403	388	374	360	345	331	316	302

TABLE III.

Perte d'azote par évaporation de l'ammoniaque avec l'acide sulfureux. Parties par 100000.

Az de AzH ₃ .	PERTE de Az.	Az de AzH ₃ .	PERTE de Az.	Az de AzH ₃ .	PERTE de Az.	Az de AzH ₃ .	PERTE de Az.	Az de AzH ₃ .	PERTE de Az.	Az de AzH ₃ .	PERTE de Az.
5.0	1.741	3.9	1.425	2.8	.898	1.7	.370	.6	.145	.04	.009
4.9	1.717	3.8	1.378	2.7	.850	1.6	.338	.5	.109	.03	.007
4.8	1.693	3.7	1.330	2.6	.802	1.5	.324	.4	.075	.02	.005
4.7	1.669	3.6	1.282	2.5	.754	1.4	.309	.3	.057	.01	.003
4.6	1.645	3.5	1.234	2.4	.706	1.3	.295	.2	.038	.008	.002
4.5	1.621	3.4	1.186	2.3	.658	1.2	.280	.1	.020	.007	.001
4.4	1.598	3.3	1.138	2.2	.610	1.1	.266	.09	.018		
4.3	1.574	3.2	1.090	2.1	.562	1.0	.252	.09	.017		
4.2	1.550	3.1	1.042	2.0	.514	.9	.237	.07	.015		
4.1	1.521	3.0	.994	1.9	.466	.8	.217	.06	.013		
4.0	1.473	2.9	.946	1.8	.418	.7	.181	.05	.011		

TABLE IV.

Perte d'azote par évaporation
de l'ammoniaque avec l'acide métaphosphorique.
Parties par 10000.

VOLUME ÉVAPORÉ.	Az D'AZH ³ .	PERTE D'AZ.	VOLUME ÉVAPORÉ.	Az D'AZH ³ .	PERTE D'AZ.	VOLUME ÉVAPORÉ.	Az D'AZH ³ .	PERTE D'AZ.	VOLUME ÉVAPORÉ.	Az D'AZH ³ .	PERTE D'AZ.
100 c.c.	8.2	.482	100 c.c.	5.9	.385	100 c.c.	3.6	.281	100 c.c.	1.3	.142
...	8.1	.477	...	5.8	.381	...	3.5	.277	...	1.2	.136
...	8.0	.473	...	5.7	.377	...	3.4	.272	...	1.1	.129
...	7.9	.469	...	5.6	.373	...	3.3	.267	...	1.0	.123
...	7.8	.465	...	5.5	.368	...	3.2	.2619	.117
...	7.7	.461	...	5.4	.364	...	3.1	.255	250 c.c.	.8	.111
...	7.6	.456	...	5.3	.360	...	3.0	.2497	.088
...	7.5	.452	...	5.2	.356	...	2.9	.2426	.073
...	7.4	.448	...	5.1	.352	...	2.8	.236	500 c.c.	.5	.061
...	7.3	.444	...	5.0	.347	...	2.7	.2304	.049
...	7.2	.440	...	4.9	.343	...	2.6	.223	1000 c.c.	.3	.036
...	7.1	.435	...	4.8	.338	...	2.5	.2172	.024
...	7.0	.431	...	4.7	.334	...	2.4	.2111	.012
...	6.9	.427	...	4.6	.329	...	2.3	.20509	.011
...	6.8	.423	...	4.5	.324	...	2.2	.19808	.010
...	6.7	.419	...	4.4	.319	...	2.1	.19207	.008
...	6.6	.414	...	4.3	.315	...	2.0	.18606	.007
...	6.5	.410	...	4.2	.310	...	1.9	.18005	.006
...	6.4	.406	...	4.1	.305	...	1.8	.17304	.005
...	6.3	.402	...	4.0	.301	...	1.7	.16703	.004
...	6.2	.398	...	3.9	.296	...	1.6	.16102	.002
...	6.1	.394	...	3.8	.291	...	1.5	.15401	.001
...	6.0	.389	...	3.7	.286	...	1.4	.148	...		

TABLE V.

Perte d'azote par évaporation d'AzH³ avec
l'acide sulfureux.
Parties par 10000.

AzH ³ .	PERTE d'Az.										
6.0	1.727	4.8	1.451	3.6	.977	2.4	.503	1.2	.250	.09	.014
5.9	1.707	4.7	1.411	3.5	.937	2.3	.463	1.1	.238	.08	.013
5.8	1.688	4.6	1.372	3.4	.898	2.2	.424	1.0	.226	.07	.012
5.7	1.668	4.5	1.332	3.3	.858	2.1	.384	.9	.196	.06	.010
5.6	1.648	4.4	1.293	3.2	.819	2.0	.345	.8	.168	.05	.009
5.5	1.628	4.3	1.253	3.1	.779	1.9	.333	.7	.136	.04	.007
5.4	1.609	4.2	1.214	3.0	.740	1.8	.321	.6	.106	.03	.006
5.3	1.589	4.1	1.174	2.9	.700	1.7	.309	.5	.077	.02	.004
5.2	1.569	4.0	1.135	2.8	.661	1.6	.297	.4	.062	.01	.003
5.1	1.549	3.9	1.095	2.7	.621	1.5	.285	.3	.047	.009	.001
5.0	1.530	3.8	1.056	2.6	.582	1.4	.274	.2	.032		
4.9	1.490	3.7	1.016	2.5	.542	1.3	.262	.1	.017		

TABLE VI.

Perte d'azote par évaporation d' AzH^3 avec l'acide métaphosphorique.
Parties par 100000.

VOLUME ÉVAPORÉ.	AzH ³ .	PERTE D'AZ.	VOLUME ÉVAPORÉ.	AzH ³ .	PERTE D'AZ.	VOLUME ÉVAPORÉ.	AzH ³ .	PERTE D'AZ.	VOLUME ÉVAPORÉ.	AzH ³ .	PERTE D'AZ.
100 c.c.	10.0	.483	100 c.c.	7.2	.386	100 c.c.	4.4	.283	100 c.c.	1.6	.143
...	9.9	.480	...	7.1	.382	...	4.3	.279	...	1.5	.137
...	9.8	.476	...	7.0	.379	...	4.2	.275	...	1.4	.132
...	9.7	.473	...	6.9	.375	...	4.1	.271	...	1.3	.127
...	9.6	.469	...	6.8	.372	...	4.0	.267	...	1.2	.122
...	9.5	.466	...	6.7	.368	...	3.9	.262	...	1.1	.117
...	9.4	.462	...	6.6	.365	...	3.8	.257	...	1.0	.112
...	9.3	.459	...	6.5	.361	...	3.7	.252	250 c.c.	.9	.096
...	9.2	.456	...	6.4	.358	...	3.6	.2478	.080
...	9.1	.452	...	6.3	.354	...	3.5	.2427	.070
...	9.0	.448	...	6.2	.351	...	3.4	.2366	.060
...	8.9	.445	...	6.1	.348	...	3.3	.231	500 c.c.	.5	.050
...	8.8	.441	...	6.0	.345	...	3.2	.2264	.040
...	8.7	.438	...	5.9	.341	...	3.1	.2213	.030
...	8.6	.434	...	5.8	.337	...	3.0	.216	1000 c.c.	.2	.020
...	8.5	.431	...	5.7	.333	...	2.9	.2111	.010
...	8.4	.428	...	5.6	.330	...	2.8	.20509	.009
...	8.3	.424	...	5.5	.326	...	2.7	.20008	.008
...	8.2	.421	...	5.4	.322	...	2.6	.19507	.007
...	8.1	.417	...	5.3	.318	...	2.5	.19006	.006
...	8.0	.414	...	5.2	.314	...	2.4	.18405	.005
...	7.9	.410	...	5.1	.310	...	2.3	.17904	.004
...	7.8	.407	...	5.0	.306	...	2.2	.17403	.003
...	7.7	.403	...	4.9	.302	...	2.1	.16902	.002
...	7.6	.400	...	4.8	.298	...	2.0	.16401	.001
...	7.5	.396	...	4.7	.294	...	1.9	.158			
...	7.4	.393	...	4.6	.291	...	1.8	.153			
...	7.3	.389	...	4.5	.287	...	1.7	.148			

5. Dosage du total des matières solides.

On évapore au bain de vapeur ou d'eau un demi-litre ou une quantité moindre d'eau dans une capsule de platine préalablement chauffée au rouge et pesée. L'eau est filtrée ou non filtrée, suivant qu'on l'a décidé avant l'analyse. La quantité d'eau à prendre est réglée surtout par la quantité présente des azotates, de façon que le résidu de cette opération puisse servir, sauf exception, au dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites. En règle générale, pour les approvisionnements d'eau et les eaux de rivières on emploie un demi-litre, et un quart de litre pour les eaux de puits peu profonds. Des eaux d'égout 100 c.c., et des eaux qui renferment plus de 0,08 partie d'azote à l'état d'ammoniaque pour 100000 parties un quart de litre convient généralement, puisque dans ces cas le résidu ne servira point au dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites; le seul point

à prendre en considération est d'avoir une quantité de résidu suffisante pour la pesée. Il est bien que la capsule de platine soit supportée pendant l'évaporation sur un anneau de verre muni d'un rebord de forme semblable, la partie supérieure d'un verre à essai, la partie cylindrique ayant à peu près 20 mm. de profondeur.

Cette capsule est engagée dans l'anneau métallique, sur le bain d'eau, de façon que le métal soit bordé de verre et que la capsule soit maintenue propre. Un disque de verre percé pour recevoir la capsule ne donnerait pas un résultat satisfaisant, parce que des gouttes d'eau entraînant des matières solides pénètrent par la surface inférieure du métal jusqu'à la capsule et la salissent. Dès que l'évaporation est terminée, on enlève la capsule et son résidu, on dessèche sa surface externe avec un tissu et on la maintient dans une étuve à eau ou à vapeur pendant environ trois heures. Puis on l'enlève du dessiccateur, et, après refroidissement, on la pèse aussi rapidement que possible, on la remet à l'étuve et on la pèse à des intervalles d'une heure, jusqu'à ce que entre deux pesées consécutives il n'y ait pas une différence de plus de 1 milligramme.

6. Dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites.

Pour ce dosage on utilise le résidu de la précédente opération. On le traite par 30 c.c. environ d'eau distillée chaude, en ayant soin de faire agir cette eau sur la totalité du résidu. Dans ce but il est utile de triturer doucement le contenu de la capsule avec le doigt, pour en détacher le contenu aussi complètement que possible et faciliter la dissolution. Le doigt peut être recouvert d'un doigtier de caoutchouc. On filtre à travers un très petit filtre de papier suédois, on lave la capsule à diverses reprises avec de petites quantités d'eau distillée.

On évapore le liquide filtré dans un petit verre à essai au bain de vapeur jusqu'à ce qu'il soit réduit à 1 c.c. ou même à siccité. On introduit cette solution concentrée dans le tube de verre (fig. 49) plongé dans une cuve à mercure et rempli de mercure jusqu'au robinet. (Si l'on se sert de l'azotomètre de LUNGE à la place du tube de CRUM, il n'est pas nécessaire de faire usage du tube laboratoire et de l'appareil à gaz). Ce tube a une longueur totale de 210 mm. et 15 mm. de diamètre interne. On introduit le liquide par la coupe de la partie supérieure, on ouvre doucement le robinet et on fait couler dans le tube en

évitant toute entrée d'air. On rince aussitôt le verre à essai avec un peu d'eau distillée chaude, puis à deux ou trois reprises avec de l'acide sulfurique concentré (C, α), le volume de cet acide doit être à celui de la liqueur aqueuse :: 3 : 2. Le volume total de l'eau et de l'acide est d'environ 6 c.c. S'il s'était accidentellement introduit un peu d'air, il serait facile de l'extraire par aspiration, en appliquant les lèvres sur la coupe. Cette opération doit être faite avec soin pour ne pas introduire d'acide dans la bouche.

Dans quelques cas l'addition de l'acide sulfurique donne un dégagement d'acide carbonique que l'on aspire avant de continuer l'opération.

On tient solidement le tube d'une main, on enferme avec le pouce l'extrémité ouverte préalablement mouillée, on extrait le tube de la cuve à mercure, en l'inclinant sous un angle de 45° environ, la coupe étant éloignée de l'opérateur, on agite vivement le tube dans le sens de sa longueur de façon que le mercure monte jusqu'au robinet. Avec un peu de pratique on n'a rien à craindre d'une sortie du mercure du côté du pouce, le mélange d'acide et de mercure n'occupant qu'une faible partie du tube. En quelques secondes le mercure est très divisé; et s'il y a des azotates en une minute et même moins il y a dégagement de bioxyde d'azote dont la forte pression se fait sentir sur le pouce. On laisse alors échapper un peu de mercure et on laisse continuer la réaction, en diminuant la pression du pouce sans la cesser tout à fait. Il faut maintenir un léger excès de pression pour éviter la rentrée de l'air pendant l'agitation que l'on continue tant qu'il y a dégagement de gaz.

Quand la quantité d'azotate est très considérable, le mercure, pendant l'agitation, se divise en masses irrégulières, qui adhèrent l'une à l'autre comme s'il renfermait du plomb ou de l'étain, et le tout forme une pâte dure de couleur foncée, qu'il est parfois fort difficile d'agiter, le bioxyde d'azote ne se dégage pas pendant un long temps, ce dégagement devient lent, puis il marche avec une grande rapidité. Pour avoir suffisamment d'espace pour recueillir le gaz, l'opérateur cherchera à agiter le tube en employant à la réaction la plus petite quantité possible de mercure. A la fin de l'opération, le mercure est généralement très finement divisé en petites sphères, qui ont l'aspect d'un amal-



Fig. 49.

game. Quand on opère sur une assez forte quantité d'azotates, le plus souvent on évite toute perte en s'opposant énergiquement à la sortie du mercure, on l'agite jusqu'à ce que l'on juge que la réaction est complète, puis on replace le tube sur la cuve à mercure et alors on laisse écouler une partie du mercure dans un grand état de division. Si le gaz dégagé est en moindre quantité que celle que le tube peut contenir et quand le mercure finement divisé qui est sorti du tube n'a pas l'odeur de l'oxyde pernitrique l'opération peut être considérée comme ayant eu un plein succès. Si la quantité d'azotate est trop grande, il faut évaporer une plus petite quantité d'eau que la première fois et recommencer l'opération. S'il n'y a pas d'azotate, le mercure manifeste très peu de tendance à se diviser, il reste brillant et le liquide acide ne se trouble pas comme dans les autres cas.

La réaction terminée et le tube enlevé avec le pouce, le gaz est décanté dans le vase laboratoire et mesuré comme à l'ordinaire dans l'appareil à gaz. Le tube à acide azotique est de longueur telle que lorsque la coupe est au contact de l'extrémité de la cuve à mercure, l'extrémité ouverte est juste au-dessous du centre du vase laboratoire. Si une petite quantité d'acide a été chassée du tube à la fin de l'agitation, on lavera à l'eau l'extrémité du tube et le pouce avant de l'introduire dans la cuve à mercure de l'appareil à gaz, de façon à enlever tout l'acide adhérent, lequel exercerait une action nuisible sur le bois de la cuve. Avant de faire passer le gaz dans le tube mesureur de l'appareil à gaz, on laisse couler un peu de mercure dans le vase laboratoire pour empêcher que l'acide pénètre dans le tube capillaire.

Comme le bioxyde d'azote contient la moitié de son volume d'azote, si l'on a employé un demi-litre d'eau, le volume de bioxyde d'azote obtenu peut être égal au volume d'azote contenu à l'état d'azotates et d'azotites d'un litre d'eau, et le poids de l'azote peut être calculé comme il est dit au § du dosage du carbone et de l'azote organiques.

Quand il y a plus de 0,08 partie d'azote à l'état d'ammoniaque dans 100000 parties de liquide, il y a danger de perdre de l'azote par décomposition de l'azotite d'ammoniaque pendant l'évaporation; et par conséquent on ne peut se servir du résidu provenant du dosage des matières solides totales. Dans ce cas on acidifie une nouvelle quantité de liquide avec de l'acide sulfurique, on ajoute de la solution de permanganate potassique,

par petite quantité de temps en temps, jusqu'à ce que la teinte rosée persiste pendant environ une minute et l'on rend le liquide faiblement alcalin par une addition de carbonate sodique. Les azotites sont alors transformés en azotates, et l'eau peut être évaporée sans perte. On emploie aussi peu que possible de chacun des réactifs. Les eaux d'égout peuvent être étudiées de la même manière ; mais il est absolument nécessaire de faire un essai de dosage, car ces eaux sont assez généralement exemptes d'azotates et d'azotites. Sur quelques centaines d'échantillons l'auteur n'en a trouvé que deux ou trois qui en contenaient et seulement une très faible quantité.

7. Dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites dans l'eau qui contient une très grande quantité de matières solubles, mais avec un peu d'ammoniaque et d'azote organique.

Quand la quantité de matières dissoutes est considérable, comme, par exemple, dans l'eau de mer, la méthode précédente est inapplicable, car la solution ne peut être réduite à un assez petit volume pour être contenue dans le tube agitateur. Si la quantité d'azote organique est inférieure à 0,1 pour 100000 parties, l'azote à l'état d'azotates et d'azotites sera généralement déterminé par la modification suivante de la méthode de SCHULTZE, imaginée par E.-T. CHAPMAN. A 200 c.c. d'eau on ajoute 10 c.c. de solution d'hydrate de soude (C, ε) on fait bouillir rapidement dans une capsule de porcelaine jusqu'à réduction à 70 c.c. On verse le résidu froid dans un long cylindre de verre d'environ 120 c.c. de capacité et on rince la capsule avec de l'eau exempte d'ammoniaque. On ajoute un morceau d'aluminium en feuille d'environ 15 c.c. de surface, que l'on charge d'une tige de verre pour l'empêcher de flotter. On ferme l'orifice du cylindre avec un bouchon portant un petit tube rempli de ponce (C, ζ) imbibée d'acide chlorhydrique exempt d'ammoniaque (C, η).

Il se dégage rapidement de l'hydrogène de la surface de l'aluminium, et en 5 ou 6 heures tout l'azote des azotates et des azotites a été converti en ammoniaque. On verse dans une petite cornue le contenu du cylindre, avec la ponce, on lave tout l'appareil avec de l'eau exempte d'ammoniaque. On distille et on dose l'ammoniaque par la méthode ordinaire avec la solution NESSLER. Il paraît impossible de dégager la totalité de l'ammoniaque des réactifs et des appareils, et par conséquent il faut

pratiquer quelques essais à blanc pour se rendre compte de la correction à faire. Cette correction est très faible et à peu près constante.

8. Dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites par le procédé de l'indigo.

Cette méthode a été complètement décrite § 67,7.

9. Dosage des azotates à l'état d'ammoniaque par le couple zinc-cuivre.

Il est bien connu qu'une lame de zinc plongée dans du sulfate de cuivre se recouvre d'un dépôt spongieux de cuivre précipité. Si la solution de sulfate de cuivre est suffisamment diluée, le dépôt de cuivre est de couleur noire, et il adhère solidement au zinc. Il n'est pas aussi connu que le zinc sur lequel du cuivre a été déposé possède le pouvoir de décomposer l'eau distillée à la température ordinaire et qu'il effectue beaucoup d'autres décompositions que le zinc seul ne produit pas. Parmi ces décompositions est celle des azotates et la transformation des azotates en ammoniaque. GLADSTONE et TRIBE ont montré que l'action du *couple zinc-cuivre* (noms qu'ils ont donné aux métaux ainsi unis) sur une solution d'azotate consiste dans l'électrolyse de l'azotate, d'où il résulte de l'hydrogène libre et de l'oxyde de zinc. Cet hydrogène mis en liberté est absorbé par l'éponge de cuivre et dans cet état il réduit la solution d'azotate dans son voisinage. L'azotate est d'abord amené à l'état d'azotite, puis l'acide azoteux est à son tour transformé en ammoniaque par l'action consécutive de l'hydrogène, M. W. WILLIAMS a montré (*J. C. S.*, 1881, p. 100) que dans une solution très diluée d'azotate l'acide azotique ne peut pas être entièrement converti rapidement en ammoniaque par ce moyen; que la réaction est considérablement hâtée en mettant à profit l'influence de la température, des acides, de certains sels neutres, qui augmentent l'action électrolytique du couple. Ces expériences démontrent que l'acide carbonique, quoique faible, suffit à tripler la rapidité de la réaction, et que des traces de chlorure de sodium (0,1 p. 100) l'accélèrent à peu près autant que l'acide carbonique. Un accroissement de quelques degrés dans la température hâte aussi la réaction d'une façon très marquée. La présence des sels alcalins ou terreux et des sels à réaction alcaline retarde la vitesse de la réduction.

WILLIAMS a fondé sur ces expériences une méthode simple et

rapide de dosage de l'acide azotique et de l'acide azoteux dans l'analyse des eaux, laquelle, employée avec habileté, est applicable au plus grand nombre des eaux que l'analyste est ordinairement appelé à traiter (*Analyst*, 1881, p. 36). Le couple zinc-cuivre est préparé comme il suit : — le zinc employé doit être propre, et pour plus de commodité, sous la forme d'une feuille très mince. On l'introduit dans le matras ou dans la bouteille, et on le recouvre d'une solution de sulfate de cuivre contenant environ 3 p. 100 de ce sel cristallisé ; on l'y laisse jusqu'à ce qu'il soit revêtu d'une abondante couche de cuivre noire solidement adhérente. Ce dépôt ne doit pas non plus être trop considérable, parce que le cuivre se détacherait aisément et que le couple ne pourrait pas être lavé sans qu'il perdît de son activité. Quand le dépôt de cuivre est suffisant, on décante la solution et on lave à l'eau distillée les métaux associés. Le couple humide est prêt à servir.

Pour l'appliquer au dosage des azotates on l'introduit dans un flacon à large ouverture muni d'un bouchon. Après l'avoir lavé on l'imbibé d'eau distillée ; on déplace cette eau d'abord avec une petite quantité de l'eau à analyser, puis on remplit le flacon avec la même eau. On ferme le flacon, et on laisse digérer pendant quelques heures dans un lieu chaud. Si le flacon a été bien rempli et bien fermé, la température peut être élevée à 30° C. et même au delà, sans que l'on ait à redouter une perte d'ammoniaque. La réaction marche alors très rapidement ; et si l'on veut la rendre encore plus rapide, on ajoute un peu de sel (0^{gr},1 environ par 100 c.c.) et, s'il y a quelque obstacle à cette addition, on fait passer un courant d'acide carbonique dans l'eau pendant quelques minutes avant de la verser sur le couple. Avec les eaux calcaires on accélère la réaction en même temps que l'on précipite la chaux en ajoutant un peu d'acide oxalique pur avant de verser l'eau sur le couple. WILLIAMS a démontré qu'il reste de l'acide azoteux dans le liquide tant que la réaction n'est pas terminée. En recherchant l'acide azoteux on se convainc que la réaction est ou n'est pas terminée ; le réactif le plus sensible applicable dans ce cas est celui de GRIESS qui se sert de métaphénylène-diamine. Quand on ajoute une solution de cette substance à une petite quantité du liquide et qu'on l'acidule avec l'acide sulfurique, il se manifeste une coloration jaune dans l'espace d'une demi-heure pour peu qu'il y ait une trace d'azotite. La réaction fait aisément découvrir une

partie d'acide azoteux dans dix millions de parties d'eau. Quand on ne trouve plus d'acide azoteux, on sépare l'eau du couple et on la verse dans un flacon fermé, ou si elle est trouble, on la laisse déposer. Une portion du liquide clair, plus ou moins grande suivant la proportion des azotates contenus dans l'eau, est mise dans un verre de NESSLER, diluée si cela est nécessaire, et titré avec le réactif NESSLER par la méthode ordinaire.

Ce procédé peut être employé pour la plus grande partie des eaux ordinaires; mais pour celles qui sont colorées ou qui renferment du magnésium ou d'autres substances qui agissent sur le réactif NESSLER, on distille une portion du liquide séparé du couple dans une petite cornue, avec un peu de chaux pure ou de carbonate sodique, et l'on opère le dosage de l'ammoniaque sur le produit distillé.

On emploie environ un décimètre carré de zinc pour chaque 200 c.c. d'eau contenant 5 parties ou moins d'acide azotique par 100000. Une plus grande quantité de zinc est mise en service si la solution est plus chargée d'azotates. Le couple lavé peut encore servir à l'analyse de deux ou trois eaux. Quand on n'a aidé la réaction ni d'acide carbonique ni d'acide oxalique ni d'un autre acide, il faut employer au titrage une plus grande quantité de réactif NESSLER que dans les conditions ordinaires. 3 c.c. pour 100 c.c. d'eau suffisent dans le plus grand nombre des cas.

BLUNT (*Analyst*, VI, p. 202) a reconnu que le procédé précédent peut être employé sans distillation, avec des résultats exacts, et pour toutes les eaux, en ajoutant de l'acide oxalique à une quantité double de prise d'essai, le divisant, employant l'une des parties (complètement clarifiée par un repos suffisant dans un flacon fermé) comme liquide de comparaison par rapport à l'autre partie, laquelle a été soumise à l'action du couple cuivre-zinc. Toutes les fois que le liquide doit être dilué, il faut le diviser en deux portions égales. Cette manière d'opérer offre l'avantage que le réactif NESSLER produit un trouble égal dans les deux parties et que toute trace d'ammoniaque contenue dans l'acide oxalique occasionne une erreur qui se trouve immédiatement corrigée.

On déduit par le calcul la quantité d'acide azotique que l'eau renferme de la quantité d'ammoniaque obtenue par ce procédé, on en déduit naturellement la quantité d'ammoniaque préexistante comme aussi celle qui provient de la petite quantité d'acide azoteux qui l'accompagne.

10. Dosage des azotites par la méthode de GRIESS.

On met 100 c.c. d'eau dans un verre de NESSLER, 1 c.c. de métaphénylène-diamine et de l'acide dilué (p. 393). Si la coloration se manifeste rapidement, l'eau sera diluée avec de l'eau distillée exempte d' Az^2O^3 et d'autres essais seront faits. La dilution est suffisante quand la coloration est nettement apparente au bout d'une minute. Le développement progressif de la coloration est le point faible de ce procédé ; il est vrai que cet inconvénient a peu d'importance si la comparaison avec l'azotite type est faite dans les mêmes conditions de température, de dilution et de durée de l'opération. Vingt minutes suffisent au développement de la coloration avant la comparaison finale.

M. W. WILLIAMS obvie à l'incertitude de l'essai par comparaison en se servant des tubes de NESSLER incolores, de 30 mm. de largeur et 200 mm. de longueur, gradués en millimètres. On s'en sert de la façon suivante : — La comparaison de l'eau à examiner avec la solution type d'azotite est très incertaine ; on remplit alors les tubes à la même hauteur, on ajoute l'essai et on laisse au repos pendant quelques minutes. Ordinairement l'un d'eux est un peu plus foncé que l'autre. On lit sur l'échelle la hauteur à laquelle s'élève le liquide le plus foncé et l'on en enlève une partie avec une pipette jusqu'à ce que les colorations se correspondent. La quantité d' Az^2O^3 dans la colonne la plus courte est rendue égale à l'autre, d'où un simple calcul fait connaître la quantité cherchée.

11. Dosage des azotites par la naphthylamine.

WARINGTON (*J. C. S.*, 1881, p. 231) a attiré l'attention sur cet essai tout d'abord imaginé par GRIESS, à cause de son extrême sensibilité, puisqu'il rend possible la découverte d'une partie d' Az^2O^3 dans 10 millions de parties d'eau.

Les expériences de WARINGTON sont faites sur des colonnes de liquide de trois pouces de profondeur contenues dans les tubes à essai. A 10 c.c. du liquide à essayer on ajoute successivement une goutte d' HCl dilué (1 : 4), une goutte d'une solution à peu près saturée d'acide sulfanilique, et une goutte d'une solution saturée de chlorure de naphthylamine. La coloration produite varie du rose faible au rouge rubis foncé. Dans les solutions fortes un précipité foncé se produit rapidement.

Cet essai est pour ainsi dire trop sensible pour qu'on l'emploie quantitativement, mais il est évidemment très commode pour

un essai qualitatif pour de très minimes quantités d'acide azoteux. A l'aide de ce moyen WARINGTON a découvert l'acide azoteux dans l'atmosphère de divers lieux en exposant à l'air de l'eau contenant quelques gouttes des solutions requises et contenue dans une capsule pendant quelques heures ; un pareil mélange conservé dans un flacon fermé ou dans une éprouvette fermée pendant le même temps ne subissait aucun changement de coloration.

12. Dosage des azotites par l'iodure de potassium et l'amidon.

Ekin a indiqué (*Pharm. Trans.*, 1881, p. 286) que cet essai bien connu peut donner la coloration bleue avec l'acide nitreux en quelques minutes alors que la proportion est de 1 partie pour 10 millions de parties, en douze heures quand il y en a une partie pour 100 millions et en 48 heures pour une partie dans 1000 millions.

Ekin acidule avec de l'acide acétique le liquide à essayer, et pratique en même temps des expériences à blanc avec de l'eau distillée. Il n'est pas douteux que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique donneraient une réaction plus sensible, mais ces deux acides sont bien plus sujets à contenir des impuretés qui altéreraient la réaction que l'acide acétique. En raison de l'instabilité des iodures alcalins, cette méthode d'essai peut être regardée comme aussi satisfaisante que celle de GRIESS.

13. Dosage des matières en suspension.

Des filtres de papier de Suède de 110 mm. environ de diamètre sont engagés l'un dans l'autre, à peu près 15 ou 20 ensemble, de façon que l'eau passe à travers tout le groupe, on les mouille avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis on les lave à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de chlore ; enfin on les dessèche. La cendre du papier est ainsi diminuée d'environ 60 p. 100 ; elle peut être déterminée pour chaque filtre en particulier en incinérant 10 filtres et pesant la cendre. Pour les faire servir au dosage des matières en suspension, on dessèche les filtres lavés à 120-130° C. et l'on pèse chacun d'eux à un intervalle d'une heure jusqu'à ce que son poids ne diminue plus, ou tout au moins jusqu'à ce que le poids entre deux pesées consécutives ne varie pas de plus de 0^{es},0003. Il est bien plus commode d'enfermer le tube pendant la pesée dans deux tubes courts qui s'engagent exactement l'un dans l'autre. Les tubes à essai, fermés d'un

bout, de 50 mm. de longueur, conviennent très bien, on les coupe en traçant un cercle avec un crayon spécial ou un très petit jet de gaz, les bords tranchants sont ensuite fondus au chalumeau. Chaque paire de tubes doit avoir un numéro spécial tracé au diamant sur les deux tubes. Dans l'étuve à air où ils doivent séjourner, ils reposent sur une feuille de papier ployée, les deux tubes séparés, et le filtre presque complètement en dehors du plus petit tube. On les ferme pendant qu'ils sont encore chauds, en les poussant l'un dans l'autre, la rainure du papier servant de guide. On les pèse après un séjour de vingt minutes environ dans le dessiccateur pour obtenir leur complet refroidissement. La filtration est plus active si le filtre est plissé avant sa dessiccation. En règle générale il peut suffire de filtrer un quart de litre d'eau d'égout, un demi-litre d'eau de rivière très sale, un litre d'eau moins salie; mais cette règle varie beaucoup suivant les cas. On hâte la filtration, on diminue le travail, en versant le liquide à filtrer dans un flacon à col étroit renversé sur le filtre, maintenu par un support d'entonnoir dans l'anneau duquel on a fait une entaille par laquelle on engage le col du flacon. Avec de l'habitude le renversement du flacon s'effectue sans perte, et sans qu'il soit besoin de fermer momentanément l'ouverture du flacon. Le liquide entièrement filtré, on rince le flacon à l'eau distillée, et l'on verse ce dernier liquide sur le filtre. De cette façon toutes les parcelles de matières du flacon sont entraînées sur le filtre, et le liquide qui leur adhérerait est déplacé. Le liquide filtré provenant des lavages ne doit pas être réuni au liquide tout d'abord filtré, lequel servira au dosage des matières solides totales, du chlore, de la dureté, etc.

Le filtre ainsi lavé, avec les matières qu'il retient, est desséché à 100° C., puis transporté de l'entonnoir dans la même paire de tubes qui avait servi à sa première dessiccation et à sa première pesée; la dessiccation à 120°-130° C. et la pesée à poids constant sont répétées. Ce poids obtenu, diminué du poids des filtres vides et des tubes, donne le poids total des matières en suspension desséchées à 120°-130° C.

Pour déterminer la quantité des matières minérales qu'elles renferment, on incinère le filtre et son contenu dans un creuset de platine, et du poids total de la cendre on retranche le poids de la cendre du filtre seul; on obtient ainsi le poids des matières minérales en suspension.

14. Dosage du chlore à l'état de chlorures.

A 50 c.c. d'eau on ajoute 2 ou 3 gouttes de solution de chromate potassique (D, β) pour donner une légère teinte jaune, puis on verse peu à peu, à l'aide d'une burette, la solution titrée d'azotate d'argent (D, α) jusqu'à ce que le chromate d'argent rouge qui se produit après chaque addition de l'azotate d'argent cesse de disparaître par l'agitation. Le nombre de c.c. de la solution employée exprime la quantité de chlore à l'état de chlorure dans 100000 parties d'eau. Si cette quantité dépasse 10, on opère sur une plus petite quantité d'eau.

Si ce dosage doit être très rigoureusement exact, après que le dosage est terminé, on fait disparaître la légère teinte rouge par un excès de chlorure soluble et on répète le dosage sur une nouvelle quantité d'eau dans un matras pareil placé à côté du premier. En comparant le contenu des deux matras, la première trace de rouge dans le second matras est saisie avec une extrême sensibilité. Il est absolument nécessaire que le liquide à examiner ne soit pas acide, à moins que ce ne soit par de l'acide carbonique, ni autrement que très légèrement alcalin. Il doit aussi être incolore ou à peu près incolore. Les eaux présentent ordinairement ces conditions, mais, s'il n'en est point ainsi, on les rend dans beaucoup de cas suffisamment alcalines par un peu d'eau de chaux (exempte de chlore), on y fait passer un courant d'acide carbonique, jusqu'à saturation, on fait bouillir et l'on filtre. Le carbonate calcique agit comme agent de clarification, et l'excès d'alcali est complètement neutralisé par l'acide carbonique. Si cette opération ne réussit pas, on rend l'eau alcaline, on l'évapore à siccité, et l'on chauffe doucement le résidu pour détruire la matière organique. On extrait les chlorures du résidu avec de l'eau, et l'on dose par la voie ordinaire, par pesée ou par volume.

15. Appréciation de la crudité.

La méthode suivante, due à feu le docteur THOMAS CLARK d'Aberdeen, est généralement usitée; et en raison de sa facilité, de sa rapidité et de son exactitude elle est d'un grand prix.

Il faut la pratiquer bien uniformément; tout particulièrement le titrage de la solution de savon et le dosage de la crudité de l'eau doivent être exécutés exactement de la même manière.

On mesure 50 c.c. d'eau dans un flacon muni d'un bon bouchon de 250 c.c. environ de capacité, on agite vivement pendant

quelques secondes et l'on aspire par un tube de verre tout l'air en vue d'absorber l'acide carbonique que l'agitation du liquide a mis en liberté dans le flacon. On ajoute la solution titrée de savon (E, β) à l'aide d'une burette, d'abord par c.c. au commencement de l'opération, puis par quantité plus faible sur la fin, et l'on agite après chaque addition, jusqu'à ce qu'il se produise un peu de mousse, laquelle, si le flacon repose sur son côté, persiste à la surface liquide pendant cinq minutes. A ce moment on n'ajoute plus qu'une fois du savon, même quand le volume requis est approximativement connu.

S'il faut plus de 16 c.c. de solution de savon pour 50 c.c. d'eau, on opère sur une moindre quantité d'eau (25 ou 10 c.c.) et l'on complète jusqu'à 50 c.c. avec de l'eau distillée récemment bouillie, de façon qu'il faille moins de 16 c.c. de solution de savon, et l'on multiplie par 2 ou par 5 le nombre qui représente la cruidité de l'eau diluée, suivant les cas.

Quand l'eau est chargée de magnésium, ce que l'on reconnaît à l'aspect particulier du précipité caillebotté, on la dilue, au besoin, avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'il faille moins de 7 c.c. par 50 c.c. d'eau.

Le volume de la solution titrée de savon nécessaire pour 50 c.c. d'eau étant déterminé, le poids du carbonate calcique (CaCO_3) correspondant peut être déduit de la table suivante :

La table est calculée d'après la table originale dressée par le D^r CLARK.

Degrés de cruidité.	Mesures de la solution de savon.	Différence d'avec le degré suivant de cruidité.
0° (Eau distillée).	1.4	1.8
1 —	3.2	2.2
2 —	5.4	2.2
3 —	7.6	2.0
4 —	9.6	2.0
5 —	11.6	2.0
6 —	13.6	2.0
7 —	15.6	1.9
8 —	17.5	1.9
9 —	19.4	1.9
10 —	21.3	1.8
11 —	23.1	1.8
12 —	24.9	1.8
13 —	26.7	1.8
14 —	28.5	1.8
15 —	30.3	1.7
16 —	32.0	—

Chaque mesure étant de 10 grains, le volume de l'eau employée

est 1,000 grains, et chaque *degré* représente 1 grain de carbonate calcaïque par gallon.

TABLE VII.

Table de dureté. Parties en 100000.

VOLUME de SOLUTION DE SAVON.	CaCO ₃ p. 100000.	VOLUME de SOLUTION DE SAVON.	CaCO ₃ p. 100000.	VOLUME de SOLUTION DE SAVON.	CaCO ₃ p. 100000.	VOLUME de SOLUTION DE SAVON.	CaCO ₃ p. 100000.
c.c.		c.c.		c.c.		c.c.	
		4.0	4.57	8.0	10.30	12.0	16.43
		1	.71	1	.45	1	.59
		2	.86	2	.60	2	.75
		3	5.00	3	.75	3	.90
		4	.14	4	.90	4	17.06
		5	.29	5	11.05	5	.22
		6	.43	6	.20	6	.38
0.7	.00	7	.57	7	.35	7	.54
0.8	.16	8	.71	8	.50	8	.70
0.9	.32	9	.86	9	.65	9	.86
1.0	.48	5.0	6.00	9.0	.80	13.0	18.02
1	.63	1	.14	1	.95	1	.17
2	.79	2	.29	2	12.11	2	.33
3	.95	3	.43	3	.26	3	.49
4	1.11	4	.57	4	.41	4	.65
5	.27	5	.71	5	.56	5	.81
6	.43	6	.86	6	.71	6	.97
7	.56	7	7.00	7	.86	7	19.13
8	.69	8	.14	8	13.01	8	.29
9	.82	9	.29	9	.16	9	.44
2.0	.95	6.0	.43	10.0	.31	14.0	.60
1	2.08	1	.57	1	.46	1	.76
2	.21	2	.71	2	.61	2	.92
3	.34	3	.86	3	.76	3	20.08
4	.47	4	8.00	4	.91	4	.24
5	.60	5	.14	5	14.06	5	.40
6	.73	6	.29	6	.21	6	.56
7	.86	7	.43	7	.37	7	.71
8	.99	8	.57	8	.52	8	.87
9	3.12	9	.71	9	.68	9	21.03
3.0	.25	7.0	.86	11.0	.84	15.0	.19
1	.38	1	9.00	1	15.00	1	.35
2	.51	2	.14	2	.16	2	.51
3	.64	3	.29	3	.32	3	.68
4	.77	4	.43	4	.48	4	.85
5	.90	5	.57	5	.63	5	22.02
6	4.03	6	.71	6	.79	6	.18
7	.16	7	.86	7	.95	7	.35
8	.29	8	10.00	8	10.11	8	.52
3.9	.43	7.9	.15	11.9	.27	9	.69
						16.0	.86

Si l'on préfère se servir des anciens poids et mesures, grains et gallons, on peut se servir de cette table, le mode opératoire restant

le même ; alors on prend 1,000 grains d'eau au lieu de 50 c.c. et l'on verse la solution par mesures de 10 grains au lieu de centimètres cubes. Si le volume employé de la solution de savon se trouve exactement dans la deuxième colonne de la table, la dureté de l'eau se trouve tout indiquée sur la même ligne dans la première colonne. Sinon, on en déduit le nombre placé au-dessous dans la deuxième colonne, tandis que le degré correspondant de dureté dans la première colonne donne la partie intégrale du résultat ; on divise le reste par la différence placée sur la même ligne dans la troisième colonne, et le quotient exprime la fraction. Par exemple, si 1,000 grains d'eau exigent 16 « mesures » de savon, le calcul se fera comme il suit :

$$\begin{array}{r} 16,0 \\ - 15,6 \\ \hline 4 \\ \hline 21 \end{array}$$

(Différence ==) 1,9

En conséquence la dureté est 7,21 de CaCO_3 par gallon. L'eau doit être diluée au besoin avec de l'eau distillée de manière à ce que la quantité de savon ne dépasse pas 32 mesures pour les eaux ordinaires et 14 mesures pour les eaux très chargées de magnésie.

Quand l'eau contient des carbonates calcaïque et magnésien maintenus en solution par de l'acide carbonique, on la fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et précipiter les carbonates. On dit que la dureté de l'eau due à ces carbonates est *temporaire*, tandis que celle qui dépend des sulfates, des chlorures, etc., et des carbonates solubles dans l'eau pure (ces derniers formant environ 3 parties par 100000) est dite *permanente*.

Pour estimer la dureté permanente, on fait bouillir doucement une certaine quantité d'eau dans un matras à ouverture libre, pendant une demi-heure. Après ce temps, on laisse refroidir, et l'on rétablit le poids primitif par une addition d'eau distillée.

On épargne beaucoup de peine en employant des matras d'à peu près même poids, et en introduisant dans chacun d'eux le même poids d'eau. Et si tous les matras pèsent chacun moins de 50 grammes, on élève le poids de chaque matras et de son contenu à 200 grammes.

Après l'ébullition on rétablit le poids primitif, on filtre l'eau, et l'on détermine la dureté par la méthode ordinaire. La cruauté ainsi trouvée, déduite de celle de l'eau non bouillie, fait connaître la dureté temporaire.

16. Minéraux constituants et Métaux.

Les quantités des substances suivantes qu'une eau peut contenir sont soumises à de grandes variations, à ce point que l'on ne peut fixer à l'avance le volume d'eau à mettre en expérimentation. Dans chaque cas particulier, l'analyste juge d'après un essai préalable de la quantité qui lui paraît devoir être mise en expérience.

Acide sulfurique. — On acidule avec de l'acide chlorhydrique un litre d'eau ou une quantité moindre, on la concentre au bain-marie à 100 c.c. environ, et, pendant qu'elle est encore chaude, on y verse un léger excès de chlorure de baryum. On filtre, on lave, on chauffe au rouge, et l'on pèse le sulfate de baryum, ou bien on le dose volumétriquement comme au § 73.

Hydrogène sulfuré. — On le dose avec une solution titrée d'iode, comme au § 74, 3.

Acide phosphorique. — C'est dans le résidu de l'évaporation qu'il convient le mieux de doser cet acide; on le mouille avec de l'acide azotique, puis on le dessèche de nouveau pour rendre la silice insoluble; on traite de nouveau ce résidu par l'acide azotique dilué, on filtre, on ajoute la solution molybdique (p. 238) et on laisse déposer pendant 12 heures dans un lieu chaud; on filtre, on dissout le précipité dans l'ammoniaque, on précipite avec le mélange magnésien, on pèse à l'état de pyrophosphate, ou bien l'on dose volumétriquement comme au § 69, 5 a.

Acide silicique. — On évapore à siccité un litre d'eau (ou davantage) après addition d'acide chlorhydrique, et l'on dessèche le résidu. Puis on le mouille avec de l'acide chlorhydrique dilué, on étend d'eau, on filtre, on lave, on chauffe au rouge, et l'on pèse la silice.

Fer. — Au liquide filtré d'où l'on a séparé la silice on ajoute quelques gouttes d'acide azotique; on dilue à 100 c.c. et l'on titre par coloration, comme au § 60,4; ou bien, si la quantité est assez grande, on ajoute un excès d'ammoniaque et l'on chauffe doucement pendant un certain temps. On recueille le précipité sur un filtre, et l'on dose le fer volumétriquement dans le précipité lavé comme au § 59 ou 60.

Calcium. — Au liquide séparé du fer on ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque; on reçoit l'oxalate calcaire sur un filtre, on le chauffe au rouge et on le pèse comme carbonate, ou bien on

le dose volumétriquement par le permanganate comme au § 48.

Magnésium. — Au liquide concentré provenant du dosage du calcium on ajoute du phosphate sodique (ou, si le liquide doit servir au dosage des alcalis, du phosphate d'ammonium), et on laisse reposer pendant 12 heures dans un lieu chaud. On filtre, on chauffe le précipité au rouge, on pèse le pyrophosphate ammoniaco-magnésien, ou bien, avant l'action de la chaleur, on le titre avec l'uranium.

Baryum. — Il est avantageux de le rechercher dans l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique; on filtre, et au liquide parfaitement limpide, on ajoute une solution également limpide de sulfate calcique, on laisse déposer dans un lieu chaud. Tout le précipité blanc qui se forme est de sulfate de baryum.

Potassium et sodium. — On les dose en général tous les deux ensemble, et dans ce but on utilise le liquide filtré qui a servi au dosage du magnésium. On évapore à siccité, on chauffe doucement pour chasser les sels ammoniacaux, on sépare l'acide phosphorique avec de l'acétate de plomb et l'excès de plomb dans la solution chaude par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. On filtre, on évapore à siccité, on chauffe pour volatiliser les sels ammoniacaux, et l'on pèse les alcalis à l'état de chlorures.

On a généralement moins de peine en employant une portion de l'eau qui n'a subi aucun traitement. On ajoute à un litre ou moins de cette eau assez de chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique; on fait bouillir avec un lait de chaux, on filtre, on concentre, et l'on sépare l'excès de chaux avec du carbonate d'ammonium et un peu d'oxalate. On filtre, on évapore, et pèse les chlorures alcalins du liquide filtré. Si l'eau contient une faible quantité de sulfate, on peut se dispenser du chlorure de baryum, et l'on ajoute une petite quantité de chlorhydrate d'ammonium à la solution des chlorures alcalins.

Pour doser séparément le potassium et le sodium, on les sépare par le chlorure de platine; ou bien, après avoir pesé le *chlöre* total qu'ils renferment, on calcule les quantités de potassium et de sodium par la formule suivante : — On calcule tout le chlöre comme s'il existait à l'état de chlorure de potassium; on déduit ce poids de celui du mélange des chlorures et l'on appelle *d* la différence.

Par conséquent $16,1 :: 58,37 :: d : \text{NaCl}$ présent (Voir aussi § 38).

Plomb. — On peut le doser par la méthode proposée par MILLER. On acidule l'eau avec deux ou trois gouttes d'acide acétique, et l'on y ajoute $\frac{1}{20}$ de son volume d'une solution aqueuse saturée d'hydrogène sulfuré. On compare la coloration ainsi produite dans un colorimètre ou dans un cylindre avec celle que l'on obtient avec une quantité connue d'une solution titrée d'un sel de plomb, en opérant exactement comme pour le fer (§ 60, 4). La solution de plomb doit contenir $0^{\text{gr}},1831$ d'acétate de plomb cristallisé normal dans un litre d'eau distillée, et par conséquent chaque c.c. contient $0^{\text{gr}},0001$ de plomb métallique.

On peut reprocher à cette méthode que la présence du cuivre et celle d'autres métaux lourds produisent la même coloration que le plomb; il est alors préférable d'adopter la méthode de HARWEY (*Analyst*, VI, p. 146), dans laquelle le plomb est précipité à l'état de chromate. Les résultats ne sont pas, il est vrai, absolus en quantité, si ce n'est jusqu'au point où l'œil reste apte à apprécier la quantité d'un précipité.

La solution normale de plomb est celle qui a été indiquée pour la méthode précédente. L'agent de précipitation est le bichromate potassique pur, en cristaux fins ou en poudre.

250 c.c. d'eau ou à peu près cette quantité sont mis dans une bouteille de PHILIPPE avec une ou deux gouttes d'acide acétique; on ajoute quelques grains du réactif et l'on agite en secouant la bouteille. Une partie de plomb dans un million de parties d'eau donne un trouble distinct en cinq minutes ou moins. Au bout de six ou huit heures le précipité est totalement déposé, et l'on peut décanter le liquide clair sans troubler le sédiment, on agite celui-ci avec un peu d'eau distillée et l'on juge de sa quantité par comparaison avec une expérience faite dans les mêmes conditions avec la solution normale de plomb.

Cuivre. — Dosage par la coloration (54, 9).

Arsenic. — On ajoute à un demi-litre ou plus d'eau assez d'hydrate sodique exempt d'arsenic pour rendre le liquide alcalin; on évapore à siccité, et l'on traite le résidu par une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré. On introduit cette solution dans le flacon générateur de l'appareil de MARSII, et l'on fait dégager l'hydrogène, d'abord par un tube en U rempli de ponce humectée d'acétate plombique, puis dans un tube de verre dur d'environ 150 mm. de longueur et de 3 mm. de diamètre obtenu en étirant un tube à analyse organique. Vers le milieu de sa longueur on chauffe ce tube au rouge sur une

longueur d'environ 20 mm. sur un petit brûleur de BUNSEN, pour décomposer l'hydrogène arsénié et obtenir un miroir d'arsenic sur la partie refroidie du tube. L'anneau miroitant obtenu après que le gaz est lentement passé pendant une heure est comparé avec une série d'anneaux miroitants obtenus de la même manière avec des quantités connues d'arsenic. Il faut prendre soin dans chaque expérience de n'employer que de l'acide chlorhydrique, du zinc et un appareil absolument exempt d'arsenic, et de faire passer l'hydrogène dans le tube chauffé avant d'introduire dans l'appareil la solution à essayer.

Zinc. — Ce métal existe dans l'eau à l'état de bicarbonate; quand on expose une pareille eau dans un vase découvert, il se forme à sa surface une pellicule de carbonate de zinc; on recueille celle-ci à l'aide d'un couteau ou d'une feuille de platine et on la chauffe au rouge. Le résidu est de couleur jaune à chaud, il redevient blanc en refroidissant. Cette réaction est extrêmement délicate.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE.

§ 85. La forme primitive de l'eau naturelle est celle de la pluie; ses principales impuretés sont des traces de matières organiques, d'ammoniac et d'azotate d'ammoniac qui proviennent de l'atmosphère. En atteignant le sol elle se charge plus ou moins de ses éléments solubles, tels que les carbonates de calcium et de magnésium, les chlorures de potassium et de sodium, et d'autres sels, lesquels sont dissous soit par la simple action de l'eau, soit à l'aide de l'acide carbonique. Après son passage dans le sol, l'eau atteint un cours d'eau probablement exempt de toute souillure d'origine animale dans la première partie de son cours, à moins que la pluie n'ait traversé des terres chargées d'engrais. Cette eau comparativement pure sert aux habitants qui vivent sur les bords de ce cours d'eau, puis elle lui revient sous la forme d'eaux d'égout chargées d'impuretés provenant des excréments animales, de savon, de déchets de ménage, etc. La pollution peut être diminuée en soumettant les eaux d'égout à quelque procédé de purification, par exemple à l'irrigation du sol, à la filtration, à la clarification. Le cours d'eau dans son cours subséquent vers la mer est en partie purifié par l'oxydation lente des matières organiques, par l'action absorbante des végétaux, mais toujours à un faible degré. Une partie de la pluie ne se rend pas en effet aux rivières.

res, elle pénètre le sol pour gagner les puits. Si ce puits est peu profond, on peut le considérer comme une citerne dans laquelle se rendent les eaux drainées à travers le sol qui l'environne ; aussi dans la plupart des cas ce puits étant compris dans une habitation est presque inévitablement chargé de produits d'excrétion et d'autres déchets ; d'où il résulte que ce puits est contaminé par les impuretés solubles qui en proviennent ; les azotates et les azotites sont les produits de leur oxydation. Après avoir été utilisée, l'eau du puits, comme celle de la rivière, devient eau d'égout, puis elle regagne la rivière ou le sol, suivant les dispositions locales.

Quand le puits est profond et ne reçoit pas les eaux de la surface, les conditions sont différentes. Le trou de sondage ou la cavité du puits traverse ordinairement un terrain imperméable, si bien que l'eau qui l'alimente ne peut provenir de la pluie qui arrose les terrains placés dans le voisinage immédiat de son ouverture, mais de celle qui pénètre la couche de terrain perméable située au-dessous du terrain imperméable ; et si l'affleurement de ce terrain est dans une localité inhabitée et non cultivée, l'eau du puits sera probablement exempte d'impuretés organiques et des produits de leur décomposition. Même si l'eau est polluée à sa source, il peut encore se faire qu'elle filtre à travers un filtre très étendu avant de sourdre dans les puits, où les matières organiques qu'elle a dissoutes seront, dans une grande proportion, converties par l'oxydation en matières elles-mêmes inoffensives.

Tel est brièvement l'historique de l'eau naturelle, et le problème qui s'impose aux analystes est de déterminer, autant que possible, la nature et les quantités des impuretés qu'elle renferme.

Il est impossible de donner une règle fixe pour l'interprétation des résultats obtenus par les méthodes précédentes. L'analyste doit porter un jugement indépendant pour chacune des eaux en raison des résultats qu'il a obtenus. Les indications du tableau VIII serviront de guide.

Matières solides totales.

Les eaux qui laissent après leur évaporation un résidu considérable sont moins propres aux usages domestiques que celles qui contiennent peu de matières en solution, et elles sont impropres à de nombreux usages dans les manufactures. La

quantité du résidu est donc de première importance pour l'eau à employer dans les chaudières à vapeur, car les incrustations des chaudières en dépendent principalement. Ce résidu varie considérablement, en dehors de toute pollution extraordinaire de l'eau, et elle dépend surtout de la nature du sol que l'eau traverse ou sur lequel elle coule. Les eaux de rivières même peu chargées contiennent généralement de 10 à 40 parties. Les eaux des puits peu profonds varient dans de grandes limites, elles contiennent de 30 à 150 parties de résidu et même davantage, comme dans les échantillons X et XIII ; les proportions dépendent ici moins de la nature du sol que de la pollution primitive de l'eau. L'eau des puits profonds subit aussi de grandes variations ; celle que l'on utilise ordinairement contient de 20 à 70 parties, mais souvent ces nombres sont dépassés, la quantité du résidu dépend principalement de la nature des terrains d'où l'eau est extraite. L'échantillon XV qui provient de New-Red Sandstone n'en contient qu'une petite quantité, tandis que les échantillons XVII et XVIII qui proviennent de la craie en contiennent une plus grande quantité. Les eaux des sources ressemblent tout à fait à celles des puits. Les eaux d'égout contiennent généralement de 50 à 100 parties, mais parfois moins et souvent beaucoup plus, comme dans l'échantillon XXXIV. Le poids total des matières solides excède normalement celui des principes déterminés ; l'azote qui est à l'état d'azotates et d'azotites étant calculé comme azotate de potassium et le chlore à celui de chlorure de sodium ; mais parfois ce n'est pas le cas, en raison probablement de la présence d'un peu de calcium à l'état d'azotate ou de chlorure.

Carbone organique et azote organique.

C'est du dosage du carbone et de l'azote que l'on conclut qu'une eau est souillée par des matières organiques. Dans une bonne eau, convenable aux usages domestiques, et dans les circonstances ordinaires, il n'y a pas plus de 0,2 partie de carbone et de 0,02 partie d'azote.

Les eaux des districts où la tourbe abonde sont souvent colorées plus ou moins en brun, elles contiennent une quantité exceptionnelle de carbone organique, mais cette matière tourbeuse est probablement inoffensive, bien que sa proportion soit très élevée. La forte proportion du carbone organique et de l'azote de certaines eaux de la surface du sol considérées comme non contaminées (tableau 8, échantillon XXVIII) est due

TABLE VIII.

Résultats d'analyses exprimés

NUMÉROS des ÉCHANTILLONS.	DESCRIPTION.	REMARQUES.
Eaux de la surface du sol.		
I.	Le Dee au-dessus de Balmoral.....	Claire.....
II.	Eau de Glasgow venant du lac Katrine, moyenne de cinq années d'analyses.....	Claire, d'un brun très pâle....
III.	Eau de Liverpool venant de Rivington Pike.....	Claire.....
IV.	Eau de Manchester, 9 mai 1874.....	Trouble.....
V.	Eau de Cardiff, 18 oct. 1872.....	Claire.....
Eau de la surface provenant de terres cultivées.		
VI.	Eau de Dundee.....	Trouble, jaune brun.....
VII.	Eau de Norwich.....	Un peu trouble.....
Puits peu profonds.		
VIII.	Cirencester, Market Place.....	Un peu trouble.....
IX.	Marlborough, College Yard.....	Claire.....
X.	Birmingham, Hurst Street.....	Claire, saveur très saline.....
XI.	Sheffield, Well near.....	Très trouble, désagréable, fourmillant de bactéries, etc.....
XII.	London, Aldgate Pump.....	Claire.....
XIII.	London, Wellclose Square.....	Un peu trouble, saveur saline..
XIV.	Leigh, Essex, Churchyard Well.....	Un peu trouble.....
Puits profonds.		
XV.	Birmingham, Short Heath Well.....	Claire.....
XVI.	Caterham; Water Works Well.....	Claire.....
	Ditto, adoucie.....
XVII.	London, Albert Hall.....	Un peu trouble.....
XVIII.	Gravesend, Railway Station.....	Claire.....
Sources.		
XIX.	Eau de Dartmouth.....	Trouble.....
XX.	Eau de Grantham.....	Claire.....
Eau de Londres, moyenne de 12 ans. 1869-1880.		
XXI.	De la Tamise.....
XXII.	De la Lea.....
XXIII.	Du puits profond Chalk (C ^{ie} Kent).....
XXIV.	Ditto, adoucie (C ^{ie} Colne Watley) 1877-1880.....
XXV.	Ditto, Tottenham, 1877-1880.....
XXVI.	Eau de Birmingham, moyenne d'analyses, 1875-1880.	
Composition moyenne d'eaux non polluées.		
XXVII.	Eau de pluie, 39 échantillons.....
XXVIII.	Eaux des terrains superficiels, 195 ».....
XXIX.	Eau de puits profond, 157 ».....
XXX.	Eau de source, 198 ».....
XXXI.	Eau de mer, 23 ».....
Eaux d'égout.		
XXXII.	Moyenne de 15 « midden » de villes, 37 analyses.....
XXXIII.	Moyenne de 16 « Water Closet » de villes, 50 analyses.....
XXXIV.	Salford, Wooden Street Sewer.....
XXXV.	Merthyr Tydfil, moyenne de 10 a. m. à 5 p. m. après un traitement par la chaux.....
XXXVI.	Ditto, eau d'écoulement.....

en parties par 100000.

TABLE VIII.

TOTAL des MATIÈRES SOLIDES.	CARBONE ORGANIQUE.	AZOTE ORGANIQUE.	C ET AZ ORGANIQUE.	AZ A L'ÉTAT D'AZH.	AZ DANS AZOTATES ET AZOTITES.	TOTAL DE AZ INORGANIQUE.	AZ TOTAL COMBINÉ.	CHLORE.	DURETÉ.		
									TEMPORAIRE.	PERMANENTE.	TOTALE.
1.52	.132	.014	9.4	0	0	0	.014	.50	0	1.5	1.5
2.94	.148	.016	9.2	0	.005	.005	.022	.64	—	—	.9
9.66	.210	.029	7.2	.002	0	.002	.031	1.53	.3	3.7	4.0
7.00	.132	.031	4.1	.002	0	.002	.033	.90	0	2.7	2.7
23.50	.212	.031	6.8	0	.034	.034	.065	1.40	7.1	12.9	20.0
11.16	.418	.059	7.1	.001	.081	.082	.141	1.75	0	6.0	6.0
30.92	.432	.080	5.4	.012	.036	.048	.128	3.10	21.3	5.3	26.6
31.00	.041	.008	5.1	0	.362	.362	.370	1.60	18.4	4.6	23.0
32.48	.049	.015	3.3	0	.613	.613	.628	1.90	15.6	10.1	25.7
240.20	.340	.105	3.2	.511	14.717	15.228	15.333	36.50	27.5	99.6	127.1
18.50	1.200	.126	9.5	.091	0	.091	.217	2.20	2.0	1.4	3.4
123.10	.144	.141	1.0	.181	6.851	7.032	7.173	12.85	37.1	40.0	77.1
396.50	.278	.087	3.2	0	25.840	25.840	25.927	34.60	26.7	164.3	191.0
112.12	.210	.065	3.2	0	5.047	5.047	5.112	13.75	14.3	45.7	60.0
15.08	.009	.004	2.2	0	.447	.447	.451	1.30	4.6	5.1	9.7
27.68	.028	.009	3.1	0	.021	.021	.030	1.55	15.2	6.0	21.2
8.80	.015	.003	5.0	—	—	—	—	—	—	—	4.4
61.68	.168	.042	4.0	.007	.066	.073	.115	15.10	3.4	2.2	5.6
68.00	.127	.029	4.4	.063	2.937	3.000	3.029	5.40	27.9	14.5	42.4
17.36	.060	.016	3.7	0	.330	.330	.346	2.45	1.6	10.0	11.6
30.20	.048	.018	2.7	0	.833	.833	.851	2.05	17.1	6.5	23.6
27.96	.210	.034	6.1	0	.207	.207	.241	1.68	—	—	20.4
28.44	.148	.026	5.8	0	.209	.209	.235	1.74	—	—	21.0
41.38	.054	.012	4.4	0	.434	.434	.446	2.45	—	—	28.2
13.75	.068	.015	4.4	.001	.333	.334	.349	1.44	—	—	6.2
44.12	.083	.014	4.5	.026	.266	.292	.306	3.12	—	—	25.4
26.01	.245	.054	4.6	.002	.231	.233	.287	1.73	7.7	8.8	16.5
2.95	.070	.015	4.7	.024	.003	.027	.042	.22	—	—	.3
9.67	.322	.032	10.1	.002	.009	.011	.013	1.13	1.5	4.3	5.4
43.78	.081	.018	3.4	.010	.495	.505	.523	5.11	15.8	9.2	25.0
28.20	.056	.013	4.3	.001	.383	.384	.397	2.49	11.0	7.5	18.5
3898.7	.278	.165	1.7	.005	.033	.038	.203	1975.6	48.9	748.0	796.9
									Mat. en suspension		
									Mfn.	Organ.	Total
82.4	4.181	1.975	2.1	4.476	0	4.476	6.451	11.54	17.81	21.30	39.11
72.2	4.606	2.205	2.1	5.520	.003	5.523	7.728	10.66	24.18	20.51	44.69
419.6	11.012	7.634	1.4	5.468	0	5.468	13.102	20.50	18.88	26.44	45.32
49.20	1.282	.952	1.3	1.054	.052	1.106	2.058	5.25	7.88	6.56	14.44
33.48	.123	.031	4.0	.048	.300	.348	.379	2.60		Trace.	

à ce que les couches supérieures du sol sont très souvent tourbeuses. Les échantillons I et V peuvent être pris comme représentant nettement le caractère des eaux superficielles exemptes de toute quantité notable de matière tourbeuse. La quantité de carbone et d'azote d'origine organique est d'autant plus considérable dans les eaux de la surface du sol qui proviennent de terrains cultivés, que la population est plus dense et que l'on y fait usage d'engrais organiques, etc. ; cette proportion est d'environ 0,25 à 0,3 partie de carbone organique et 0,04 à 0,05 partie d'azote organique. L'eau des puits peu profonds subit de telles variations dans ses caractères qu'il est impossible de donner une moyenne usuelle. En tout cas, comme dans les échantillons XIII et XIV, la quantité est comparativement faible bien que la pollution primitive, comme l'indique le total de l'azote inorganique et du chlore, ait été très considérable, la matière organique ayant été presque totalement détruite par une puissante oxydation. Dans les échantillons VIII et IX la pollution primitive était faible, et, l'oxydation étant énergique, le carbone et l'azote organique ont été réduits à des quantités extrêmement faibles. D'autre part dans l'échantillon XI la proportion des matières organiques est énorme, l'action oxydante du sol avoisinant étant absolument insuffisante pour réagir sur la pollution. Le danger que présentent les puits peu profonds qui au début ne renferment qu'une petite quantité de matières organiques s'accroît principalement en raison de la variabilité des conditions de cette variation. Le changement de temps et quelques autres circonstances peuvent à un moment donné empêcher la purification de l'eau, laquelle à l'époque de l'analyse paraissait de bonne qualité. En réalité, il n'existe aucun moyen certain de faire qu'une action oxydante suffisante à réduire à une très petite proportion les matières organiques d'une eau soit également capable de séparer le poison spécifique d'une maladie. Plus la somme des impuretés est grande dans une eau à sa source, plus sont grands les dangers que son usage peut produire.

Dans l'eau des puits profonds la quantité de carbone et d'azote organiques peut varier considérablement, mais généralement elle est faible et en moyenne de 0,06 partie de carbone et 0,02 partie d'azote (XXIX). Ici les conditions sont ordinairement très constantes et si les eaux drainées à la surface en sont éloignées, la source de l'eau est de peu d'importance. Sur ce point,

comme sur beaucoup d'autres, les sources ressemblent aux puits profonds; leurs eaux sont généralement un peu plus pures. On constate de grandes variations dans les eaux d'égout. Elles contiennent en moyenne quatre parties de carbone organique et deux parties d'azote organique (XXXII et XXXIII), mais cette série d'eaux est considérable. L'échantillon XXIV est très chargé, et l'échantillon XXXV l'est peu. Les eaux qui proviennent d'un sol arrosé avec des eaux d'égout sont ordinairement analogues à celles des puits peu profonds, et leurs qualités varient dans une grande étendue avec la nature de l'égout et les conditions de l'irrigation.

Rapport du carbone organique à l'azote organique.

Le rapport du carbone organique à l'azote organique donné dans la septième colonne du tableau (rapport indiqué par le quatrième terme de la proportion — azote organique : carbone organique :: 1 : x) est de grande importance, puisqu'il donne une excellente indication sur la nature de la matière organique présente. Si cette matière est d'origine végétale, ce rapport est très élevé, et si elle est d'origine animale, ce rapport est très bas. Cette constatation a besoin, il est vrai, d'être modifiée, en raison des différents effets d'oxydation sur les matières végétales ou animales. On a constaté que lorsqu'une matière organique d'origine végétale, avec un rapport très élevé du carbone par rapport à l'azote, vient à être oxydée, elle perd plus rapidement du carbone que de l'azote, aussi le rapport est-il diminué. C'est pourquoi les eaux tourbeuses non oxydées donnent un rapport qui varie d'environ 8 à 20 et même davantage, la moyenne étant d'à peu près 12; tandis que ce rapport pour les eaux de sources contenant primitivement des matières tourbeuses varie de 2 à 5, la moyenne étant d'à peu près 3,2. C'est un rapport inverse que l'on constate quand la matière organique est d'origine animale, le rapport s'accroît à mesure que l'oxydation agit davantage. Dans les eaux non polluées de la surface du sol le rapport varie environ de 6 à 12, mais dans les eaux tourbeuses il peut s'élever à 20 et au delà. Dans les eaux de surface des terrains cultivés, ce rapport est de 4 à 10, en moyenne environ 6. Avec les eaux des puits peu profonds, il varie de 2 à 8 avec une moyenne d'à peu près 4, mais des résultats au delà de ces limites et dans les deux sens extrêmes sont assez fréquents. Avec l'eau des sources et des puits profonds le rapport varie de 2 à 6, en moyenne 4, chiffre bas sans doute en

raison de l'oxydation prolongée à laquelle elle est soumise, laquelle, ainsi que cela a été déjà établi, détruit plus rapidement le carbone que l'azote. Dans l'eau de mer cette action se manifeste au maximum, le temps est indéfini, et le rapport est en moyenne 1,7. Dans quelques cas ce rapport est troublé par la présence d'une multitude de petits organismes vivants. Dans les eaux d'égout le rapport varie de 1 à 3, en moyenne il est voisin de 2.

S'il arrive que dans une eau qui contient beaucoup d'azote à l'état d'azotates et d'azotites ce rapport soit exceptionnellement bas, on peut mettre en doute la complète destruction des azotates pendant l'évaporation, et le dosage est à répéter. Pour parer à cette éventualité, si l'eau renferme une quantité considérable d'ammoniaque, il est bon, au moment où commence l'évaporation dans le premier traitement, de mettre de côté une suffisante quantité de liquide pour pouvoir répéter le dosage, et d'y ajouter la quantité ordinaire d'acide sulfureux.

Azote à l'état d'ammoniaque.

L'ammoniaque des eaux provient presque exclusivement de souillures d'origine animale ; la quantité varie dans des limites étendues. Dans les eaux de la surface du sol elle excède rarement 0,008 partie, la moyenne étant d'à peu près 0,002 partie. Dans l'eau des terres cultivées la moyenne est d'environ 0,005, mais les variations peuvent s'étendre de 0 à 0,025 partie et même au delà. Dans les eaux des puits peu profonds les variations sont si grandes que l'on ne peut établir une moyenne, puisque l'on a observé de 0 à plus de 2,5 parties. On en trouve souvent une proportion considérable dans l'eau des puits profonds pouvant atteindre 0,1 partie et même plus, la moyenne est de 0,01 partie et les variations très grandes. Il y a rarement plus de 0,01 partie d'azote à l'état d'ammoniaque dans l'eau des sources, la moyenne est de 0,001 partie. Les eaux d'égout en contiennent 2 à 6 parties, parfois 9 ou 10 parties, en moyenne 5 parties. L'ammoniaque est aisément transformée en azotates et en azotites par l'oxydation, aussi sa présence en quantité considérable indique ordinairement l'absence des agents d'oxydation et coïncide ordinairement avec la présence de matières organiques. On en trouve quelquefois dans l'eau des puits très profonds, elle provient probablement de la décomposition sub-séquente des azotates.

Azote à l'état d'azotates et d'azotites.

Les azotates et les azotites sont des produits de l'oxydation des matières organiques azotées et presque toujours des matières animales. Dans les eaux de la surface du sol la proportion varie de 0 à 0,05 partie, rarement au delà, mais le plus grand nombre des échantillons n'en renferme pas ou n'en contient que des traces (I à V), en moyenne à peu près 0,009 partie. Dans les eaux de la surface provenant de terres cultivées la quantité est beaucoup plus grande, elle varie de 0, cas rare, à 1 partie; la moyenne est d'environ 0,25 partie. La proportion dans les puits peu profonds est encore plus grande, elle varie de 0, cas fort rare, à 25 parties. Il est à peu près inutile d'essayer de fixer une moyenne, mais les quantités 2 à 5 parties sont les plus fréquemment observées. Dans les eaux des puits profonds la proportion varie de 0 à 3 parties, parfois davantage, en moyenne 0,5 partie. Les eaux de sources se comportent comme celles des puits profonds, mais la moyenne est un peu plus basse.

Il arrive quelquefois que par défaut d'oxygène atmosphérique les matières organiques de l'eau sont oxydées aux dépens des azotates qu'elle contient, et parfois si les quantités sont dans des proportions convenables, elles se détruisent mutuellement, ne laissant aucune trace de pollution. Cette réduction des azotates s'effectue souvent dans l'eau des puits profonds, par exemple dans l'eau des puits creusés dans la craie au-dessous de l'argile de Londres, où les azotates sont fréquemment complètement détruits. Dans les égouts la putréfaction s'établit rapidement et les azotates sont rapidement détruits, si complètement et si généralement qu'il est inutile d'en tenter le dosage, à l'exception des eaux d'égout très faibles et dans quelques cas anormaux. Sur un grand nombre d'échantillons on n'en a trouvé qu'un petit nombre renfermant des azotates et seulement en très faibles quantités.

Les azotites des sources profondes ou des puits profonds proviennent sans doute de la désoxydation des azotates par l'oxyde ferreux, ou par diverses matières organiques inoffensives; mais quand elles existent dans les puits peu profonds ou dans les eaux de rivières, elles exercent une action plus manifeste. Leur présence dans ces cas est plus probablement le résultat de la contamination par des eaux d'égout, aussi ces eaux doivent-elles être très suspectes.

Azote inorganique total.

Quand les matières organiques sont oxydées, elles sont finalement réduites à l'état de substances inorganiques. Leur carbone devient de l'acide carbonique, leur hydrogène de l'eau, leur azote de l'ammoniaque, de l'acide azoteux, de l'acide azotique ; ces deux derniers combinés avec les bases toujours présentes dans l'eau sous la forme d'azotites et d'azotates. Le carbone et l'hydrogène échappent ainsi à l'analyste ; mais les composés de l'azote, comme cela a été démontré, peuvent être exactement dosés et nous donnent un moyen d'apprécier la quantité de matière organique que l'eau renfermait primitivement et qui a déjà subi la décomposition.

La somme des quantités d'azote trouvée sous ces trois formes constitue un terme net et de haute valeur dans l'analyse, l'azote *organique* se rapportant à l'état *présent*, et l'azote *inorganique* total se rapportant à l'état *passé* de l'eau. De plus l'ammoniaque, les azotites, les azotates, sont sans action nuisible ; la quantité totale d'azote inorganique ne peut indiquer la *réelle* malfaisance comme l'azote organique, mais la malfaisance *potentielle*, aussi est-il évident que le caractère inoffensif d'une eau qui renferme beaucoup d'azote sous ces trois formes dépend entièrement de la permanence des conditions de température, d'aération, de filtration à travers le sol, etc., qui ont transformé la matière organique originale ; si ces conditions font défaut pendant un certain temps, la contamination *passée* peut devenir *présente*, l'azote apparaît sous la forme organique et l'eau se chargera très probablement de matières putrescibles et contagieuses.

Dans les eaux de la surface du sol que n'ont pas souillées les pollutions animales, le total de l'azote organique excède rarement 0,03 partie. Dans l'eau des districts cultivés cette quantité est plus grande, elle s'élève jusqu'à une partie, la moyenne d'un grand nombre d'échantillons est de 0,22 partie. Il est inutile de tenter une généralisation pour l'eau des puits peu profonds, parce que la proportion dépend des circonstances locales. La quantité d'azote organique y est ordinairement grande et peut atteindre, comme dans l'échantillon XIII, la quantité énorme de 35 parties par 100000. Les eaux qui en contiennent 1 à 5 parties sont très communes. Dans l'eau des puits profonds et des sources, on a observé au delà de 3,5 parties, la moyenne d'une longue série d'analyses est de

0,5 pour les puits profonds et de 0,4 pour les sources. Il est bon de se rappeler que les conditions relatives aux puits profonds et aux sources sont d'une remarquable permanence, et que l'eau subit une puissante filtration avant de parvenir au puits ou de sortir de la source. Sur ces eaux les changements atmosphériques sont sans effet, ou ils n'exercent qu'une si faible et lente action qu'ils ne réagissent pas sur les agents de purification. Toutes les autres sources de l'eau et tout spécialement les puits peu profonds subissent à un haut degré l'action des changements météorologiques. Un orage subit après une sécheresse entraîne dans les cours d'eau une immense quantité de matières corruptrices ; l'eau dissout les ordures amoncelées dans les pores du sol pendant la saison sèche, et les entraîne dans le puits. Ces quelques indications sur l'origine des souillures de l'eau sont d'une grande importance quand il s'agit des eaux superficielles et de celles des puits peu profonds ; elles n'ont plus qu'un mince intérêt pour les eaux des puits profonds et des sources ; le caractère *actuel* de ces eaux est de haute importance, puisque l'on peut considérer comme permanent tout ce qui concerne son degré de pureté. Le terme « azote organique total » a été bien choisi surtout parce qu'il a pour base les résultats réels de l'analyse sans l'intervention d'aucune théorie. Il peut sembler que ce terme se rapproche beaucoup du terme « pollution antérieure ou souillure animale » qui a été introduit par FRANKLAND. Peu de termes ont été plus mal compris et plus mal appliqués que ceux-là et il y a lieu d'espérer que la nouvelle expression évitera tout malentendu. Il est bon de rappeler que la « *contamination antérieure de l'eau d'égout* » (previous sewage contamination) a été calculée en multipliant la somme des quantités d'azote présentes à l'état d'ammoniaque, d'azotates, d'azotites par 10000, et déduisant 320 du produit, le nombre ainsi obtenu exprime la moyenne de la contamination antérieure par matières animales de l'eau filtrée de l'égout de Londres. Ce terme était de pure convention, car la proportion d'azote organique que renferme cet égout a été estimée à 10 parties par 100000, tandis qu'elle était de 8, 4 parties en 1857 et de seulement 7 parties en 1869. La déduction de 320 a pour objet de tenir compte de la quantité moyenne d'azote inorganique de l'eau de pluie, ce dont on ne tient pas compte quand on calcule « l'azote inorganique total. »

Chlore.

Le chlore existe ordinairement à l'état de chlorure de sodium, et exceptionnellement à celui de sel de calcium. Il provient dans quelques cas du sol, mais le plus ordinairement des excréations animales (l'urine humaine en renferme 500 parties par 100000) et par conséquent il est d'une haute importance pour caractériser la nature d'une eau. Les rivières non polluées et les eaux des sources en renferment habituellement moins d'une partie; la moyenne des eaux d'égout des villes est de 11 parties. Les eaux des puits peu profonds en renferment depuis une trace jusqu'à cinq parties et même plus. Cette quantité est rarement modifiée par la filtration à travers le sol; en effet, on retrouve dans les eaux qui proviennent des irrigations du sol avec les eaux d'égout les mêmes quantités de chlore que dans l'égout, à moins qu'il n'y ait eu dilution par l'eau du sous-sol ou concentration par évaporation. Il faut naturellement tenir compte de la nature géologique du pays d'où vient l'eau, de sa distance de la mer ou des sources du chlore, etc., si l'on veut déterminer l'origine de ce chlore. Dans les circonstances ordinaires, une eau qui contient plus de trois ou de quatre parties de chlore doit être considérée comme suspecte.

Dureté.

La dureté est surtout importante pour les eaux destinées au lavage, aux manufactures et aux chaudières à vapeur. On discute encore aujourd'hui si l'eau dure ou l'eau douce est préférable dans l'alimentation. On appelle dureté temporaire celle qui résulte des carbonates tenus en dissolution par l'acide carbonique, mais cela n'est pas absolument exact; car même après une ébullition prolongée l'eau retient encore trois parties de carbonate calcique en solution, et par conséquent si la dureté totale excède trois parties, cette quantité doit être déduite de la dureté permanente et ajoutée à la dureté temporaire pour atteindre la quantité de carbonate dissous. Mais le terme « temporaire » s'applique très convenablement à la quantité de dureté que l'on fait disparaître en faisant bouillir l'eau, et par conséquent si la dureté totale est inférieure à trois parties, elle est d'ordinaire non temporaire. Comme la dureté dépend principalement de la nature du sol à travers et sur lequel elle passe, ses variations sont très grandes; l'eau des terrains ignés a la moindre dureté; la dureté de l'eau va en s'élevant des roches

métamorphiques, aux terrains cambriens, siluriens, dévoniens, au grès meulier, à l'argile de Londres, du Bagshot Beds, New Bed Sandstone, Coal measures, des montagnes calcaires, de l'oolithe, de la pierre à chaux, du lias, et de la dolomite; dans les premières eaux la moyenne de la dureté est 2,4 parties, elle s'élève à 41 parties dans les dernières. Comme les excréments animaux contiennent une quantité considérable de chaux, les eaux très polluées sont ordinairement très dures. L'eau des puits peu profonds en contient des proportions qui s'élèvent jusqu'à environ 200 parties de dureté totale (XIII). On ne peut donner aucune généralisation sur les rapports de la dureté permanente à la dureté temporaire.

Matières en suspension.

Les matières en suspension ont une moindre importance que celles qui ont été examinées jusqu'à présent. Au point de vue sanitaire elles ont un intérêt moins grand, en raison de ce que l'on peut aisément et complètement les séparer par filtration. Les matières minérales en suspension sont, il est vrai, d'une importance mécanique considérable en raison de la formation des obstacles que leur amoncellement graduel vient créer dans les rivières, et de l'engorgement des filtres à sable dans les usines à eau; les matières organiques en suspension sont parfois réellement nuisibles, elles contribuent toujours au développement des petits organismes.

Après avoir effectué les dosages précédents, on peut porter un jugement légitime sur le caractère d'une eau, et l'analyste peut certainement être satisfait avec une analyse moins complète. Mais si, par défaut de temps ou par d'autres causes, le travail ne peut être poussé si loin, on peut se faire une opinion assez exacte sans doser le poids des matières solides totales, le carbone et l'azote organique. Mais on ne saurait oublier qu'en agissant ainsi l'examen est limité relativement aux impuretés organiques à la détermination de celles qui ont jadis existé, et qui ont été déjà transformées en substances inorganiques. Si moins encore est suffisant, on négligera le dosage de l'azote à l'état d'azotates et d'azotites, et l'on y suppléera jusqu'à un certain degré par celui du chlore, en ayant tout particulièrement le soin de rechercher la source de ce dernier corps en étudiant la région. Si jusqu'à un certain degré le chlore est d'origine minérale, on ne peut se former de lui une opinion sur la probabilité de la présence d'une pollution organique. Au mieux,

pour peu que l'examen de l'eau soit de quelque utilité, considérant la rapidité avec laquelle l'azote à l'état d'azotates peut être dosé par le procédé de l'indigo, la perte de temps sera très minime.

Considérations générales.

En appréciant le caractère d'un échantillon d'eau, il faut prêter une attention particulière au but auquel on la destine. L'analyste n'a souvent à décider que la qualité bonne ou mauvaise de l'eau; comme, par exemple, quand il s'agit de fournir de l'eau à une maison isolée ou des eaux pour alimenter une ville. L'eau qui est très bonne pour une maison peut être très discutable pour une ville si elle doit servir jusqu'à un certain degré à des usages manufacturiers. L'eau dangereuse à boire ou à l'usage de la cuisine peut servir à certains lavages; mais on ne saurait oublier qu'à moins de grands soins et d'une grande surveillance elles offrent de nombreux dangers si l'on ne tient pas compte de cette restriction, tout particulièrement si l'eau de mauvaise qualité est plus sous la main que l'eau plus pure. Aussi redoute-t-on la distribution dans les villes de deux eaux de qualités différentes alors même que les frais d'une double conduite ne seraient pas prohibitifs.

On a souvent l'occasion de décider entre des sources proposées pour les distributions d'eau; il faut dans ces cas procéder avec de grands soins si les différences entre les échantillons ne sont pas considérables. Autant que possible les échantillons doivent être examinés dans les diverses saisons de l'année; il y faut prendre soin que les échantillons soient recueillis à peu près en même temps et dans des conditions normales. On connaît mieux le caractère d'une eau par la moyenne d'une série systématique d'analyses; et pour ce motif les moyennes d'analyses d'eau fournies à Londres, relevées dans les rapports du D^r FRANKLAND sur le Registrar General, dans ceux de Glasgow par le D^r MILLS et dans ceux de Birmingham par le D^r HILL ont été inscrits dans le tableau. Les eaux des rivières ne doivent pas, c'est de règle, être examinées immédiatement après de longues pluies pendant les inondations. Une pluie subite après une saison de sécheresse trouble souvent une rivière bien plus qu'une pluie plus prolongée et plus abondante après un temps moyen. Les égouts d'une ville après une grande pluie d'orage souillent considérablement les rivières qui les reçoivent, les matières solides accumulées sur les parois des

égouts, dans les coins et enfoncements, sont rapidement entraînées par le flot qui s'accroît.

La possibilité d'une amélioration dans la qualité doit aussi être prise en considération. On peut ordinairement rendre limpide une eau trouble, ce qui a souvent pour effet de diminuer un peu la quantité de matières organiques ; mais tandis qu'il suffit d'une filtration un peu rapide à travers le sable ou quelque matière analogue pour séparer les matières solides en suspension, il est généralement nécessaire de passer l'eau très lentement sur une matière efficace pour en séparer une notable quantité de matières organiques en solution. Du sable très fin, du noir animal, de l'éponge de fer servent à cet usage. La quantité d'oxygène utile ne doit pas être négligée au point de vue de la filtration. Si l'eau ne contient qu'une petite quantité de matière organique et est bien aérée, la quantité d'oxygène en solution peut suffire, et la filtration peut être continue ; mais dans beaucoup de cas le contraire arrive, et il devient nécessaire d'interrompre la filtration ; on laisse sécher le filtre à certains intervalles de temps afin que la matière qui le constitue puisse être bien aérée, après quoi on le fait fonctionner de nouveau.

L'adoucissement de l'eau par le procédé CLARK entraîne ordinairement la séparation d'une grande quantité de matière organique (voir tableau VIII, xvi) en solution, qui se trouve précipitée en même temps que le carbonate calcaïque.

Il est évident que l'on ne peut établir une différence nette entre les puits profonds et les puits peu profonds. Dans les pages qui précèdent, les puits profonds ont généralement plus de 100 pieds de profondeur, mais d'autres considérations autorisent cette dénomination. Un puits peut être considéré comme profond quand l'eau qu'il contient a été filtrée à travers une épaisseur considérable de matières poreuses ; la profondeur du puits n'est qu'un effet des circonstances. Si la cavité du puits traverse une couche d'argile ou une autre couche imperméable et que l'eau supérieure à cette couche soit rigoureusement éliminée, le puits sera classé comme puits profond, alors même que sa profondeur ne serait que de quelques pieds, parce que l'eau doit provenir d'une grande distance au-dessous de l'argile. D'autre part, on considérera comme un puits peu profond celui dont l'eau arrive dans sa cavité à peu de distance de sa surface, ou si de larges crevasses ou fissures

font librement communiquer la surface du sol à travers la roche dans laquelle le puits est percé. En prenant ces principes en considération, on peut souvent améliorer l'eau d'un puits. On prendra grand soin d'exclure des puits profonds les eaux de la surface; ce qui veut dire toutes les eaux des couches qui ne sont pas au-dessous d'environ cent pieds de la surface ou au-dessus de la première couche imperméable. Dans les puits très profonds qui traversent plusieurs couches semblables, il est bon d'étudier les eaux de chaque groupe des terrains perméables, car elles varient souvent de qualité, et si elles abondent, on rejette les qualités inférieures.

Dans les puits peu profonds on agit de la même manière, en rendant imperméable la partie supérieure des terrains dans lesquels on a percé le puits. Il est donc désirable que dans un rayon assez étendu autour du puits on remblaye avec de l'argile, on solidifie le terrain pour le rendre imperméable, de façon à accroître l'épaisseur du sol que l'eau doit traverser. Les écoulements d'eau dans le voisinage du puits doivent autant que possible être détournés; et par conséquent il faut supprimer les puisards et les latrines ou, si cela est impossible, les éloigner du puits autant que possible et les rendre absolument étanches. Ces travaux tendront à diminuer les variations de qualité d'un puits peu profond; mais dans des cas nombreux une telle provision d'eau est à rejeter comme très dangereuse.

Procédé de Clark pour adoucir l'eau.

Cette méthode consiste dans l'addition de l'eau de chaux à l'eau dure. Elle n'est applicable qu'à l'eau qui doit toute sa dureté ou la plus grande partie aux carbonates de calcium ou de magnésium dissous par l'acide carbonique (*dureté temporaire*). L'eau qui doit sa dureté aux sulfates de calcium ou de magnésium (*dureté permanente*) ne peut être adoucie par ce procédé; mais toutes les eaux adoucies par une ébullition d'une demi-heure sont également adoucies par le procédé de CLARK. L'eau dure des terrains calcaires, de l'oolithe est généralement dans les conditions favorables à cette opération.

Pour adoucir 700 gallons (3178 litres) d'eau, on ajoute 31 grammes de chaux vive pour chaque degré de dureté de 100000 parties d'eau. La quantité de chaux vive est préalablement complètement éteinte dans un seau d'eau. On agite le lait de chaux ainsi préparé et on le verse immédiatement dans une ci-

terne contenant au moins 227 litres d'eau à adoucir, en ayant soin de laisser dans le seau tout le sédiment lourd qui se dépose pendant les quelques secondes qui s'écoulent entre l'agitation du liquide et son mélange. On remplit encore le seau d'eau, on agite et on verse comme précédemment. On ajoute alors le reste des 3178 litres d'eau, que l'on fait écouler du tuyau dans la citerne. Si le mouvement de l'eau dans sa chute ne donne pas un mélange bien intime du contenu de la citerne, on agite avec une rame de bois. L'eau devient laiteuse, en raison de la précipitation de la chaux qui était précédemment dissoute, et de la formation d'une égale quantité de carbonate calcaire provenant de l'addition de la chaux vive.

Après trois heures de repos l'eau est suffisamment limpide pour servir aux lavages ; mais pour qu'elle soit potable il faut la laisser déposer pendant au moins 12 heures. Ce procédé ne se borne pas à adoucir l'eau, il la dépouille à un haut degré des matières organiques qu'elle contenait.

La quantité de chaux à ajouter à l'eau sera plus exactement mesurée pendant son mélange avec l'eau dure si l'on a soin de puiser de temps en temps une petite quantité d'eau dans la citerne, avec une petite coupe, et de l'additionner d'une ou de deux gouttes d'une solution d'azotate d'argent ; ce sel produit une coloration jaune ou brune tant qu'il y a de la chaux en excès. Dès que cet excès de chaux est très faible, et à peu près au moment où il cesse, on arrête l'écoulement de l'eau. Le carbonate peut être séparé par filtration peu de temps après l'addition de la chaux, et ce résultat est obtenu en grand à l'aide du filtre-pressé, comme dans le procédé PORTER. Cette dernière méthode d'adoucisement rapide et de purification de l'eau est dû à J. HENDERSON PORTER, C. E. 1 Tudor Street, Blackfriars, de Londres, dont les appareils sont très répandus dans les distributions d'eau publiques, pour adoucir les eaux employées dans les manufactures, ou prévenir les incrustations des chaudières, etc. Le principal reproche que l'on adresse au procédé de CLARK est le grand espace nécessaire aux réservoirs de mélange et de dépôt, et le temps qu'exige la séparation du précipité. Au contraire, dans le procédé PORTER, il n'est besoin que d'un petit espace, et la clarification est immédiate. Les résultats sont merveilleux et obtenus à un prix très modéré.

MÉTHODES DE DOSAGE DES IMPURETÉS ORGANIQUES DE L'EAU SANS APPAREIL A GAZ.

§ 86. La méthode précédente de dosage des impuretés organiques dans les eaux potables, quoique très générale et digne de confiance, a le désavantage de réclamer beaucoup de temps et de nécessiter l'emploi d'un assez grand nombre d'appareils compliqués et coûteux, qui ne sont pas toujours à la disposition de l'opérateur.

La solution de permanganate primitivement appliquée par FORSHAMMER à la détermination de la nature et de la quantité des matières organiques ne donne aucune idée nette de ses caractères, il en est de même de la perte due au chauffage au rouge du résidu ; ces deux méthodes ont été jadis souvent appliquées.

Le procédé de FORSHAMMER ou procédé de l'oxygène a été perfectionné par LETHEBY et plus récemment par TIDY, il mérite une grande confiance pour la détermination de la quantité de substances organiques contenues dans l'eau.

Procédé de l'oxygène.

Principe. — Ce procédé est fondé sur la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des matières organiques et des substances oxydables d'un volume connu d'eau, légèrement acidulé avec de l'acide sulfurique. Dans ce but on emploie un excès d'une solution titrée de permanganate de potassium. La quantité de permanganate non décomposée, après un temps donné, est déterminée au moyen d'une solution d'hyposulfite sodique, en ayant recours à la réaction de l'iode et de l'amidon.

TIDY et FRANKLAND font dans tous les cas une expérience à blanc avec de l'eau distillée pure, parallèlement à l'échantillon.

Durée de l'expérience, température. — Les auteurs diffèrent un peu entre eux relativement au temps que l'échantillon d'eau doit rester soumis à l'action du permanganate. Il est certain que si l'eau renferme certains agents de réduction comme les azotites, les sels ferreux, l'hydrogène sulfuré, le réactif sera immédiatement réduit ; TIDY se montre disposé à considérer la réduction qui se montre au bout de trois minutes, en l'absence du fer et de l'hydrogène sulfuré, comme due aux azotites. Le même auteur propose de faire deux observations, l'une au bout d'une heure et la seconde après trois heures, à la température ordinaire du laboratoire (16° C.).

FRANKLAND considère ce procédé comme la meilleure méthode volumétrique pour le dosage des matières organiques, mais il se contente d'une seule observation de 3 heures à la température ordinaire.

Le comité des eaux de la Société des analystes publics de la Grande-Bretagne et d'Irlande a adopté deux périodes, l'une de 15 minutes, l'autre de 4 heures pour la durée des expériences, en fixant la température à 80° Fahr. ou 27° C.

DUPRÉ a publié des expériences (*Analyst*, VII, p. 1) dont les résultats sont favorables aux modifications adoptées par le Comité. Les principales conclusions sont :

(1) Pratiquement, la décomposition du permanganate ne se manifeste pas au bout de quatre heures quand on fait digérer en vase clos à 80° F. de l'eau parfaitement pure avec la quantité ordinaire d'acide sulfurique.

En opérant en vase clos, on évite l'influence réductrice des poussières atmosphériques.

(2) Le titrage de l'hyposulfite et du permanganate primitivement, puis de temps en temps, doit se faire en vase clos exactement comme l'analyse de l'eau, parce qu'il a été constaté qu'alors que le titrage est effectué lentement à vase ouvert, il faut moins d'hyposulfite qu'en opérant en vase clos. Ce résultat tient probablement à une légère perte d'iode évaporé.

(3) Quand on opère sur de l'eau très pure, on n'observe pratiquement pas de différence quand la température s'élève ou s'abaisse, les mêmes résultats étant obtenus à 0 et à 27° C. D'un autre côté, avec les eaux polluées, plus grande est la pollution organique, plus grande est la différence dans la quantité d'oxygène absorbée suivant la température.

(4) Relativement au temps, il est constant que l'on n'observe que très peu de différence dans les bonnes eaux après trois ou quatre heures de digestion ; mais au bain d'eau chaude on constate souvent une augmentation considérable pendant la dernière heure ; aussi DUPRÉ émet-il un doute sur la suffisante durée d'une digestion de quatre heures.

Les solutions nécessaires à la pratique de ce procédé sont décrites plus loin.

Comparaison des résultats de ce procédé avec la méthode de combustion. — Je ne puis donner mieux sur ce sujet que les remarques du D^r FRANKLAND contenues dans son traité *Water analysis*.

Les objections au procédé de l'oxygène sont d'abord qu'il ne donne que des indications comparatives et non absolues ; et, en second lieu, que ces comparaisons ne sont valables qu'autant que les matières organiques comparées sont de même nature.

Pendant quelques années, il est vrai, alors que ce procédé était récent, l'action du permanganate de potassium a été considérée comme applicable à la complète oxydation des matières organiques de l'eau, et, en conséquence, le résultat de l'expérimentation a été généralement établi comme la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des matières organiques ; tandis que quelques chimistes se servaient du nombre ainsi obtenu à calculer le poids réel de matière organique dans l'eau, en admettant qu'un égal poids de matière organique de n'importe quelle espèce réclame le même poids d'oxygène pour sa complète oxydation.

Ces deux hypothèses ont été prouvées complètement fausses, car il a été expérimentalement démontré qu'en opérant sur des poids déterminés de matières organiques dissoutes dans l'eau, il n'existe de relations ni entre les poids absolus ni entre les poids relatifs des diverses matières organiques et ceux de l'oxygène que ces matières absorbent du permanganate potassique.

Toutefois, dans les analyses périodiques des eaux d'une même source, on a noté un parallélisme remarquable entre les proportions de carbone organique et l'oxygène extrait du permanganate potassique. Aussi, dans les années passées, j'ai vu un semblable parallélisme dans l'examen mensuel des eaux de la Tamise et de la Lea qui sont distribuées dans Londres, entre les nombres donnés par le docteur TIMY exprimant l'oxygène consommé, et ceux que j'ai moi-même obtenus dans le dosage du carbone organique.

Cette remarquable concordance des deux procédés, se perpétuant des échantillons 1418 à 1686, m'encourage à penser que l'on trouvera un facteur constant par lequel l'oxygène consommé du procédé de FORSHAMMER pourra être traduit en carbone organique de la méthode d'analyse dite par combustion. Pour prouver la possibilité d'une telle conversion, mon pupille, M. WOODLAND TOMS, a fait, à mon instigation, les expériences comparatives inscrites dans le tableau suivant :

I. — Eau de rivière.

SOURCE DE L'ÉCHANTILLON.	OXYGÈNE CONSOMMÉ $\times \frac{C}{O}$	CARBONE ORGANIQUE par combustion.
Eau de Chelsea Company.....	0.098 \times 2.6 =	0.256
West Middlesex Co's.....	0.116 \times 2.5 =	0.291
Lambeth Co's.....	0.119 \times 2.43 =	0.282
Southwark Co's.....	0.121 \times 2.22 =	0.269
New River Co's.....	0.076 \times 2.4 =	0.183
Chelsea Co's (2 ^e échantillon).....	0.070 \times 2.69 =	0.188
Lambeth Co's ».....	0.119 \times 1.99 =	0.234
New River Co's ».....	0.107 \times 2.25 =	0.221

Comme résultat de ces expériences, le multiplicateur moyen est 2,38 et l'erreur maximum qui résulte de son emploi est — 0,021 partie de carbone organique dans le cas du deuxième échantillon de l'eau de Chelsea Company et de + 0,049 partie dans le second échantillon de l'eau de Lambeth Company. Ces erreurs n'ont pratiquement qu'une influence faible ou nulle sur l'opinion que l'analyste se forme de la qualité de l'eau. Il est désirable que cette comparaison soit étendue à l'eau d'autres rivières modérément polluées.

II. + Eau de puits profonds.

SOURCE DE L'ÉCHANTILLON.	OXYGÈNE $\times \frac{C}{O}$ CONSOMMÉ.	CARBONE ORGANIQUE par combustion.
Eau de Kent Company.....	0.015 \times 5.1	0.077
Eau de Colne Valley Co's.....	0.0135 \times 6.9	0.094
Puits de la brasserie Hodgson.....	0.03 \times 5.3	0.158

La relation entre l'oxygène consommé et le carbone organique dans les eaux de puits profonds est très différente de celle que donnent les eaux de rivières, et le multiplicateur moyen déduit des exemples précédents est 5,8 avec une erreur maximum de + 0,01 de carbone organique avec l'eau de la compagnie Kent et de 0,015 avec l'eau de Colne Valley. Ces erreurs sont sans importance.

Des essais comparatifs de même nature ont été répétés sur les

eaux de puits peu profonds, et des eaux des surfaces incultes ont donné de grandes différences ; elles ont conduit à un multiplicateur moyen 2,28 pour l'eau des puits peu profonds, qui est presque celui qui a été trouvé pour l'eau des rivières modérément polluées, et à 1,8 pour les eaux des surfaces incultes.

Dans l'interprétation des résultats obtenus soit par le procédé FORSHAMMER ou par la combustion, l'adoption d'une échelle d'impureté est souvent utile à l'analyste, bien qu'une classification obtenue avec une pareille échelle doive être modifiée par des considérations tirées des autres données de l'analyse. Il faut en effet avoir une échelle distincte et plus étendue pour les eaux des surfaces incultes ; les matières organiques qu'elles renferment sont de nature très inoffensive, car elles proviennent de sources exemptes de poisons fermentescibles.

Relativement aux modifications indiquées par les autres données de l'analyse, j'ai proposé l'échelle suivante de classification de concert avec TINY.

Section I. — Eau de surfaces incultes.

1^o **Classe.** — *Eau de grande pureté organique*, n'absorbant du permanganate potassique pas plus de 0,1 partie d'oxygène par 100000 parties d'eau ou 0,07 grain par gallon.

2^o **Classe.** — *Eau de moyenne pureté*, absorbant de 0,1 à 0,3 partie d'oxygène par 100000 parties d'eau, ou 0,07 à 0,21 grain par gallon.

3^o **Classe.** — *Eau de pureté douteuse*, absorbant de 0,3 à 0,4 partie par 100000 ou 0,21 à 0,28 grain par gallon.

4^o **Classe.** — *Eau impure*, absorbant plus de 0,4 partie par 100000, ou 0,28 grain par gallon.

Section II. — Eaux autres que celles des surfaces incultes.

1^o **Classe.** — *Eau de grande pureté organique*, n'absorbant du permanganate potassique pas plus que 0,05 partie d'oxygène par 100000 parties d'eau, ou 0,035 grain par gallon.

2^o **Classe.** — *Eau de moyenne pureté*, absorbant de 0,05 à 0,15 partie d'oxygène par 100000, ou 0,035 à 0,1 grain par gallon.

3^o **Classe.** — *Eau de pureté douteuse*, absorbant de 0,15 à 0,2 partie d'oxygène par 100000 ou 0,1 à 0,15 grain par gallon.

4^o **Classe.** — *Eau impure*, absorbant plus de 0,2 partie d'oxygène par 100000 ou 0,15 grain par gallon.

Procédé de l'ammoniaque albuminoïde.

Principe. — WANKLYN, CHAPMAN et SMITH sont les auteurs bien connus de la méthode de dosage des matières azotées de l'eau qui est fondée sur la conversion de l'azote de ces matières organiques en ammoniaque, quand on les distille avec une solution alcaline de permanganate de potassium (*J. C. S.*, 1867, p. 591).

Ces messieurs ont donné le nom d'ammoniaque albuminoïde à AzH^3 produit avec les matières azotées par l'action du permanganate, sans doute parce que les premiers essais de ce procédé ont été pratiqués avec des matières albuminoïdes; mais ils ont prouvé que l'ammoniaque peut être obtenue de la même manière d'un grand nombre de variétés de substances organiques azotées telles que l'acide hippurique, la narcotine, la strychnine, la morphine, la créatine, la gélatine, la caséine, etc. Malheureusement, bien que la proportion d'azote fournie par chacune de ces substances quand on la traite à l'ébullition par le permanganate alcalin soit définie, d'autres substances azotées cèdent des proportions variées de leur azote. L'acide hippurique et la narcotine cèdent tout leur azote, mais la strychnine et la morphine ne cèdent que la moitié de l'azote total qu'elles renferment. D'autre part, la valeur des résultats numériques ainsi obtenus dépend entièrement de cette hypothèse que la matière organique azotée de l'eau est de *nature homogène*, et les auteurs admettent que dans une rivière souillée par plusieurs égouts les matières animales en voie de désagrégation sont assez exactement mesurées par dix fois l'ammoniaque albuminoïde qu'elle renferme.

Il a été constaté par ces auteurs que l'ammoniaque albuminoïde d'une bonne eau potable ne doit pas dépasser 0,008 partie par 100000. La moyenne de quinze échantillons d'eaux de la Tamise fournies à Londres par les diverses compagnies d'eau a été en 1867 de 0,0089 et dans cinq échantillons provenant de la compagnie de la New River de 0,0068 partie dans 100000.

Les solutions titrées nécessaires et la marche à suivre dans la pratique du procédé sont décrites ci-dessous.

Autres méthodes de dosage des matières organiques dans les eaux potables. — Les meilleures méthodes sont celles de DITTMAR et ROBINSON et de DUPRÉ et HAKE; mais comme les résultats sont assez généralement obtenus avec la balance et non par la voie

volumétrique, le lecteur se reportera au mémoire original inséré dans le *Journal of the chemical Society*.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS POUR L'ANALYSE SANITAIRE DE L'EAU SANS APPAREIL A GAZ.

Le comité des eaux de la Society of public Analysts de la Grande-Bretagne et de l'Irlande a rédigé des indications concises pour la pratique de l'analyse de l'eau pour les besoins sanitaires ; elles sont fondées sur les procédés bien connus, reproduits ci-dessous dans leurs parties essentielles. Ils ont subi quelques légères modifications telles que la substitution du decem ou mesure de 10 grains au grain etc. L'insertion de cette instruction au complet ou à peu près amène la répétition de quelques procédés déjà décrits aux § 83 et 84, mais elle évite des renvois désagréables, et en même temps elle fournit l'occasion de donner quelques légères modifications pratiques, agréables à quelques opérateurs. Le comité recommande d'exprimer les résultats en grains par gallon impérial ; mais l'analyste peut faire usage de n'importe quel système de poids et mesures, puisqu'un petit calcul lui permet de les exprimer d'une tout autre manière.

Réactifs pour le dosage du chlore.

Solution titrée d'azotate d'argent. — Dissolvez 4,7887 parties d'azotate d'argent pur recristallisé dans l'eau distillée et diluez la solution à 1000 parties. On peut la titrer avec la solution de chlorure de sodium, et la régler si cela est nécessaire. 1 c.c. = 0,001 gramme de chlore ou 1 decem = 0,01 grain de chlore.

Solution titrée de chlorure de sodium. — Dissolvez 1,648 partie de chlorure de sodium pur et sec dans l'eau distillée et étendez la solution à 1000 parties. 1 c.c. contient 0,001 gramme de chlore, ou 1 decem = 0,01 grain de chlore.

Monochromate de potassium. — 50 parties de monochromate sont dissoutes dans 1000 parties d'eau distillée. On y ajoute une solution d'azotate d'argent jusqu'à ce qu'il se produise un précipité rouge permanent qu'on laisse déposer. Ceci a pour but de précipiter tout le chlore que ce sel renfermerait accidentellement.

Réactifs pour le dosage de l'acide phosphorique.

Solution molybdique. — On dissout 1 partie d'acide molybdique pur dans 4 parties d'ammoniaque ($D = 0,960$). Cette solution après filtration est versée en agitant constamment dans 15 parties d'acide azotique ($D = 1,20$). On conserve cette solu-

tion dans un milieu obscur, et on la décante soigneusement du précipité qui se forme.

Réactifs pour le dosage de l'azote à l'état d'azotates.

Acide sulfurique concentré. — Pour s'assurer qu'il est libre de composés oxygénés de l'azote, on le conserve dans un flacon contenant du mercure, et l'on agite de temps en temps de façon à être certain de leur absence.

Aluminium métallique. — Une feuille mince.

Solution d'hydrate sodique. — Dissolvez 100 parties d'hydrate sodique solide dans 1000 parties d'eau distillée. Après refroidissement, introduisez dans la solution un morceau de 100 centimètres carrés environ, ou quinze pouces carrés, d'aluminium en feuille, préalablement chauffé à une température voisine du rouge et enroulée sur une tige de verre. Quand l'aluminium est dissous, on fait rapidement bouillir la solution dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit d'un tiers, on laisse refroidir, et on complète le volume primitif en ajoutant de l'eau distillée exempte d'ammoniaque. On doit essayer cette liqueur par des essais à blanc pour être certain qu'elle ne contient pas d'ammoniaque.

Ponce en fragments. — La ponce pure doit être brisée en fragments du volume d'un petit pois, tamisée, libre de poussière, chauffée au rouge, et conservée dans un flacon bien clos.

Acide chlorhydrique exempt d'ammoniaque. — Si l'acide ordinaire n'est pas exempt d'ammoniaque, il faut le distiller. Comme on n'emploie que deux ou trois gouttes à chaque expérience, il est suffisant que la quantité de cet acide ne renferme pas une proportion appréciable d'ammoniaque.

Solution de sulfate de cuivre. — Dissolvez 30 parties de sulfate de cuivre pur dans 1000 parties d'eau distillée.

Zinc métallique. — Une feuille mince. On le conserve dans une atmosphère sèche, afin d'éviter qu'il s'oxyde.

Solution titrée de chlorure d'ammonium. — (Voir plus bas.)

Solution de NESSLER. — (Voir plus bas.)

Réactifs pour le dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque ou d'ammoniaque albuminoïde.

Solution concentrée de chlorure d'ammonium. — Dissolvez 3,15 parties de chlorure d'ammonium pur dans 1000 parties d'eau distillée exempte d'ammoniaque.

Solution titrée de chlorure d'ammonium. — Étendez la solu-

tion précédente avec de l'eau distillée de façon à porter son volume de 1 à 100. Cette solution sert de terme de comparaison dans le procédé de NESSLER, elle contient 1 partie d'ammoniaque (Az H^3) dans 100000, ou $\frac{1}{100000}$ de milligramme par 1 c.c.

Solution de NESSLER. — Dissolvez 33 parties d'iodure de potassium dans 100 parties d'eau. Dissolvez 17 parties de bichlorure de mercure dans 300 parties d'eau. On chauffe le liquide pour favoriser la solution, puis on le laisse refroidir. Ajoutez cette dernière solution à la première jusqu'à ce qu'il se produise un précipité permanent. Puis diluez avec une solution contenant 20 p. 100 d'hydrate sodique ou potassique jusqu'à ce que le volume total s'élève à 1000 parties; ajoutez alors du bichlorure de mercure jusqu'à ce qu'un précipité permanent apparaisse de nouveau; laissez reposer, décantez le liquide clair. Le liquide doit être conservé dans une bouteille exactement fermée; on n'en prend qu'une petite quantité de temps en temps dans un petit flacon pour l'usage courant. Cette solution s'améliore avec le temps. Elle n'a guère que la moitié de la force de celle qui a été donnée à la page 386; aussi en prend-on un volume plus considérable dans les essais.

Carbonate sodique. — Une solution à 20 p. 100 de carbonate sodique pur récemment chauffé au rouge.

Solution de permanganate alcalin. — Dissolvez 200 parties d'hydrate potassique et 8 parties de permanganate potassique pur dans 1100 parties d'eau distillée, faites bouillir rapidement pour concentrer la solution à 1000 parties.

Eau distillée exempte d'ammoniaque. — (Voir page 387.)

Réactif pour le dosage de l'oxygène absorbé.

Solution titrée de permanganate potassique. — Dissolvez 0,393 parties de permanganate potassique pur dans 1000 d'eau. Chaque c.c. contient 0,0001 gramme d'oxygène actif, et chaque decem contient 0,001 grain.

Solution d'iodure de potassium. — Une partie de ce sel pur, recristallisé dans l'alcool, dissoute dans 100 parties d'eau distillée.

Acide sulfurique dilué. — Une partie en volume d'acide sulfurique pur est mélangée à trois parties en volume d'eau distillée, et la solution de permanganate est versée goutte à goutte jusqu'à ce que le mélange retienne une *très faible teinte rosée* après qu'on l'a maintenu pendant quatre heures à 80° F.

Solution d'hyposulfite. — Une partie d'hyposulfite de sodium cristallisé dissoute dans 1000 parties d'eau.

Eau d'amidon. — Une partie d'amidon est intimement mélangée à 500 parties d'eau froide, on porte rapidement le tout à l'ébullition pendant cinq minutes, on filtre, on laisse déposer.

Réactifs pour l'appréciation de la dureté.

Solution concentrée de chlorure de calcium. — Dissolvez 1^{sr},44 de pur spath d'Islande cristallisé dans l'acide chlorhydrique dilué (en observant les précautions indiquées à la page 394), et étendez d'eau pour faire 1 litre. Dans le système du grain la solution de même force est préparée en dissolvant 11,44 grains de spath calcaire dans 1000 decem.

Eau titrée à 8° de dureté. — On l'obtient en diluant la solution concentrée précédente à dix fois son volume avec de l'eau distillée récemment bouillie et refroidie.

Solution titrée de savon (préparée comme il est dit à la page 394). — Elle doit être de telle force qu'elle forme une mousse permanente quand 18 c.c. sont agités avec 100 c.c. d'eau de 8° de dureté. Le tableau suivant indique les degrés de dureté qui correspondent aux nombres de c.c. employés.

Dureté.	c.c.	Dureté.	c.c.
0°	0.9	5°	12.0
1	2.9	6	14.0
2	5.4	7	16.0
3	7.7	8	18.0
4	9.9		

Chaque degré correspond donc à 2 c.c. Cette solution est la dernière recommandée par CLARK, elle diffère peu de l'échelle donnée page 435 ; la variation est des plus insignifiantes, excepté dans les deux derniers degrés de la table.

Procédé analytique.

Collection des échantillons. — Comme il est dit à la page 395.

Aspect dans un tube de deux pieds. — On détermine la coloration ou la teinte de l'eau dans un tube de 2 pieds de longueur et de 2 pouces de diamètre. Ce tube est de verre aussi incolore que possible ; il est fermé à chacune de ses extrémités par un disque de verre absolument incolore, fixé par un ciment ; une ouverture est ménagée pour remplir et vider le tube. L'ouverture est pratiquée soit en coupant un demi-segment du disque de verre à l'une des extrémités ou en entaillant le tube lui-

même avant de fixer le disque avec du ciment. Afin de prévenir la pénétration des poussières ces tubes sont ordinairement conservés suspendus horizontalement.

Le tube doit être à demi rempli avec l'eau à examiner, placé horizontalement au niveau de l'œil et dirigé vers une surface blanche bien éclairée. La comparaison des teintes se fait entre la moitié inférieure du tube contenant l'eau à examiner et la moitié supérieure qui ne renferme que l'air atmosphérique.

Odeur. — Versez au moins trois ou quatre onces d'eau dans un flacon bien propre, à large ouverture, d'environ huit onces, que l'on aura préalablement rincé avec la même eau. Ajustez le bouchon, et chauffez l'eau au bain d'eau jusqu'à 38° C. Enlevez le flacon du bain, rincez bien sa surface externe avec de l'eau parfaitement inodore, agitez-le vivement pendant quelques secondes, enlevez le bouchon, et immédiatement observez si l'eau possède quelque odeur. Remplacez le bouchon et répétez l'essai.

Quand l'eau a une odeur distincte de quelque matière polluante comme sont celles de tourbe ou d'égout, on la décrit ; quand ce n'est pas le cas, on la note seulement nulle, très faible, faible, ou marquée, suivant le cas.

Chlore. — Titrez au moins 100 c.c. ou dm. de cette eau avec la solution titrée d'azotate d'argent, soit dans une capsule de porcelaine blanche ou dans un vase de verre reposant sur une plaque de porcelaine, en se servant du chromate potassique pour indicateur. On procède au titrage comme il suit : L'échantillon d'eau est mesuré dans la capsule ou dans le verre, on l'additionne d'un c.c. ou d'un dm. de solution de chromate potassique. On fait couler doucement d'une burette et avec précaution la solution d'azotate d'argent jusqu'à ce que la couleur rouge du précipité de chromate d'argent précipité, que l'on observe au point où tombe la solution d'argent, ne disparaît plus quand on agite le liquide. On lit alors la burette. Il est avantageux de répéter l'essai comme il suit : On ajoute quelques gouttes de solution diluée de chlorure de sodium à l'eau qui vient d'être titrée, pour faire disparaître la coloration rouge. On mesure d'autre part une autre portion d'eau à titrer dans une autre capsule, et l'on répète le titrage ; on place le premier échantillon dont la coloration a été annihilée à côté du second essai, de façon à observer la première indication permanente de *différence* de coloration. Si la quantité de chlore est si faible

qu'il faille recourir à de plus grandes précautions, on procède au titrage comme il vient d'être dit, mais au lieu que l'opérateur regarde directement l'eau qui contient la solution de chromate, il place entre la capsule qui contient l'eau et son œil, une petite auge de verre contenant un peu d'eau colorée avec la solution de chromate de la même teinte que l'eau à essayer, ou bien on la regarde avec un verre recouvert d'une mince couche de gélatine colorée avec le même sel (voir § 40). Il faut prendre grand soin que l'eau à titrer soit aussi neutre que possible avant le titrage. Si elle est primitivement acide, il faut la neutraliser préalablement avec du carbonate de calcium. Si la proportion de chlore est inférieure à 0,5 grain par gallon, il est bon de prendre une plus forte quantité d'eau, par exemple 250 c.c. ou 350 dm. pour le dosage, ou de concentrer cette quantité d'eau au bain d'eau avant de procéder au titrage, de façon à opérer sur 100 c.c. ou 150 dm. Ce titrage peut être effectué à la lumière du gaz.

Acide phosphorique. — Le résidu total chauffé au rouge, obtenu comme il est dit ci-après, sera traité par quelques gouttes d'acide azotique, et la silice rendue insoluble par l'évaporation à siccité. On traite alors le résidu par quelques gouttes d'acide azotique dilué, on ajoute un peu d'eau, on filtre sur un filtre préalablement lavé à l'acide azotique pur dilué. Le liquide filtré qui doit atteindre le volume de 3 c.c. (ou 5 dm.) est mêlé à 3 c.c. de solution molybdique, doucement chauffé et abandonné au repos pendant 15 minutes à la température de 27° C. Le résultat est inscrit *traces*, fortes traces, très fortes traces, si la coloration, le trouble ou un précipité défini se montre correspondant à ces termes, après 15 minutes de repos.

Azote à l'état d'azotates. — On peut les déterminer par l'un des procédés suivants : CRUM, *cuivre-zinc*, *aluminium*, ou *indigo*. L'analyste doit dire à quel procédé il a eu recours.

Procédé Crum. — Il est décrit à la page 425, il peut être aussi pratiqué dans un azotomètre de LUNGE (fig. 37) comme il suit : 250 c.c. (ou dm.) d'eau sont réduits par évaporation dans une capsule de porcelaine à 2 c.c. ou 3 dm. On charge de mercure un azotomètre de LUNGE, on ferme le robinet à trois voies, deux pour le tube mesureur et le tuyau de trop-plein. On verse le liquide concentré dans la coupe qui termine en haut le tube mesureur, et l'on rince le vase qui le contenait avec 1 c.c. d'eau, que l'on ajoute au précédent liquide. On ouvre alors le robinet

d'arrêt qui communique avec le tube mesureur ; par l'abaissement de la pression le liquide descend de la coupe dans le tube. La capsule est alors rincée avec 5 c.c. d'acide sulfurique pur que l'on verse dans la coupe et fait descendre dans le tube mesureur. Le robinet d'arrêt est immédiatement fermé, on verse encore 12 c.c. d'acide sulfurique dans la coupe, et en ouvrant le robinet on en fait écouler 10 c.c. dans le tube mesureur. L'excès d'acide est enlevé, la coupe et le tube de trop-plein rincés avec de l'eau. On chasse tous les gaz qui se trouveraient dans le tube mesureur en ouvrant le robinet et augmentant la pression dans le tube, en évitant toute sortie de liquide. On ferme le robinet, on sépare le tube mesureur de sa pince et on l'agite en lui donnant lentement la position horizontale, puis soudainement la position verticale. Cette agitation est continuée tant qu'il se dégage du gaz ; l'opération est régulièrement terminée au bout de quinze minutes. On prépare alors un mélange de 4 partie d'eau et de 5 parties d'acide sulfurique, qu'on laisse refroidir. Au bout d'une heure on verse assez de ce mélange dans le tube de pression pour égaler la longueur de la colonne d'eau acidulée dans le tube opérateur, on met les deux tubes l'un à côté de l'autre, on élève ou on abaisse le tube de pression jusqu'à ce que le mercure ait le même niveau dans les deux tubes et on lit le volume du bioxyde d'azote (pour le calcul de l'azote voyez la page 426). Ce volume exprimé en c.c. et corrigé pour la pression et la température donne, quand il est multiplié par 0,175, l'azote à l'état d'azotates, *en grains par gallon*, si l'on a employé 250 c.c. d'eau.

Procédé du cuivre-zinc (déjà décrit page 428).

Procédé de l'aluminium. — On le pratique comme il suit : — 50 c.c. ou 100 dm. d'eau sont introduits dans une cornue avec 50 c.c. ou 100 dm. d'une solution de soude caustique exempte d'azotates. Si cela est nécessaire le contenu de la cornue est distillé jusqu'à ce que l'échantillon soit exempt d'ammoniaque. On laisse alors refroidir la cornue, et l'on y introduit une feuille d'aluminium. On relève le col de la cornue et l'on y engage un bouchon percé à travers lequel on fait passer l'extrémité étroite d'un petit tube à chlorure de calcium rempli de ponce pulvérisée ou de grains de verre humectés d'acide chlorhydrique dilué exempt d'ammoniaque. Ce tube est relié à un autre tube contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique concentré qui empêche que de l'ammoniaque ne pénètre avec l'air dans

l'appareil ; celui-ci est abandonné à lui-même pendant quelques heures ou toute une nuit. Le contenu du premier tube d'absorption — le plus voisin de la cornue — est lavé dans la cornue avec un peu d'eau distillée exempte d'ammoniaque et la cornue reliée au condensateur. On distille à peu près la moitié du contenu de la cornue. Le liquide distillé est recueilli et une partie soumise à l'action du réactif de Nessler, et, s'il est nécessaire, le reste du liquide distillé est dilué, et une partie de nouveau soumise à l'action du même réactif, comme il est dit ci-après.

Procédé de l'indigo (déjà décrit page 253).

Ammoniaque, libre et à l'état de sel. — Le dosage de l'ammoniaque qui existe dans l'eau à l'état de liberté ou à celui de sel, comme aussi de l'ammoniaque provenant des matières azotées contenues dans l'eau (et communément appelée ammoniaque albuminoïde) est effectué sur la même partie de l'échantillon à analyser.

On ne prend pas moins de 500 c.c. ou 700 dm. (un décigallon) d'eau pour ces dosages, on distille dans une cornue tubulée de 1200 c.c. environ, assez grande pour qu'on n'ait pas à redouter la projection de l'eau dans le condensateur. Le col de la cornue est assez petit pour pénétrer de trois ou quatre pouces dans le tube interne d'un condensateur de LIEBIG.

La cornue et ce tube condensateur seront bien ajustés l'un à l'autre ; on pourra les joindre ensemble en enroulant une feuille mince d'étain bien lavée autour du tube de la cornue de façon à ce qu'elle s'engage exactement dans l'entrée du tube condensateur. Quelques analystes préfèrent, il est vrai, opérer avec une cornue librement engagée dans le condensateur ; et dans ce cas, on joint les deux pièces l'une à l'autre par un des deux procédés suivants : — (1) soit par un anneau de caoutchouc ordinaire, tel que ceux qui se trouvent à l'extrémité supérieure des parapluies, et que l'on aura préalablement trempé dans une solution diluée de soude ou de potasse caustique ; on le tend sur le tube de la cornue dans une telle situation que lorsque le tube de la cornue est engagé dans le condensateur, il se trouve très solidement serré par l'ouverture du tube, à peu près à un demi-pouce de son extrémité ; (2) préférablement quand la large ouverture du condensateur a reçu, sur une courte longueur, par exemple sur deux pouces au plus, un large tube de caoutchouc préalablement macéré dans une solution

diluée de soude ou de potasse caustique, on tend ce tube de caoutchouc à la fois sur le tube de la cornue et sur le tube du condensateur, de manière à les accoupler, si bien que le tube de la cornue pénètre encore de quelques pouces dans celui du condensateur. Il est bon de faire circuler constamment de l'eau autour du condensateur toutes les fois que l'on peut l'obtenir. Avant la distillation, on doit essayer une partie de l'eau avec la cochenille, afin de savoir si elle est alcaline. On rejette la portion soumise à cet essai, et on ne la reverse pas dans la cornue. Si l'eau n'a pas de réaction alcaline, on lui ajoute assez de carbonate sodique chauffé au rouge pour la rendre nettement alcaline. Alors on procède à la distillation, et l'on ne recueille pas moins de 100 c.c. Le récipient reste fixé, mais non pas hermétiquement, au condensateur. La distillation doit être aussi rapide qu'il est possible, tout en évitant les projections. Après avoir distillé 100 c.c. on change le récipient, on ferme celui qui contient le produit déjà distillé pour le préserver de l'accès des vapeurs ammoniacales. Un matras de 100 c.c. peut servir de récipient. On poursuit la distillation jusqu'à ce que 50 c.c. soient encore obtenus, et l'on essaye ce second produit par le réactif de NESSLER pour s'assurer s'il contient de l'ammoniaque. S'il n'en est point ainsi, la distillation en vue de l'ammoniaque libre est arrêtée et le second produit de la distillation est rejeté ; mais si ce dernier produit renferme de l'ammoniaque, la distillation est poursuivie jusqu'à ce que 50 c.c. de liquide distillé ne soient plus colorés par le réactif NESSLER. Tout le produit de la distillation est essayé par le réactif NESSLER comme il suit : — La solution titrée d'ammoniaque devant servir de terme de comparaison a été donnée p. 466. Le liquide distillé est versé dans un verre de NESSLER, bien propre, et additionné d'un vingtième de son volume du réactif NESSLER. Il ne doit résulter aucun trouble au moment du mélange de la solution NESSLER à l'eau ; un pareil trouble indiquerait que le liquide distillé a été souillé, qu'il faut le rejeter et recommencer l'opération.

Après avoir exactement mélangé l'eau et le réactif NESSLER dans le verre, on peut doser approximativement la quantité d'ammoniaque présente d'après la coloration produite par la solution. S'il est nécessaire de faire une ou plusieurs solutions titrées pour les comparer à la teinte ainsi obtenue, ces solutions seront faites en mélangeant la solution titrée de chlorure d'ammonium avec de l'eau distillée absolument exempte d'am-

moniaque, et subséquemment en ajoutant un peu du même réactif de NESSLER que l'on avait versé dans le produit distillé. Cette précaution est essentielle parce que la teinte produite par divers échantillons de solution de NESSLER est variable. Le colorimètre peut être substitué, si on le préfère, au verre de NESSLER.

Ammoniaque albuminoïde. — Dès que l'on a constaté qu'il ne passe plus d'ammoniaque à la distillation, on verse dans le matras la solution alcaline de permanganate mesurée, avant de verser l'eau à examiner, en vue de la distillation de l'ammoniaque albuminoïde. Le volume de la solution de permanganate alcalin est au moins le dixième de l'eau à distiller ; il n'excédera cette proportion qu'autant que l'eau sera de très mauvaise qualité ; la solution sera préparée conformément à ces indications. On dilue cette solution avec quatre fois son propre volume d'eau, on l'introduit dans un matras et on la maintient en ébullition autant de temps qu'a duré la distillation de l'eau pour l'obtention de l'ammoniaque libre, en évitant que la concentration ne devienne par trop grande. Il doit y avoir assez de solution de permanganate alcalin en ébullition pour que le résidu de la cornue soit de 500 c.c. Quand la distillation de l'eau pour l'ammoniaque libre et saline est complète, la solution de permanganate qui a été diluée et ainsi bouillie est prête à l'usage et l'on procède à la distillation pour l'ammoniaque albuminoïde comme il suit :

Au résidu de la cornue, dont l'ammoniaque libre a été distillée, on ajoute la solution de permanganate alcalin pour élever le volume du liquide à 500 c.c. au moins, on replace la lampe, on continue la distillation, et l'on recueille les portions successives du liquide distillé précisément de la même façon que pour la distillation de l'ammoniaque libre.

Après avoir distillé 200 c.c. ou les deux cinquièmes du volume contenu dans la cornue, on change le récipient, et l'on recueille séparément des petites portions de 50 c.c. jusqu'à ce que le liquide distillé soit pratiquement exempt d'ammoniaque. Les liquides distillés seront mélangés et essayés par le réactif NESSLER de la même manière que pour l'ammoniaque libre. Le résultat ainsi obtenu sera calculé en grammes d'ammoniaque par litre ou en grains par gallon, puis transformé en ammoniaque albuminoïde.

Il faut veiller à ce que l'atmosphère de la chambre dans laquelle on opère ces distillations soit bien exempte de vapeurs

ammoniacales, et que les récipients soient bien ajustés, mais non hermétiquement, au condensateur de LIEBIG. Il est aussi tout particulièrement nécessaire d'observer que la coloration du produit distillé devient de plus en plus foncée après l'addition du réactif NESSLER, et qu'il n'est pas possible d'apprécier l'intensité de la coloration si la liqueur additionnée de réactif NESSLER n'a pas été abandonnée au repos pendant au moins trois minutes, et bien intimement mélangée au réactif.

Il faut veiller aussi à ce que la cornue, les condensateurs, les récipients, les entonnoirs, les verres de NESSLER, etc., dont on fait usage soient préalablement bien exempts d'ammoniaque. Si l'eau du laboratoire est bonne, elle peut servir au rinçage des appareils à deux ou trois reprises, en ayant soin d'absorber l'eau adhérente ; autrement il ne faut employer que de l'eau distillée. Ces dosages d'ammoniaque et d'ammoniaque albuminoïde doivent être faits aussitôt après que l'eau à analyser a été reçue.

Oxygène absorbé. — Deux dosages séparés ont été faits ; l'un représente la quantité d'oxygène absorbé en 15 minutes, l'autre la quantité absorbée en 4 heures. Ces dosages ont été pratiqués à 27° C. Il est beaucoup plus convenable de faire ces dosages dans des matras fermés de 360 grammes, rincés successivement avec de l'acide sulfurique, puis avec de l'eau. On verse 250 c.c. dans chaque matras, on peut les fermer et les plonger dans un bain d'eau ou dans l'air chaud jusqu'à ce que la température s'élève à 27° C. Puis on ajoute à chaque matras 10 c.c. d'acide sulfurique dilué, puis 10 c.c. de la solution titrée de permanganate. Au bout de quinze minutes on enlève un des matras du bain et l'on y ajoute deux ou trois gouttes de la solution d'iodure de potassium pour faire disparaître la teinte rosée. Après que le mélange a été rendu parfait, on verse avec une burette la solution titrée d'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration jaune soit à peu près disparue, puis quelques gouttes d'eau amidonnée et l'on continue l'addition de l'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration bleue ait disparu. Si ce titrage a été convenablement conduit, l'addition d'une goutte de permanganate ramène la coloration bleue. Au bout de quatre heures on enlève le second matras, on ajoute l'iodure potassique et l'on titre avec l'hyposulfite, comme il vient d'être dit. Si la coloration rosée diminue rapidement pendant ces quatre heures, on ajoute une nouvelle quantité mesu-

rée de solution de permanganate, de temps en temps, de façon à la maintenir très apparente.

La solution d'hyposulfite doit être titrée, non seulement comme la première fois, mais (en raison de ce qu'elle est altérable) de temps en temps de la façon suivante : — A 250 c.c. d'eau redistillée pure, on ajoute deux ou trois gouttes de la solution d'iodure de potassium, puis 10 c.c. de la solution titrée de permanganate. On titre avec la solution d'hyposulfite comme il a été dit précédemment. La quantité employée représente la quantité de la solution d'hyposulfite qui correspond à 10 c.c. de la solution titrée de permanganate, et le facteur ainsi trouvé peut servir au calcul des résultats des dosages d'hyposulfite pour indiquer la quantité totale de la solution titrée de permanganate, et conséquemment la quantité d'oxygène absorbée.

Il faut avoir un grand soin que l'eau qui sert au titrage de la solution soit récemment distillée et pure, et de la conserver dans un milieu obscur et froid. Il suffit d'essayer cette solution conservée dans ces conditions tous les trois ou quatre jours.

La quantité de solution d'hyposulfite qui est ainsi trouvée nécessaire à sa combinaison avec l'iode mis en liberté par le permanganate et qui est restée indécomposée dans l'eau est notée et le calcul se fait comme il suit : — Soit A la quantité d'hyposulfite employée dans l'eau distillée et B la quantité employée pour l'eau que l'on examine. Alors A exprime la quantité de permanganate ajoutée à l'eau à examiner, et B celle du permanganate en excès sur celle que la matière organique en solution dans l'eau a détruite. Par conséquent A—B est la quantité réellement consommée. Si cette quantité d'oxygène utilisée dans la quantité de permanganate primitivement ajoutée est a , l'oxygène nécessaire à l'oxydation de la matière organique dans l'eau sur laquelle on a opéré doit être $\frac{(A-B)a}{A}$. Mais a (oxygène utilisé dans les 10 c.c. de solution titrée de permanganate employés) = 0,001 gramme. En conséquence $\frac{A-B \times 0,001}{A}$ représente l'oxygène de 250 c.c.; ou $\frac{A-B \times 0,4}{A}$ = les parties d'oxygène nécessaires à 100000 parties d'eau. Ou bien, en d'autres termes, la différence entre la quantité d'hyposulfite employée dans l'expérience à blanc et celle que l'on a employée pour l'échantillon d'eau, multipliée par

la quantité d'oxygène utile contenue dans le permanganate de potassium, et le produit divisé par le volume de l'hyposulfite correspondant à ce dernier est égal à la quantité d'oxygène absorbée par l'eau.

Dureté avant et après l'ébullition. — On introduit 100 c.c. de l'eau dans un matras soigneusement clos. On en verse de temps en temps, par petites quantités, à l'aide d'une burette, dans la solution de savon. Si l'eau est douce, on en laisse écouler chaque fois pas plus de 1 c.c. ; si elle est dure, on en verse davantage tout d'abord. Après chaque addition on agite vigoureusement le matras pendant à peu près un quart de minute. Sitôt qu'une mousse se produit, on laisse le flacon en repos après chaque addition et l'on observe si la mousse reste permanente pendant cinq minutes. Pour s'en assurer, au bout de cinq minutes on fait faire un demi-tour au matras, si la mousse se brise au lieu de recouvrir la totalité de la surface de l'eau, elle n'est pas permanente ; si elle couvre encore toute la surface, elle est permanente : alors on lit la burette.

On répète l'essai en ajoutant graduellement la quantité de solution de savon employée dans la première expérience, moins environ 2 c.c. ; on agite comme précédemment et l'on ajoute la solution de savon très lentement jusqu'à ce que la mousse qui se forme soit permanente : on lit la burette et à l'aide de la table on déduit la dureté. S'il y a des sels de magnésium dans l'eau, le caractère de la mousse sera très modifié et une sorte d'écume simulant une mousse apparaîtra à la surface avant que la réaction ne soit complète. Le caractère de cette écume doit être soigneusement surveillé et la liqueur de savon ajoutée avec une plus grande prudence, en agitant encore davantage après chaque addition. Avec ces précautions il est aisé de distinguer le moment où cesse la fausse mousse due aux sels de magnésie, et celui où se manifeste la véritable mousse persistante.

Si l'eau a plus de 16° de dureté, on mélange 50 c.c. de l'échantillon avec un volume égal d'eau distillée récemment bouillie que l'on aura refroidie dans un vase clos, et l'on fera les dosages sur ce mélange de l'échantillon avec l'eau distillée. Comme conséquence, il y aura à multiplier par 2 les nombres du tableau.

Pour déterminer la dureté après l'ébullition, on fait bouillir rapidement une quantité mesurée d'eau dans un matras pen-

dant une demi-heure, on ajoute de l'eau distillée de temps en temps pour remplacer celle qui s'évapore. Il faut éviter de faire bouillir l'eau sous un condensateur vertical, parce que l'acide carbonique ne serait pas complètement éliminé. Au bout d'une demi-heure, on laisse l'eau refroidir, on ferme l'orifice du matras ; on complète le volume primitif de l'eau avec de l'eau distillée récemment bouillie, et, si cela est possible, on en décante la quantité nécessaire à l'essai. Si cette décantation ne donne pas un liquide absolument clair, il faut le filtrer. On pratique l'essai comme précédemment.

La dureté est à exprimer dans tous les cas autant que possible au demi-degré.

Matières solides totales. — Évaporez 250 c.c. ou $\frac{1}{20}$ de gallon dans une capsule de platine, sur un bain d'eau; desséchez le résidu à 104° C., et laissez refroidir sur le dessiccateur. Pesez exactement la capsule contenant le résidu, notez sa couleur et son aspect et tout particulièrement si son poids augmente rapidement. Remplacez-le sur le bain d'eau pendant une demi-heure jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, puis chauffez-le graduellement au rouge et notez le changement qui se produit pendant cette ignition. Observez tout particulièrement pendant ces changements l'odeur, la scintillation, le changement de coloration, la séparation d'une plus ou moins grande quantité de carbone, la fusion partielle, s'il y a lieu. Le résidu chauffé au rouge sert au dosage de l'acide phosphorique, comme il a été dit plus haut.

Examen microscopique du dépôt. — La plus convenable disposition pour recueillir le sédiment est de placer une plaque circulaire de verre au fond d'un verre large, conique, de la capacité de 600 gr. environ. Ce verre ne doit pas avoir de bec, ses bords supérieurs doivent être unis. Après avoir agité l'échantillon, on remplit le vase avec l'eau, on le recouvre avec une plaque de verre, et on laisse déposer. Après que le dépôt est effectué, on soutire le liquide qui surnage avec un siphon, on soulève le disque du fond qui a reçu le dépôt, soit à l'aide d'un fil de platine (préalablement passé au-dessous) ou par tout autre moyen, et on le renverse sur une glace ordinaire du microscope. Il est avantageux d'examiner ce dépôt avec un objectif $\frac{1}{8}$ et avec un objectif $\frac{1}{6}$. L'examen doit être fait après une nuit de repos. Si l'eau était abandonnée un plus long temps au repos, les organismes particuliers aux eaux stagnantes pour-

raient se développer et tromper l'observateur. Il faut noter en particulier les bactéries, les infusoires *ciliata* ou *flagellata*, les fibres isolées de coton, de lin, et les débris épithéliaux.

Il est désirable d'exposer clairement les résultats de cet examen microscopique, non pas en énonçant simplement qu'il y a des organismes, mais en constatant et spécifiant autant que possible les noms ou les classes de ces organismes, afin d'avoir le plus de données possibles en vue de l'application de l'examen de ce dépôt aux caractères de l'eau potable.

Il est aussi désirable d'examiner le résidu laissé sur la glace du microscope par l'évaporation d'une seule goutte d'eau. Ce résidu est plus convenablement examiné sans une glace de recouvrement. Il faut noter surtout la présence ou l'absence de particules de matières organiques, ou de structure inorganique, contenues dans les formes cristallines qui peuvent se montrer; et tout particulièrement si le résidu laisse sur quelques points, surtout sur ses bords, une teinte plus ou moins verte, brune ou jaune,

On peut rattacher à l'examen microscopique le procédé du sucre de HEISCH, que l'on pratique comme il suit :

Essai par le sucre. — Le titre de ce procédé rappelle simplement le nom du réactif, qui n'est autre que le sucre cristallisé. Il sert à manifester la présence des germes ou spores des champignons (fungus) d'égout. Cette forme spéciale de fungus se développe rapidement dans l'eau qui contient une petite quantité de liquide d'égout, surtout en présence d'un peu de sucre. Ce fungus se développe dans le liquide même en vase clos, comme aussi à l'air libre, et également bien dans l'acide carbonique.

Application de cet essai : — On prend un matras de 150 c.c. environ, exactement lavé puis rincé avec l'eau à essayer. On le remplit avec l'eau à examiner, on y ajoute 0,5 gramme de sucre cristallisé pur, on ferme avec un bouchon, et expose le matras à une bonne lumière, à une température aussi voisine que possible de 27° C. L'eau avant l'essai doit être exempte de matières en suspension.

Le matras sera soigneusement examiné au bout de deux ou de trois jours, et de nouveau si cela est nécessaire à d'autres intervalles de temps. Le fungus se montre tout d'abord sous la forme de petites taches blanches, qui sont généralement visibles à l'œil nu dans une bonne lumière, surtout quand le matras

est examiné sur un fond noir. On se sert quelquefois avec avantage d'une lentille de poche.

Si l'on aperçoit quelque tache suspecte, on l'enlève avec une fine pipette et on la porte sur une plaque de verre, on la couvre et l'examine au microscope (objectif $\frac{2}{3}$).

Ces taches se montrent d'abord constituées par de petites cellules isolées ayant chacune un noyau brillant. A une seconde période, qui exige quatre à six heures pour son entier développement, l'ensemble a l'aspect d'une grappe de raisin ; le noyau brillant est toujours apparent. Quelques heures après que cet état a duré, les cellules prennent la forme de fils moniliformes, puis celles de mycélium ordinaire, avec de rares cellules çà et là dispersées. Enfin les cellules disparaissent, ne laissant que le mycélium ordinaire.

Quand la quantité d'eau d'égout est grande, elle est souvent accompagnée par une odeur distincte d'acide butyrique.

Quelques expériences sur des mélanges de petites proportions de matière d'égout avec l'eau fournissent des données suffisantes pour faciliter la reconnaissance de ce fungus particulier.

VI° PARTIE.

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE DES GAZ.

DESCRIPTION DES APPAREILS NÉCESSAIRES, AVEC INSTRUCTIONS POUR LES PRÉPARER, LES GRAVER, LES GRADUER, ETC.

§ 87. Cette branche de l'analyse chimique, en raison de son extrême exactitude, et en conséquence de la possibilité de son application à l'analyse des carbonates et de quelques autres matières qui peuvent fournir des gaz, mérite plus d'attention qu'on ne lui en accorde généralement. Il est donc utile que je lui consacre une assez grande surface.

Pour avoir une idée historique des progrès de l'analyse des gaz, le lecteur consultera l'article du D^r FRANKLAND du *Handwörterbuch der Chemie*, il y trouvera des détails plus complets sur ces procédés que ceux qui peuvent être ici donnés ; et aussi la *Gasometry* de BUNSEN, et les publications du D^r RUSSELL dans le *WATT'S Chemical Dictionary*.

L'appareil employé par BUNSEN, qui a le premier eu un plein succès dans l'analyse des gaz, est très simple. On emploie deux

tubes, un tube d'absorption et un eudiomètre, pour mesurer et analyser les gaz. Le premier de ces tubes est long de 250 mm. environ et son diamètre de 20 mm., il est fermé à l'une de ses extrémités, et muni d'un bec latéral à son extrémité ouverte pour faciliter le passage du gaz du tube d'absorption (fig. 50) dans l'eudiomètre (fig. 51). L'eudiomètre a une longueur de 500 à 800 mm. et un diamètre de 20 mm. A son extrémité fermée il porte deux fils de platine scellés qui permettent à l'opérateur de faire arriver une étincelle électrique dans les gaz renfermés dans ce tube.



Fig. 50

Pour sceller les fils de platine, on procède comme il suit : Quand l'extrémité du tube est fermée, et pendant qu'elle est encore chaude, on dirige une pointe fine de la flamme du chalumeau sur la partie latérale du tube à la base de sa partie hémisphérique. Le verre ramolli, on presse sur sa surface un fil de platine chauffé à blanc et rapidement on l'étire de façon à produire ainsi un petit tube conique. Cette même opération est répétée sur le côté opposé (fig. 52). On coupe alors un des tubes coniques dans le voisinage de l'eudiomètre, de manière à avoir un petit orifice (fig. 53) à travers lequel on fait pénétrer un fil assez mince de platine jusqu'aux deux tiers environ du diamètre du tube. La flamme fine d'un chalumeau est alors dardée sur le point où le fil de platine traverse le verre; on fond rapidement le verre autour du fil, de manière à obtenir une fermeture absolue.

Il est bon d'observer que le tube a une certaine tendance à s'affaisser pendant qu'il est maintenu au rouge, ce qui peut obliger à le souffler doucement par son extrémité ouverte. On y parvient commodément à l'aide d'un long tube de caoutchouc relié à l'eudiomètre qui facilite plus à l'opérateur la surveillance des effets qu'il produit en soufflant que s'il appliquait directement la bouche à l'extrémité du tube. Si le verre a été bien fondu autour du tube, on coupe de la même manière la pointe de verre de l'autre côté et l'on y scelle de la même façon un fil de platine (fig. 54).

Il faut laisser le refroidissement de l'extrémité du tube se faire très lentement; car faute d'y veiller on s'expose à voir le tube se briser. Le refroidissement étant complet, on introduit dans l'eudiomètre une pièce de bois dont l'extrémité est arrondie

et l'on presse doucement les deux fils sur le fond du tube, de façon à les mettre au contact du verre, et à laisser un intervalle d'un ou de deux millimètres entre leurs pointes (fig. 53). Il importe que dans ce but les deux fils scellés soient croisés au fond du tube. Les deux extrémités des fils qui sont en dehors des tubes sont alors courbées en boucles.

Ces boucles seront exactement faites, parce qu'elles sont très exposées à se briser et à s'échapper du verre; aussi la courbure de ces fils est quelquefois la cause de petites fractures du verre qui peuvent se propager et mettre en danger la solidité du tube (fig. 56). Cette difficulté peut être évitée en coupant le fil au niveau du verre, et en usant soigneusement ses extrémités, en les polissant avec une plaque de verre jusqu'au niveau de la surface du tube (fig. 56). En vue d'amener le contact avec l'appareil d'induction, une pince à papier de bois d'Amérique, doublée d'une feuille de platine, sert à embrasser le tube; la feuille est fixée à deux forts anneaux de fil de platine auxquels sont reliés les fils de l'appareil (fig. 57). De cette façon aucune traction n'est exercée sur les fils de l'eudiomètre par le poids des fils de l'appareil et le contact parfait est assuré entre la feuille et les fils de platine. Il est donc facile de nettoyer l'eudiomètre extérieurement sans risque de détériorer l'instrument.

Il faut nécessairement s'assurer que le verre est parfaitement fondu sur les fils. Dans ce but on remplit l'eudiomètre de mercure, et on le renverse sur la cuve. Si le tube a 800 divisions d'un millimètre, il se forme un espace vide à son extrémité supérieure. On note la hauteur du mercure, et si cette hauteur reste constante, c'est l'indice que les tubes sont convenablement scellés. Si l'eudiomètre est court, on le prend dans la main, on le fait descendre par un mouvement rapide sur le bord d'un coussin de caoutchouc au fond de la cuve en ayant soin que la violence du choc soit faible, sans quoi le mercure pourrait briser l'extrémité scellée du tube. En imprimant une secousse à l'eudiomètre, on produit un vide momentané, et s'il existe quelque fuite, il s'élève de petites bulles d'air aux points de soudure des fils et du verre.



Fig. 51.

On gradue les tubes par le procédé suivant : On fixe un bouchon à l'extrémité du tube, et l'on y enfonce une baguette, une lime ou quelque autre chose qui puisse servir de poignée. On chauffe le tube sur un feu de charbon ou sur un fourneau à

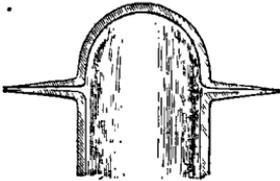


Fig. 52.

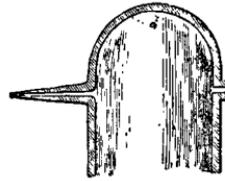


Fig. 53.

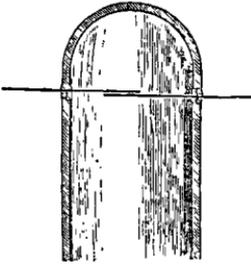


Fig. 54.

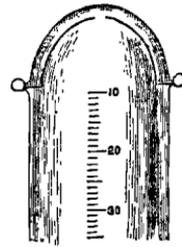


Fig. 55.

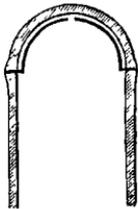


Fig. 56.



Fig. 57.

combustion. Quelquefois on mélange quelques gouttes de térébenthine avec la cire pour la rendre moins fragile, mais cette addition n'est pas toujours nécessaire. Si après le refroidissement on trouve que la couche de cire n'est pas uniforme, on place le tube dans une position perpendiculaire devant un feu et on le tourne pour que la chaleur se répartisse également. La cire se répartit également à la surface du verre et l'excès s'écoule. Le tube ne doit pas être élevé à une trop haute température, parce que la couche de cire serait trop amincie ; mais

il faut éviter tout dépôt épais qui deviendrait gênant dans la suite des opérations.

La meilleure méthode de tracer les divisions millimètres sur le tube consiste dans l'emploi d'une machine à diviser; mais le mode le plus usuel consiste à tracer les divisions d'après celles d'un autre tube. Pour cela, on prend un tube de verre dur, sur lequel on a déjà profondément gravé des divisions en millimètres, on le fixe dans une rainure sur la table de graduation, une règle droite en cuivre est vissée sur le tube dont elle recouvre les extrémités des lignes. Le tube modèle est représenté à droite de l'appareil (fig. 58). Le tube ciré est consolidé à son autre extrémité sur la même rainure; tout d'abord on a placé deux plaques de cuivre, dont un bord est droit et l'autre porte des entailles à des intervalles de 5 mm., les entailles intermédiaires sont plus longues que celles qui sont à leurs côtés (fig. 59).

Une forte tige de bois, armée d'une pointe aiguë d'acier fixée près de l'une des extrémités, et d'une lame de canif à l'autre extrémité (fig. 60), est maintenue de telle façon que la pointe d'acier reste sur l'une des divisions du tube gradué, en même temps qu'elle est doucement pressée sur le bord de la règle de cui-

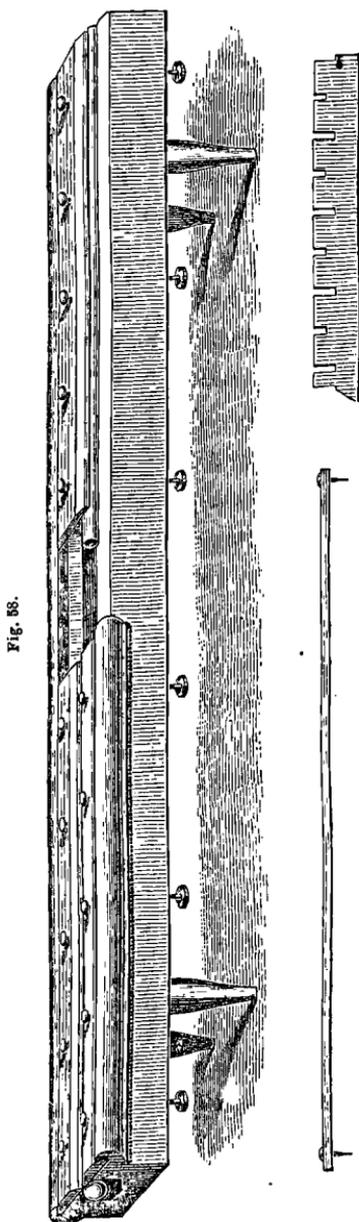


Fig. 58.

Fig. 59.

Fig. 60.

vre; la pointe de la lame de canif est alors mise en mouvement par l'opérateur, de la main droite, sur la portion du tube ciré qui reste libre entre les deux règles de cuivre. Quand la ligne a été tracée sur la cire, la pointe est mise en mouvement le long du tube jusqu'à ce qu'elle arrive à la division suivante; alors on trace une nouvelle ligne sur le tube ciré, et ainsi de suite. A chaque cinquième division, la lame de canif pénètre dans les entailles de la règle de cuivre, et trace une plus longue ligne sur le tube. Avec un peu de pratique, on arrive à tracer 50 ou 60 divisions en une minute avec une régularité parfaite. Avant de détacher le tube de l'appareil, il faut s'assurer qu'aucune erreur n'a été commise. Il peut arriver que pendant la graduation la pointe d'acier manque l'une des divisions du tube modèle; si cet accident arrive, on peut constater que la distance entre la ligne faite à ce moment et celles qui ont été tracées de chaque côté n'est pas égale, ou bien que l'on a obtenu une ligne tortue ou une double ligne. On fait aisément disparaître cette défectuosité en touchant la cire avec un fil de platine chauffé, puis on trace une nouvelle ligne. On pose alors le tube sur la table et on l'examine immédiatement. Si quelques parcelles de cire ont été détachées par les bords de l'appareil ou par les vis, on rétablit le revêtement de cire à l'aide du fil de platine chauffé. On inscrit les nombres vis-à-vis chaque dixième division, en commençant par l'extrémité close



Fig. 61.

du tube, on marque 10 la première division placée à 10 mm. de l'extrémité du tube (fig. 55). Ces caractères peuvent être tracés avec des plumes d'acier. Ces plumes ont l'avantage de tracer une double ligne quand le bec de la plume est pressé sur le tube en traçant un plein. La date, le nom du fabricant, le numéro du tube peuvent aussi être écrits sur le tube.

On grave à l'acide fluorhydrique en plaçant le tube sur deux fils métalliques sur une longue cuvette de plomb contenant de l'acide sulfurique et du spath fluor pulvérisé (fig. 61), le tout recouvert d'un tissu ou d'une feuille de papier. Il faut laisser en place le bouchon qui ferme l'extrémité du tube pour empê-

cher l'entrée de l'acide fluorhydrique à l'intérieur du tube, ce qui entraînerait la perte de la transparence du tube à un très haut degré. Le temps nécessaire à l'action du gaz fluorhydrique varie avec la nature du verre. Avec du flint ordinaire il suffit de dix minutes à une heure; si la cuve de plomb est chauffée, l'action est produite encore plus rapidement. Le tube est enlevé de temps en temps et une petite parcelle de cire détachée de l'une des lignes; si alors à l'aide de l'ongle du doigt ou de la pointe d'un canif on sent que la division est tracée, l'opération est terminée; sinon, on replace la cire et on rétablit le tube dans la cuve. Quand le tube est suffisamment gravé on le lave à l'eau, on le chauffe devant le feu, et l'on détache la cire fondue à l'aide d'un linge chaud.

On peut aussi procéder à la gravure avec de l'acide fluorhydrique liquide, en l'appliquant sur les divisions tracées dans la cire à l'aide d'une brosse, ou en plongeant l'eudiomètre dans un tube de gutta-percha fermé à l'une de ses extrémités et contenant un peu de ce liquide.

Comme tous les tubes sont sujets à des irrégularités de dia-

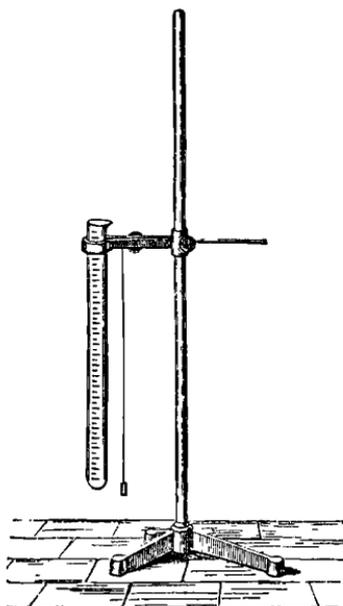


Fig. 62.

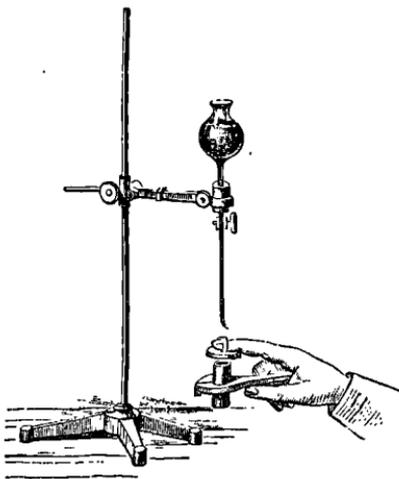


Fig. 63.

mètre, il s'ensuit que d'égales longueurs de tubes gradués ne correspondent pas exactement à des volumes égaux; d'où il

résulte qu'il est impossible d'obtenir par la simple mensuration de la longueur la capacité exacte d'un tube clos.

Pour parer à cet inconvénient, on calibre soigneusement le tube. Dans ce but on le suspend verticalement (fig. 62) et l'on y verse successivement des mesures égales de mercure. Ces mesures de mercure doivent correspondre à peu près à la quantité de mercure que peuvent contenir dix ou vingt divisions de l'eudiomètre ; elles sont faites avec un tube de verre épais, fermé à l'une de ses extrémités et dont les bords de l'extrémité ouverte sont parfaitement polis. Ce tube est fixé dans une pièce de bois pour éviter l'échauffement de son contenu pendant les manipulations. On remplit cette mesure avec du mercure renfermé dans un vase et terminé par un robinet adapté à un tube étroit et vertical qui s'engage jusqu'au fond de la mesure (fig. 63). En ouvrant doucement le robinet, le mercure s'écoule dans la mesure sans que des bulles d'air adhèrent aux parois du tube. On presse une plaque de verre sur l'orifice du tube de façon à chasser l'excès du mercure et à laisser la mesure entièrement remplie. Le mercure peut être introduit dans la mesure par une méthode encore plus simple et aussi efficace, quoique peut-être pas aussi commode, en fermant d'abord ce tube avec une plaque de verre et l'enfonçant dans la cuve à mercure, séparant le tube de la plaque de verre et la replaçant de nouveau avant d'élever le tube au-dessus de la surface du mercure. Après avoir versé chaque mesure de mercure dans l'eudiomètre, on détache les bulles d'air adhérentes à ses parois à l'aide d'une mince tige de bois ou de fanon de baleine, et l'on observe le niveau du mercure au point le plus élevé de sa surface courbe.

Dans toutes les opérations de mesure des gaz il est essentiel que l'œil soit exactement au niveau de la surface du mercure en vue d'éviter de graves erreurs de lecture. La position à donner à l'œil peut être assurée par deux procédés. Un petit miroir (dont la face postérieure est peinte ou couverte d'un papier qui la préserve de l'action du mercure de la cuve) est placé derrière l'eudiomètre. La tête est placée de telle façon que la réflexion de la pupille de l'œil soit précisément de niveau avec la surface du mercure dans le tube, et l'on effectue la mensuration. Comme ce procédé exige que la main de l'opérateur soit placée tout auprès de l'eudiomètre, ce qui peut amener l'échauffement du tube, il est préférable de faire la lecture avec un télescope placé

de 2 à 6 pieds de distance de l'eudiomètre. Le télescope est disposé sur un support dans une position horizontale et le support glisse sur une tige verticale. L'image de la surface du mercure est amenée au centre du champ du télescope, indiqué par le croisement des deux fils de l'oculaire, et l'on procède à la lecture. Le télescope possède l'avantage d'amplifier les graduations, et par conséquent de faciliter à l'œil l'appréciation des dixièmes de divisions. La fig. 64 représente l'aspect du tube et du mercure vus avec un télescope renversant.

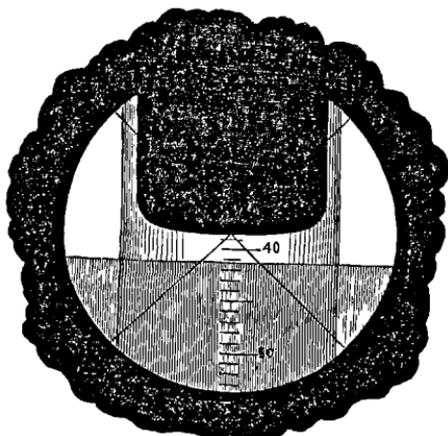


Fig. 64.

Par cette méthode on parvient à déterminer la capacité du tube aux différentes portions de sa longueur. Si le tube est d'un diamètre égal, chaque mesure de mercure occupe la même longueur du tube ; quand ce n'est pas le cas, la valeur des divisions n'est pas la même sur toutes les portions du tube.

A l'aide des données obtenues en mesurant dans le tube les espaces qui correspondent à des volumes égaux de mercure, on dresse une table à l'aide de laquelle on calcule les valeurs comparées de chaque millimètre du tube. Les résultats suivants ont été obtenus en calibrant un court eudiomètre d'absorption :

Après l'introduction du 3^e volume de mercure, la lecture indiquait 12.8 m.m.

—	4 ^e	—	—	18.4	—
—	5 ^e	—	—	24.0	—
—	6 ^e	—	—	29.8	—
—	7 ^e	—	—	35.2	—
—	8 ^e	—	—	41.0	—

Par conséquent le volume type occupe 5.6 m.m. entre 12.8 et 18.4

—	—	5.6	—	18.4 et 24.0
—	—	5.8	—	24.0 et 29.8
—	—	5.4	—	29.8 et 35.2
—	—	5.8	—	35.2 et 41.0

Si nous admettons que la mesure de mercure contient 5,8 volumes (la plus grande différence entre deux lectures consé-

cutives sur le tube), nous trouvons que les volumes qui correspondent à ces six points sont les suivants :

A 12.8	il est 17.4	ou	5.8×3
18.4	—	23.2	5.8×4
24.0	—	29.0	5.8×5
29.8	—	34.8	5.8×6
35.2	—	40.6	5.8×7
41.0	—	46.4	5.8×8

Entre la première et la seconde lecture ces 5,8 volumes sont contenus en 5,6 divisions, par conséquent chaque millimètre correspond à $\frac{5,8}{5,6} = 1,0357$ volume. Cette valeur est aussi celle des divisions entre la seconde et la troisième lectures. Entre la troisième et la quatrième 1 mm. contient un volume; entre la quatrième et la cinquième 1 mm. contient $\frac{5,8}{5,4} = 1,0741$ volume; et entre la cinquième et la sixième 1 mm. égale 1 vol.

A l'aide de ces données les valeurs de chaque millimètre du tube peuvent être aisément calculées. En effet 13 contiennent la valeur de 12,8 + la valeur de 0,2 d'une division à cette partie du tube, ou $17,4 + (1,0357 \times 0,2) = 17,60714$. Il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à la deuxième décimale, et dans la pratique générale on ne tient compte que de la première décimale. En effet en ajoutant ou en soustrayant les volumes nécessaires des nombres fournis par l'expérience, nous trouvons que les valeurs les plus approchées de ces six points auxquelles on a été conduit par leur lecture sont :

13	=	17.61	ou	17.6
18	=	22.79		22.8
24	=	29.00		29.0
30	=	35.00		35.0
35	=	40.38		40.4
41	=	46.40		46.4

On calcule de la même façon les valeurs des divisions intermédiaires, et l'on obtient le tableau ci-contre (voy. page 489).

Si l'on désire obtenir la capacité du tube en centimètres cubes, il suffit de déterminer le poids de la quantité de mercure que contient la mesure, la température à laquelle a lieu le calibrage, et de calculer la contenance avec la formule :

$$C = \frac{g \times (1 + 0,0001815 t)}{13,596V}$$

dans laquelle g représente le poids du mercure que la mesure

LECTURES.	VALEURS.		LECTURES.	VALEURS.		LECTURES.	VALEURS.	
10	14.50	14.5	21	25.89	25.9	32	37.15	37.1
11	15.54	15.5	22	26.93	26.9	33	38.22	38.2
12	16.57	16.6	23	27.96	28.0	34	39.30	39.3
13	17.61	17.6	24	29.00	29.0	35	40.38	40.4
14	18.65	18.6	25	30.00	30.0	36	41.40	41.4
15	19.68	19.7	26	31.00	31.0	37	42.40	42.4
16	20.71	20.7	27	32.00	32.0	38	43.40	43.4
17	21.75	21.8	28	33.00	33.0	39	44.40	44.4
18	22.79	22.8	29	34.00	34.0	40	45.40	45.4
19	23.82	23.8	30	35.00	35.0	41	46.40	46.4
20	24.86	24.9	31	36.07	36.1	etc.	etc.	etc.

contient, t la température à laquelle le calibrage est effectué, 0,0001815 est le coefficient de dilatation du mercure pour 1° centigrade, V le volume constaté sur l'eudiomètre, et C le nombre de centimètres cubes cherché.

Une correction doit être faite pour chaque nombre de la table, en raison de la forme convexe que le mercure prend dans le tube. Pendant le calibrage du tube, la convexité du mercure est tournée du côté de l'extrémité ouverte du tube (fig. 65) tandis que pendant la mesure des gaz la convexité est

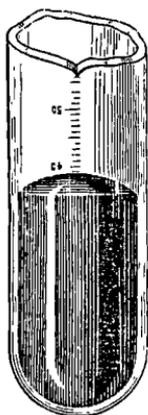


Fig. 65.



Fig. 66.



Fig. 67.

dans le sens opposé (fig. 66). Il est évident que la quantité de mercure mesurée pendant le calibrage, alors que l'eudiomètre est renversé, est moindre qu'un volume de gaz contenu dans le tube quand le mercure s'arrête à la même division, alors qu'il

est droit. On détermine la correction nécessaire en observant la position sur le sommet du ménisque, puis en introduisant une goutte de solution de sublimé corrosif, laquelle rend immédiatement horizontale la surface du mercure (fig. 67) et l'on mesure de nouveau.

Il y a lieu de remarquer que dans la fig. 66 le sommet du ménisque est à la division 39, tandis que dans la fig. 67 après l'addition du sublimé corrosif la surface horizontale du mercure se maintient à 38,7, ce qui donne une dépression de 0,3 mm. Si maintenant on redresse le tube et que l'on introduise du gaz de façon que le ménisque soit à 39, et s'il est possible d'éviter la capillarité, la surface horizontale sera à 39,3. Le petit cylindre de gaz entre 38,7 et 39,3 ou 0,6 division peut donc échapper à la mensuration. Ce nombre 0,6 est ce que l'on appelle l'*erreur due au ménisque*, on doit l'ajouter à toute lecture de gaz dans l'eudiomètre. Cette différence est, à la vérité, multipliée par deux entre les deux lectures, et le volume représenté par le produit — l'erreur due au ménisque — est ajoutée aux mesures avant de chercher les capacités correspondantes à l'aide de la table. Dans le cas du tube dont nous venons de donner le calibrage, la différence entre les deux lectures était 0,4 mm., ce qui donne 0,8 pour l'erreur du ménisque.

Toutes les expériences d'analyses de gaz avec cet appareil doivent être faites dans une chambre spéciale à ces opérations, ayant une fenêtre du côté du nord, pour éviter que les rayons solaires y pénètrent et soigneusement à l'abri des cheminées et des autres sources de chaleur qui pourraient modifier la température de l'atmosphère. Le mercure employé doit être exempt, autant que possible, de plomb et d'étain, ce que l'on obtient en le laissant au contact de l'acide azotique dilué dans un vase peu profond pendant quelque temps, ou en le maintenant sous une couche d'acide sulfurique concentré additionné d'un peu de sulfate mercurieux. On peut commodément construire ce réservoir à mercure avec un globe de verre, muni d'un col à sa partie supérieure et d'un robinet à sa partie inférieure (fig. 68), lequel n'est jamais qu'à demi rempli, de façon à ce que le mercure ait la plus large surface de contact possible avec l'acide sulfurique. Tous les métaux étrangers (à l'exception de l'argent, de l'or et du platine) peuvent être éliminés par le sulfate mercurieux, une quantité équivalente de mercure étant précipitée. Ce procédé, imaginé d'abord par Deville, a

donné pendant des années des résultats très satisfaisants, le mercure étant toujours net et sec quand on le soutirait par le robinet du fond du globe. L'ouverture du réservoir sphérique doit être maintenue fermée pour empêcher l'absorption de l'eau par l'acide sulfurique.

Dans tous les cas où cela est praticable, il faut mesurer les gaz quand ils sont complètement saturés de vapeur d'eau : pour obtenir ce résultat l'orifice de l'eudiomètre et les tubes d'absorption doivent être mouillés avant l'introduction du mercure. On obtient aussi cette saturation en plongeant l'extrémité d'une tige de fer dans l'eau et touchant l'intérieur de l'extrémité fermée du tube avec la pointe du fil.

En remplissant l'eudiomètre, il faut avec le plus grand soin chasser les bulles d'air des tubes. On y parvient de plusieurs façons : l'eudiomètre peut être tenu dans une position renversée ou inclinée, et le mercure est introduit par un tube de verre étroit qui s'engage à l'extrémité de l'eudiomètre et communique, par l'intermédiaire d'un robinet, avec un réservoir de mercure (fig. 69). En ouvrant le robinet avec précaution, le mercure s'écoule lentement dans l'eudiomètre, en déplaçant tout l'air. On obtient le même résultat en plaçant l'eudiomètre dans une position presque horizontale, en y faisant doucement pénétrer le mercure avec un tube à essai sans bord (fig. 70). Quelques minimes bulles qui adhèrent aux parois peuvent être généralement expulsées en fermant l'ouverture du tube avec le pouce ; on laisse une bulle d'air s'élever dans le tube de façon à les entraîner. Quand l'eudiomètre est entièrement rempli de mercure, on le renverse

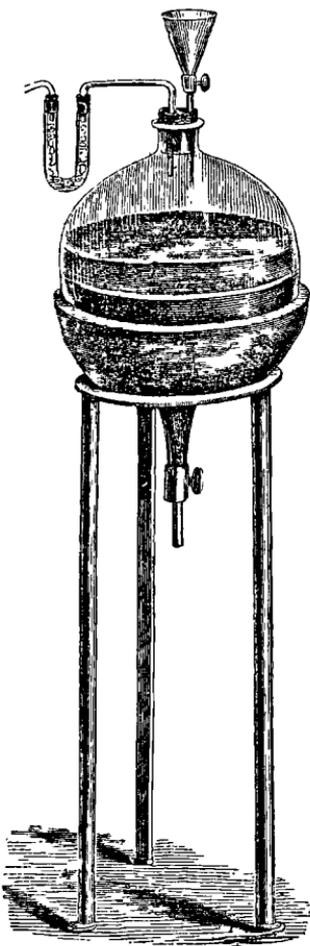


Fig. 68.

sur la cuve : en général toutes les bulles d'air ont disparu.

Avant d'introduire les gaz, on place l'eudiomètre dans une position un peu inclinée, en le maintenant par un support fixé à la cuve à mercure (fig. 71) et l'on fait passer le gaz du tube où il avait été recueilli. On tient alors l'eudiomètre dans une position absolument verticale, déterminée par une ligne à plomb placée dans le voisinage, et l'on suspend un thermomètre tout à côté. On l'abandonne à lui-même au moins une demi-heure, personne ne pénétrant dans la salle pendant cet espace de temps. Ce temps expiré, l'opérateur entre dans la salle, et à l'aide d'un télescope placé à quelques pas de la cuve à mercure, il observe exactement la hauteur du mercure dans le tube, appréciant les dixièmes de division à l'œil, ce qu'un peu de pratique

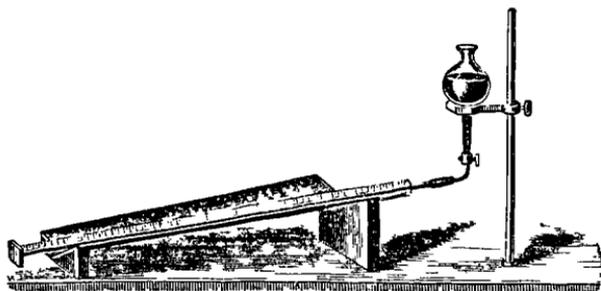


Fig. 69.

rend bientôt facile. Il lit aussitôt après le thermomètre à l'aide du télescope, et en dernier lieu la hauteur du mercure dans la cuve est appréciée sur le tube ; dans ce but la cuve à mercure a sur l'un de ses côtés une plaque de verre. La différence entre ces deux nombres représente la longueur de la colonne de mercure dans l'eudiomètre ; on la retranche de la hauteur du baromètre. Il reste à prendre la hauteur du baromètre. Le plus commode de ces instruments pour l'analyse des gaz est le baromètre à siphon, dont les divisions sont gravées sur le tube. On le place sur la table à mercure, de manière que la lecture puisse en être faite immédiatement après les mesures sur l'eudiomètre. Il y a deux méthodes de marquer les divisions du baromètre ; dans l'une, le zéro est dans le voisinage de la courbure du tube, dans ce cas la hauteur de la colonne inférieure doit être soustraite de la colonne supérieure ; dans l'autre le zéro est dans le voisinage du milieu du tube, aussi ces nombres doivent-ils être ajoutés pour avoir la hauteur réelle.

Pour obtenir une extrême exactitude, il faut corriger la hauteur du baromètre, à l'aide d'un thermomètre fixé sur le bord libre de l'instrument et engagé dans un tampon de coton. Au moment d'observer la hauteur du baromètre, la boule du thermomètre est abaissée pendant un instant dans le mercure, sur le bord libre, de façon à mettre en mouvement la colonne mercurielle, et à empêcher toute adhérence du mercure au verre.

Dans tous les cas le volume observé doit être réduit à la température et à la pression normales, afin de rendre les résultats comparables. Si l'on veut le volume absolu, on prend la pression 760 mm. pour terme de comparaison; mais quand on n'a besoin que de comparer des volumes, on adopte généralement la pression 1000 mm., ce qui simplifie un peu les calculs. Dans les formules qui suivront pour la correction des volumes de gaz :

V' = le volume corrigé.

V = le volume trouvé sur la table, correspondant à la hauteur observée du mercure dans l'eudiomètre, y compris naturellement l'erreur due au ménisque.

B = la hauteur du baromètre (correction faite de la température, si cela est nécessaire), au moment de la mensuration.

b = la différence entre la hauteur du mercure dans la cuve et l'eudiomètre.

t = la température en degrés centigrades.

T = la tension de la vapeur d'eau exprimée en millimètres de mercure à t° . Ce nombre ne peut servir qu'autant que le gaz est saturé d'humidité au moment de la mensuration.

Alors

$$V' = \frac{V \times (B - b - T)}{760 \times (1 + 0,003663 t)}$$

quand la pression 760 m.m. est considérée comme normale;

ou

$$V' = \frac{V \times (B - b - T)}{1000 \times (1 + 0,003663 t)}$$

quand la pression 1 mètre est adoptée.

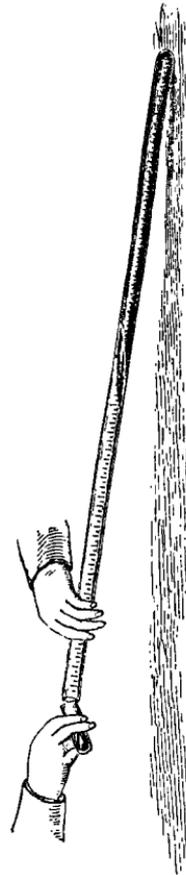


Fig. 70.

Quand la température à laquelle on a mesuré le gaz est inférieure à 0° (ce qui arrive rarement), le facteur $1 + 0,003665 t$ doit être placé dans le numérateur.

On a construit des tables qui contiennent les valeurs de T ; pour $1000 \times (1 + 0,003665 t)$ et pour $760 \times (1 + 0,003665 t)$; ces tables facilitent les nombreux calculs qu'exige cette branche de l'analyse.

Nous sommes maintenant en mesure d'examiner les méthodes employées dans l'analyse des gaz. Quelques gaz peuvent être dosés directement ; ce sont ceux que l'on peut absorber à l'aide de réactifs, la diminution du volume indique la quantité présente de gaz. Quelques-uns sont déterminés indirectement, ce qui arrive, par exemple, en les faisant détoner avec d'autres

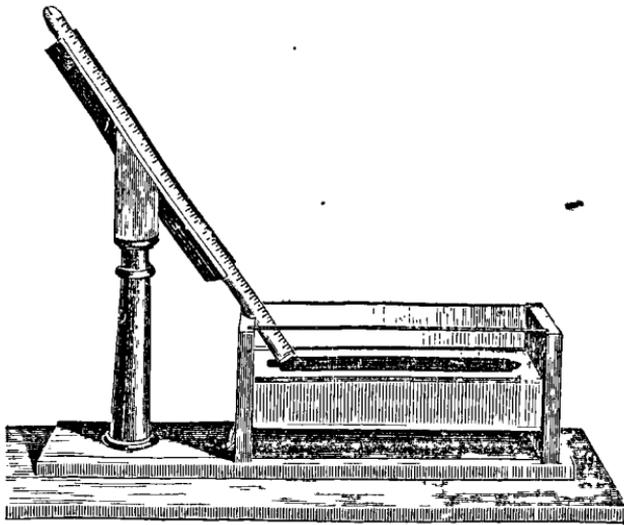


Fig. 71.

gaz et mesurant les quantités des produits. Quelques gaz sont estimés tantôt directement, tantôt indirectement, suivant les circonstances dans lesquelles ils se trouvent.

§ 88. GAZ DOSÉS DIRECTEMENT.

A. Gaz absorbés par le phosphate sodique cristallisé et l'hydrate potassique.

Acide chlorhydrique,
Acide bromhydrique,
Acide iodhydrique.

B. Gaz absorbés par l'hydrate potassique et non par le phosphate sodique cristallisé.

Anhydride carbonique,
Anhydride sulfureux,
Acide hydro-sulfurique.

C. Gaz qui ne sont absorbés ni par le phosphate sodique cristallisé ni par l'hydrate potassique.

Oxygène,
Bioxyde d'azote,
Oxyde de carbone,
Hydrocarbures de la composition Cⁿ H²ⁿ,
Hydrocarbures de la formule (Cⁿ H²ⁿ + 1)²,
Hydrocarbures de la formule Cⁿ H²ⁿ + 2.
 excepté le gaz des marais.

2. GAZ DOSÉS INDIRECTEMENT.

Hydrogène,
Oxyde de carbone,
Gaz des marais,
Méthyle,
Hydure d'éthyle,
Ethyle,
Hydure propylique,
Hydure butylique,
Azote.

DOSAGES DIRECTS.**Groupe A, contenant les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique,**

§ 89. Dans la méthode de BUNSEN les réactifs sont généralement employés à l'état solide, et sous la forme de boules. Pour obtenir des boules de phosphate sodique, on enroule l'extrémité d'un fil de platine, d'environ 1 pied de longueur, et on la fixe au centre d'un moule à balle de pistolet. Il est bon de recourber les branches de la poignée du moule, de telle façon que ces deux branches soient au contact quand le moule est fermé, et que l'on puisse les fixer l'une sur l'autre avec un fil de cuivre (fig. 72). Pratiquement on engage le fil de platine dans le trou par lequel on remplit le moule ; mais il est plus convenable de pratiquer une petite échancrure sur l'une des

faces du moule ouvert, et d'y passer le fil avant la fermeture du moule. En opérant de cette façon le fil n'est pas sur le trajet pendant le coulage, et il est plus tard plus facile de terminer la boule. On fond du phosphate sodique ordinaire dans un creuset de platine, et mieux encore dans un petit tube de verre large fermé à l'une de ses extrémités, muni d'un bec à l'autre extrémité et tenu par un fil de cuivre servant de poignée ; on

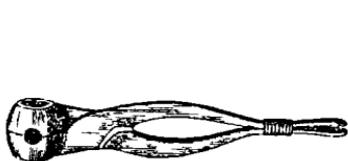


Fig. 72.

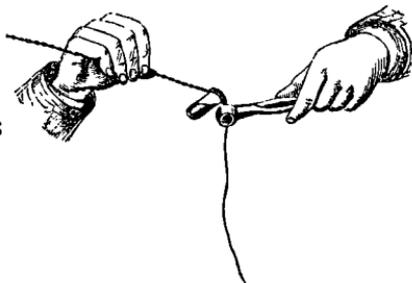


Fig. 73.

coule ce phosphate fondu dans le moule (fig. 73). Quand le refroidissement est complet, on chauffe doucement le moule sur la flamme du gaz, on l'ouvre et la boule se détache. Si l'on néglige de chauffer le moule avant de l'ouvrir, la boule est fréquemment brisée en raison de son adhérence au métal. Quelques chimistes conseillent de remplacer le phosphate sodique par le sulfate sodique ; on fait des balles de ce dernier sel en plongeant un fil de platine enroulé dans le sulfate sodique fondu dans son eau de cristallisation. On retire le fil, une petite quantité de sel reste adhérente. Quand la solidification est terminée, on plonge de nouveau la balle pendant un court instant pour la charger d'une plus grande quantité de matière, et l'on répète l'opération jusqu'à ce que la boule ait un volume suffisant. Cette boule doit être lisse pour prévenir toute introduction d'air dans l'eudiomètre. Quand les boules sont préparées au moule, on en détache le court cylindre qui se produit à l'orifice du trou de coulée.

Quand on dose ces gaz, il est de toute nécessité qu'ils soient secs. On obtient ce résultat en faisant passer dans l'eudiomètre une boule de chlorure de calcium fondu. Au bout d'une heure, on enlève la boule, on place le tube d'absorption dans la position verticale, ainsi que le thermomètre, etc., le tout bien disposé pour faciliter la lecture, et on laisse pendant une demi-

heure prendre la température de l'air. Quand la lecture est terminée, on enfonce dans la cuve une des boules de phosphate ou de sulfate sodique, on la roule entre les doigts sous le mercure pour déplacer tout l'air qu'elle aurait pu entraîner, puis on l'introduit dans le tube d'absorption, que l'on incline dans ce but et que l'on maintient d'une main, tandis que de l'autre main on fait pénétrer la balle dans le tube. Il faut avoir soin que tout le fil de platine soit recouvert de mercure tant que la boule reste dans le gaz, sans quoi l'on s'exposerait à faire pénétrer de l'air entre le mercure et le fil de platine (fig. 74).

Au bout d'une heure de repos, la boule est extraite du tube d'absorption. Cette extraction réclame quelques précautions, afin d'éviter toute sortie de gaz du tube. Il est préférable de tirer vivement la boule par un brusque mouvement imprimé au fil, le gaz se sépare de la boule pendant sa rapide descente jusque dans le mercure. A ce moment on l'extrait plus lentement du tube. Comme le phosphate et le sulfate sodiques contiennent de l'eau de cristallisation et qu'une quantité correspondante de cette eau est mise en liberté en même temps qu'il se forme une équivalente quantité de chlorure de sodium, il faut avoir soin que la boule ne soit pas trop petite, sans quoi de l'eau devenue libre viendrait souiller les parois de l'eudiomètre, surtout si le volume de gaz à absorber était considérable. Pour plus de précaution, on volatilise un peu de l'eau de cristallisation avant de couler la boule. Quand la boule a été extraite, on dessèche de nouveau le gaz avec du chlorure de calcium et on en mesure la quantité. Si le mélange à analyser contient deux gaz ou un plus grand nombre, on dissout la boule dans l'eau et on dose par les méthodes analytiques ordinaires le chlore, le brome et l'iode. Il faut s'assurer dans ce cas que le phosphate sodique dont on s'est servi était bien exempt de chlore.

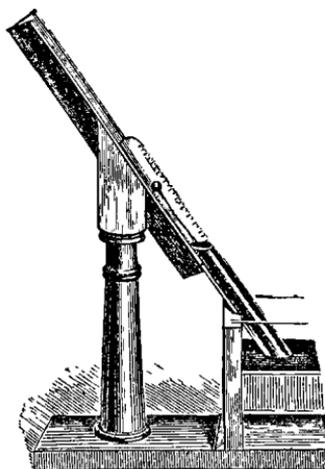


Fig. 74.

Groupe B. Gaz absorbés par l'hydrate potassique, mais non par le phosphate sodique.

Anhydride carbonique, hydrogène sulfuré, anhydride sulfureux.

§ 90. Si ces gaz existent isolés, on les dosera au moyen d'une boule de potasse caustique préparée comme la boule de phosphate sodique. La potasse caustique doit être suffisamment hydratée pour que les boules soient assez molles pour que, refroidies, au sortir du moule, elles soient rayées par l'ongle. Avant d'en faire usage, on l'humecte légèrement avec de l'eau, et si l'on a à absorber de grandes quantités de gaz, les boules doivent être enlevées au bout de quelques heures, lavées à l'eau et remises dans le tube d'absorption. Celle-ci peut exiger douze à vingt heures. Pour s'assurer que l'absorption est complète, on extrait la boule de potasse, on la lave, on l'introduit de nouveau, et on la laisse encore pendant une heure au contact du gaz. Si le volume du gaz ne diminue pas, l'opération est terminée.

Les analyses suivantes de mélange d'air et d'anhydride carbonique peuvent servir d'exemples pour rédiger les observations et appliquer les méthodes de calcul.

Analyse d'un mélange d'air et d'anhydride carbonique.

1. *Gaz saturé d'humidité.*

Hauteur du mercure dans la cuve.....	=	171.8 mm.
— — dans l'eudiomètre d'absorption.	=	89.8 —
Colonne de mercure dans le tube, à soustraire de la hauteur du baromètre.....	= b =	82.8 mm.
Hauteur du mercure dans l'eudiomètre.....	=	89.0 mm.
Correction pour erreur de ménisque.....	=	0.8 —
		89.8 mm.

Volume de la table correspondant à 89.8 mm.....	= V =	96.4
Température à laquelle la lecture a été faite.....	= t =	12°.2
Hauteur du baromètre au moment de l'observation..	= B =	765.25 mm.
Tension de la vapeur d'eau à 12°,2.....	= T =	10.6

$$V^1 = \frac{V \times B - b - T}{1000 \times [1 + 0.003665 t]} = \frac{96.4 \times (765.25 - 82.8 - 10.6)}{1000 \times [1 + (0.003665 \times 12.2)]} =$$

$$\frac{96.4 \times 671.85}{1000 \times 1.044713} = 61.994$$

$$\log. 96.4 = 1.98408$$

$$\log. 671.85 = 2.82727$$

$$4.81135$$

$$\log. (1000 \times 1.044713) = 3.01900$$

$$\frac{4.81135}{3.01900} = 1.79235 = \log. 61.994 = V^1$$

$$\text{Volume d'air et CO}^2 \text{ corrigé} = V^1 = 61.994.$$

Après l'absorption de l'anhydride carbonique par la boue d'hydrate potassique.

GAZ SECS.

Hauteur du mercure dans la cuve.....	=	172.0 mm.
— — dans l'eudiomètre d'absorption..	=	62.5 —
Colonne de mercure dans l'eudiomètre.....	= b =	<u>109.5 mm.</u>
Hauteur du mercure dans l'eudiomètre.....	=	62.5 mm.
Correction pour l'erreur du ménisque.....	=	0.8 —
		<u>63.3 mm.</u>
Volume de la table correspondant à 63.3 m.m.....	= V =	69.35
Température.....	= t =	10°,8
Baromètre.....	= B =	766.0 mm.

$$V^1 = \frac{V \times (B - b)}{1000 \times (1 + 0.003665 t)} = \frac{69.35 \times (766.0 - 109.5)}{1000 \times [1 + (0.003665 \times 10.8)]}$$

$$\frac{69.35 \times 656.5}{1000 \times 1.039582} = 43.795$$

$$\begin{array}{l} \log. 69.35 = 1.84105 \\ \log. 656.5 = 2.81723 \\ \hline 4.65828 \\ \log. (1000 \times 1.039582) = 3.01686 \\ \hline 1.64142 = \log. 43.795 = V^1 \end{array}$$

Volume de l'air corrigé =	43.795
Air + CO ² =	61.994
Air =	43.795
CO ² =	<u>18.199</u>

61.994 : 18.199 :: 100 : x = pourcentage de CO²

$$x = \frac{18.199 \times 100}{61.995} = 29.355$$

Pourcentage de CO² dans le mélange d'air et de gaz = 29.355.

GAZ HUMIDES.

Hauteur du mercure dans la cuve.....	=	174.0 mm.
— — dans l'eudiomètre.....	=	98.0 —
Colonne de mercure dans le tube.....	= b =	<u>76.0 mm.</u>
Hauteur du mercure dans l'eudiomètre.....	=	98.0 mm.
Correction pour l'erreur due au ménisque.....	=	0.8 —
		<u>98.8 mm.</u>
Volume de la table correspondant à 98.8 m.m.....	= V =	105.6
Température.....	= t =	12°,5
Baromètre.....	= B =	738.0 mm.
Tension de la vapeur d'eau à 12°,5.....	= T =	10.8 —
Volume d'air corrigé et anhydride CO ²	=	65.754

Après l'absorption de CO².

GAZ SECS.

Hauteur du mercure dans la cuve.....	=	173.0 mm.
— — dans l'eudiomètre d'absorption..	=	70.3 —
Colonne de mercure dans le tube.....	= b =	<u>102.7 mm.</u>
Hauteur du mercure dans l'eudiomètre.....	=	<u>70.3 mm.</u>

Correction pour l'erreur due au ménisque.....	=	0.8 mm
		<hr/> 71.1 mm.
Volume de la table correspondant à 71.1 mm.....	= V =	77.4
Température.....	= t =	14°,1
Baromètre.....	= B =	733.5 mm.
		Volume d'air corrigé = 46.425
		Air + CO ² = 65.754
		Air = 46.425
		<hr/> CO ² = 19.329
		<hr/> <hr/> 65,754 : 19.329 :: 100 : 29.396

Pourcentage de CO² dans le mélange d'air et de gaz $\overset{I}{29.355}$ $\overset{II}{29.396}$.

S'il y a de l'anhydride sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré en même temps que l'acide carbonique, on suivra l'un des deux modes suivants d'opérer. On absorbera l'anhydride sulfureux et l'hydrogène sulfuré par le peroxyde de manganèse et par l'oxyde ferrique, auxquels on donnera la forme de boules de la manière suivante. On met les oxydes en pâte avec de l'eau, on l'introduit dans un moule à balle (dont la face interne a été huilée) qui renferme l'extrémité enroulée d'un fil de platine; on laisse le moule sur un bain de sable jusqu'à ce que la balle soit sèche. L'oxyde peut être dans un état de porosité tel qu'il soit impropre au but qu'il doit remplir; les boules sont alors humectées pendant quelque temps d'une solution sirupeuse d'acide phosphorique, en évitant de les rendre trop molles, ce qui rendrait difficile leur introduction dans l'eudiomètre. Après avoir séparé l'hydrogène sulfuré ou l'anhydride sulfureux, on dessèche le gaz avec du chlorure de calcium. On dose alors l'anhydride au moyen d'une boule d'hydrate potassique.

La seconde méthode consiste à absorber les deux gaz au moyen d'une boule d'hydrate potassique contenant de l'eau, mais non humide extérieurement, puis à dissoudre la boule dans l'acide acétique dilué que l'on a préalablement fait bouillir et laissé refroidir à l'abri de l'air, puis à doser la quantité totale d'hydrogène sulfuré ou d'anhydride sulfureux avec la solution normale d'iode. Ce procédé trouve surtout son application quand on a à doser d'assez petites quantités d'hydrogène sulfuré.

Groupe C. Ce groupe renferme les gaz non absorbés par l'hydrate potassique ou le phosphate sodique, et comprend l'oxygène, l'oxyde d'azote, l'oxyde de carbone, les hydrocarbures des formules CⁿH²ⁿ (CⁿH²ⁿ + I)² et CⁿH²ⁿ + 2, à l'exception du gaz des marais.

On dose d'abord l'oxygène avec une boule de phosphore,

mais il est difficile de le débarrasser plus tard de l'acide phosphoreux qui se produit dans cette circonstance, et exerce une certaine tension qui nuit aux résultats; d'autre part, la présence de quelques gaz gêne l'absorption de l'oxygène par le phosphore; et s'il reste un peu d'hydrate potassique sur les parois du tube provenant de l'absorption précédente de l'anhydride carbonique, il y a les éléments de la formation de l'hydrogène phosphoré, qui viciera les résultats de l'analyse. Un réactif plus commode est une solution alcaline récente de pyrogallate potassique que l'on fait arriver dans le gaz dans une boule de papier mâché. On prépare les boules de papier mâché en faisant macérer dans l'eau du papier à filtrer, puis on le pousse autant que possible dans un moule à balle dans lequel on a déjà fait pénétrer un fil de platine. Pour maintenir le moule pendant le remplissage, on attache les poignées avec une ficelle ou un fil métallique, et quand il est suffisamment chargé, on le pose sur le bain de sable. Quand la masse est desséchée, on ouvre le moule, et l'on y trouve une volumineuse boule absorbante. L'absorption de l'oxygène par le pyrogallate alcalin n'est pas très rapide, et il peut être nécessaire de retirer la boule deux ou trois fois pendant l'opération et de la charger de nouvelle solution.

Le *bioxyde d'azote* ne peut pas être absorbé facilement dans un tube d'absorption ordinaire; on peut, il est vrai, le convertir en anhydride nitreux et en peroxyde nitrique par une addition d'un excès d'oxygène, on absorbe le composé oxygéné avec de l'hydrate potassique, et l'excès d'oxygène par le pyrogallate potassique. La diminution du volume fait connaître la quantité de bioxyde d'azote. Ce procédé est excellent quand le bioxyde d'azote est mélangé au gaz oléfiant et à l'hydrure d'éthyle, mais il est possible que d'autres hydrocarbures puissent réagir sur les composés nitreux.

L'*oxyde de carbone* peut être absorbé par deux réactifs. S'il y a de l'anhydride carbonique et de l'oxygène, on les absorbe par les moyens ordinaires, puis on introduit une balle de papier mâché imprégné d'une solution concentrée de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. On emploie subséquemment une balle de potasse caustique pour absorber l'acide chlorhydrique mis en liberté par les réactifs précédents, et l'on dessèche le gaz. On peut aussi absorber l'oxyde de carbone en introduisant une balle d'hydrate potassique, plaçant le tube

d'absorption dans un verre de Bohême contenant du mercure ; on chauffe le tout au bain d'eau à 100° pendant 60 heures. L'oxyde de carbone est alors complètement absorbé et transformé en formiate potassique.

Le gaz oléfiant et les autres hydrocarbures de la formule C^nH^{2n} sont absorbés par l'acide sulfurique de Nordhausen auquel on ajoute une certaine quantité d'anhydride sulfurique. On obtient un tel acide en chauffant un peu d'acide de Nordhausen dans une cornue reliée à un récipient contenant une petite quantité du même acide. Le liquide est introduit dans le gaz au moyen d'une boule de coke sèche. On obtient ces boules en remplissant le moule dans lequel on a placé le fil de platine ordinaire avec un mélange de poids égaux de coke finement pulvérisé et de charbon bitumineux. On chauffe alors le moule aussi rapidement que possible au rouge vif et on l'ouvre quand il est refroidi ; on obtient ainsi une balle poreuse dure, qui peut être utilisée pour divers réactifs. Il est quelquefois un peu difficile d'obtenir un bon mélange de charbon et de coke, mais une fois préparé, on en prépare rapidement et très aisément des balles. Le gaz oléfiant est absorbé en une heure par l'acide sulfurique, mais il peut être avantageux de les laisser en contact pendant à peu près deux heures. Si, au moment où l'on retire la balle, celle-ci fume encore fortement à l'air, on peut être certain que l'absorption est complète. Le gaz renferme alors des anhydrides sulfureux, sulfurique et peut-être aussi de l'anhydride carbonique ; on peut les enlever par une balle de peroxyde de manganèse suivie d'une balle d'hydrate potassique ; ou si les premiers gaz font défaut, on n'emploie que la potasse caustique. Les corps du groupe C^nH^{2n} ne peuvent être isolés directement, mais par la méthode indirecte d'analyse on peut déterminer leurs proportions relatives dans un mélange.

Les hydrocarbures (C^nH^{2n+1}) et (C^nH^{2n+2}) sont absorbables par l'alcool absolu ; on introduit un peu de ce liquide dans le tube d'absorption, on agite pendant un court espace de temps avec le gaz. On tient compte dans le calcul de la hauteur de la colonne d'alcool et de son poids sur la surface du mercure, ainsi que de la tension de sa vapeur. Cette méthode ne donne que des résultats approximatifs et ne peut être employée qu'en présence de gaz très peu solubles dans l'alcool.

Le temps nécessaire dans ces divers procédés d'absorption décrits est considérable ; on réussit parfois à l'abrégé en en-

tourant l'eudiomètre d'absorption d'un large tube, assez semblable au tube externe du condensateur de LIEBIG, et dans lequel on entretient un courant d'eau. A l'aide d'un thermomètre placé dans l'espace qui est entre les tubes, on apprécie la température du gaz, et l'on fait les lectures deux ou trois minutes après l'extraction du réactif. On n'a d'ailleurs plus l'obligation de maintenir une température constante dans la chambre. Quelques expériences faites pendant quelques années dans ces conditions m'ont donné des résultats satisfaisants.

DOSAGES INDIRECTS.

§ 91. Les gaz qui ne sont pas absorbables par les réactifs dans un eudiomètre sur le mercure sont dosés par des procédés indirects, en les faisant détoner avec d'autres gaz, notant soit les changements de volume soit les produits de la décomposition; ou tout au moins, et le cas est le plus fréquent, par une combinaison de ces deux méthodes. C'est ainsi que l'on dose l'oxygène en le faisant détoner avec un excès d'hydrogène et observant la contraction; et que l'hydrogène est dosé en le faisant détoner avec un excès d'oxygène et mesurant la diminution du volume; enfin que le gaz des marais est détoné avec l'oxygène, après quoi on apprécie la diminution du volume, et l'on en déduit la quantité d'anhydride carbonique qui s'est produite.

On opère comme il suit : — Le long eudiomètre muni de fils destinés à déterminer l'explosion est rempli de mercure (après que l'on a placé une goutte d'eau au sommet du tube à l'aide d'un fil de fer, ce qui a déjà été dit) et l'on introduit un peu du gaz à analyser provenant de l'eudiomètre d'absorption. On mesure ce gaz avec les précautions habituelles, et l'on fait passer un excès d'oxygène ou d'hydrogène (suivant le cas). Ces gaz peuvent être introduits dans l'eudiomètre directement de l'appareil qui a servi à les préparer; ou bien ils sont préalablement recueillis dans des tubes munis de bords semblables aux tubes d'absorption et tenus toujours prêts.

Pour préparer l'oxygène on se sert d'une boule soufflée à l'extrémité close d'un tube à combustion. Cette boule est à demi remplie de chlorate potassique en poudre sèche; on étire le col et on le recourbe pour en faire un tube de dégagement. On fond le chlorate, on fait dégager le gaz pendant quelque temps pour chasser tout l'air atmosphérique; puis on engage l'extrémité du tube de dégagement sous l'orifice de l'eudiomètre, et l'on y laisse passer la quantité nécessaire d'oxygène. Quand on

veut avoir de l'oxygène préparé à l'avance, on peut le recueillir directement du matras; on peut aussi obtenir ce gaz exempt d'air si l'on est pourvu des appareils nécessaires. Ceux-ci consistent à relier la boule au matras qui contient le chlorate potassique à une pompe à air à mercure de SPRENGEL, puis à chauffer le chlorate et à faire le vide dans l'appareil. On chauffe de nouveau le chlorate jusqu'à ce que l'oxygène commence à sortir à travers le mercure à l'extrémité de la pompe de SPRENGEL, à ce moment on cesse de chauffer, et le vide est rétabli.

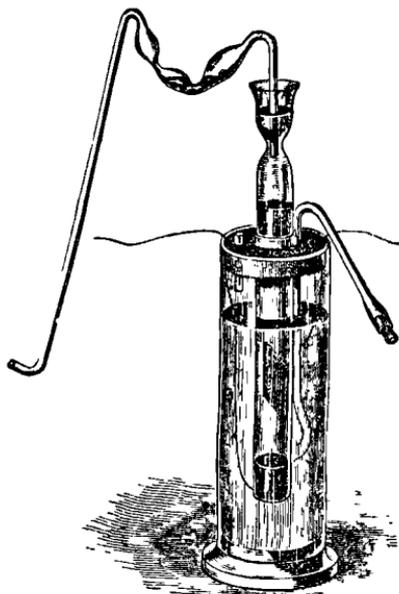


Fig. 75.

On chauffe encore le chlorate et l'on recueille l'oxygène au fond de l'appareil de SPRENGEL. Naturellement les précautions usuelles pour obtenir un joint hermétique entre le matras et l'appareil SPRENGEL doivent avoir été prises, telle par exemple celle d'envelopper le tube de caoutchouc qui établit cette jonction avec un tube rempli de mercure.

L'hydrogène nécessaire à ces expériences doit être obtenu par électrolyse, puisque cet hydrogène est le seul qui ne soit pas chargé d'impuretés qui vicieraient l'analyse. L'appareil employé par BUNSEN dans ce but (fig. 75) consiste en un tube de verre fermé à son extrémité inférieure, muni à l'autre extrémité d'un entonnoir, dans lequel on a fixé un tube de dégagement, l'entonnoir servant de joint d'eau. Un fil de platine est scellé dans la partie inférieure du tube, et près de l'extrémité supérieure un autre fil attaché à une feuille de platine est fondu dans le verre. On met dans le tube un peu d'amalgame de zinc, de façon à couvrir le fil de platine d'en bas, et l'on remplit l'appareil presque jusqu'au col avec de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique. On fixe les fils de platine à une batterie de deux ou trois éléments, le fil supérieur servant d'électrode négative; il se dégage de l'hydrogène pur de la feuille de platine,

et, quand tout l'air a été chassé, on reçoit le gaz dans l'eudiomètre, ou bien, si on le préfère, on le recueille dans des tubes pour s'en servir plus tard. Malheureusement avec cette disposition de l'appareil l'amalgame de zinc se recouvre bientôt d'une solution saturée de sulfate de zinc, qui tend à arrêter l'électrolyse. Pour se débarrasser de cette couche de sulfate de zinc, BUNSEN fond un tube dans l'appareil à la surface de l'amalgame ; ce tube est courbé dans sa partie supérieure parallèlement au plus grand tube et courbé inférieurement juste au-dessous du niveau de l'entonnoir. L'extrémité de ce tube est fermée par un bouchon de caoutchouc. En enlevant le bouchon et versant de l'acide frais dans l'entonnoir, on déplace le liquide saturé.

On peut aisément construire un appareil d'autre forme pour la préparation électrolytique de l'hydrogène. Un flacon à large ouverture de la capacité de 180 grammes est muni d'un bon bouchon de liège et mieux encore d'un bouchon de caoutchouc (fig. 76). Quatre tubes tra-

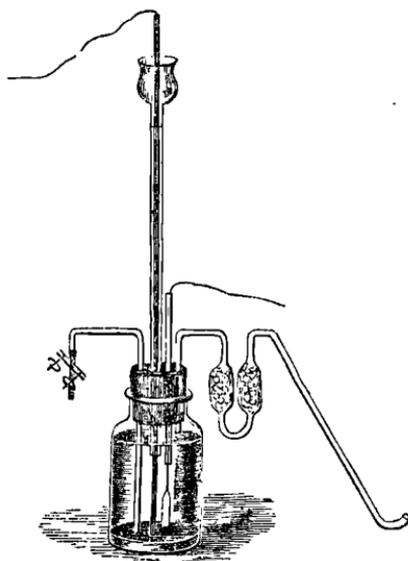


Fig. 76.

versent ce bouchon. Le premier est un tube de dégagement qui porte un tube en U rempli de fragments de verre imbibés d'acide sulfurique et destiné à conduire l'hydrogène à la cuve à mercure. Le second tube, de 5 centimètres environ de longueur, est rempli de mercure, il a été fondu dans sa partie inférieure pour engager un fil de platine fixé à une lame de platine, ou bien un fil simplement aplati. Le troisième tube arrive presque au fond du flacon ; la portion qui est au-dessus du bouchon est deux fois recourbée à angle droit et taillée de telle façon que son extrémité ouverte porte un petit levier un peu plus haut que le bord du flacon ; un tube de caoutchouc terminé par un robinet par compression est adapté à l'extrémité du tube. Le quatrième tube est un tube à combustion, de 30 centimètres de longueur environ, que l'on termine

avantageusement en entonnoir à son extrémité supérieure. Ce tube pénètre jusqu'au tiers environ dans le flacon, il renferme un tube de verre plus étroit qui porte, fixée à son extrémité inférieure par un caoutchouc, une tige de zinc amalgamé. Ce tube est rempli de mercure pour que l'opérateur puisse aisément mettre le zinc en rapport avec la batterie; on met un peu d'amalgame de zinc au fond du flacon; on verse l'acide sulfurique dilué par le large tube jusqu'à ce que le flacon soit à peu près rempli de liquide. Pour faire usage de cet appareil, on engage le tube de dégagement sous le mercure, le fil positif de la batterie est placé dans le mercure dans le tube auquel le zinc est fixé, et le fil négatif est par l'intermédiaire du mercure relié à la feuille de platine. Le courant, au lieu de passer entre l'amalgame du fond du flacon et la feuille de platine, comme dans l'appareil de BUNSEN, passe de la tige de zinc amalgamé sur le platine, par conséquent le courant continue à passer jusqu'à ce qu'à peu près tout le liquide du flacon soit saturé de sulfate de zinc. Tant que l'hydrogène se dégage, une colonne d'acides s'élève dans l'entonnoir jusqu'à ce que la pression devienne suffisante pour forcer le gaz à passer à travers le mercure dans lequel le tube de dégagement est plongé. Il faut avoir soin que la quantité d'acide dans le flacon soit suffisante pour prévenir tout dégagement de gaz par le tube à entonnoir, et aussi de ne pas enfoncer trop profondément le tube de dégagement dans le mercure, ce qui entraînerait le reflux du liquide acide. Quand l'acide a épuisé son action, on ouvre le robinet de compression à l'extrémité du tube courbé et l'on verse de l'acide neuf dans l'entonnoir; la solution plus dense de sulfate de zinc est remplacée peu à peu par le liquide plus léger et l'appareil est prêt à fonctionner de nouveau.

Un appareil très commode pour transporter l'oxygène et l'hydrogène dans l'eudiomètre est la pipette à gaz figurée et décrite (fig. 48).

Dans tous les cas il faut ajouter un excès d'oxygène ou d'hydrogène avant la détonation, et il est bon de mesurer approximativement la quantité de gaz que l'on ajoute sans faire tous les calculs. On y parvient en calibrant approximativement l'eudiomètre de la façon suivante: — On remplit le tube de mercure, on y fait pénétrer un petit volume d'air à l'aide d'un petit tube et l'on note la dépression du mercure; on y fait passer un second volume d'air qui détermine une nouvelle dépression, mais

moindre que la précédente, en raison de la plus courte colonne de mercure dans le tube. On continue jusqu'à ce que l'eudiomètre soit rempli, et au moyen d'une table construite pour ces observations, et sans tenir compte des variations du thermomètre et du baromètre, l'opérateur introduit dans l'eudiomètre la quantité de gaz dont il a besoin. Il peut être avantageux d'effectuer cette calibration quand l'eudiomètre est incliné sur son support, comme aussi quand il est vertical, afin que le gaz puisse y être introduit dans l'une et dans l'autre position. On obtient ainsi une table semblable à la suivante :

Divisions.

Mesures.	Tube incliné.	Tube vertical.
1	27	45
2	45	69
3	61	87
4	75	102
5	88	116
6	100	128
7	109	138
Etc.	Etc.	Etc.

Quand on fait détoner les hydrocarbures avec l'oxygène, il est bon d'opérer avec un grand excès de ce dernier gaz afin de modérer la violence de l'explosion. On atteint le même but en diluant les gaz avec de l'air atmosphérique, mais il est bien établi que l'oxygène rend le même service. Si le gaz renferme de l'azote, il y a nécessité de faire détoner finalement les gaz restant avec de l'hydrogène, et si l'on ne s'est servi que d'oxygène pour la dilution des gaz, on ajoute une très grande quantité d'hydrogène, ce qui accroît le volume des gaz de l'eudiomètre d'une façon incommode. Si l'on s'est servi d'air atmosphérique, on n'a pas à éprouver cet inconvénient. L'oxygène introduit, on remet l'eudiomètre dans la position verticale, on le laisse en repos pendant une heure, et on lit le volume du gaz.

La fixation de la quantité d'oxygène qu'il faut ajouter à un gaz combustible pour empêcher la trop grande violence des explosions, sans nuire à leur complète combustion, a été l'objet d'expérimentations. Quand les gaz avant l'explosion sont sous une pression à peu près égale à la moitié de celle de l'atmosphère, on emploie les proportions suivantes de gaz :

	Volume du gaz combustible.	Volume de l'oxygène.
Hydrogène	1	1.5
Oxyde de carbone.....	1	1.5

Gaz des marais.....	1	5
Gaz contenant deux atomes de carbone dans leur molécule, comme le méthyle C^2H^6	1	10
Gaz contenant trois atomes de carbone dans leur molécule, comme l'hydrure propylique C^3H^8 ..	1	18
Gaz contenant quatre atomes de carbone dans une molécule, comme l'éthyle C^4H^{10}	1	25

Dans les cas de mélanges de deux ou d'un plus grand nombre de gaz combustibles, on introduit des quantités proportionnées d'oxygène.



Fig. 77.

Au moment de l'explosion, il est nécessaire que l'eudiomètre soit exactement fermé pour empêcher toute perte de gaz par une subite dilatation. Dans ce but, on soude une plaque de caoutchouc de 3 ou 4 centimètres de largeur sur un liège, à l'aide de la glu marine ou de quelque substance analogue, et l'on taille la surface inférieure du bouchon de façon qu'elle s'applique solidement sur le fond de la cuve à mercure (fig. 77). Il est encore préférable de fixer solidement le caoutchouc dans la cuve. Comme le mercure ne peut adhérer au caoutchouc, il y a quelque danger que l'air pénètre dans l'eudiomètre après l'explosion ; on évite ce danger en frottant la plaque avec une solution de sublimé corrosif avant de l'introduire dans le mercure, ce qui permet au métal de mouiller le caoutchouc et chasse l'air de sa surface. Quand le caoutchouc n'est pas fixé dans la cuve, il faut renouveler le traitement du caoutchouc par la solution de sublimé corrosif avant chaque expérience, ce qui salit la surface du mercure à un degré incommode. Le coussin est aussitôt enfoncé au fond de la cuve, l'eudiomètre est placé sur lui et solidement fixé (fig. 78). Si la fixation a lieu à la main, le tube doit être tenu par la partie qui renferme le mercure, parce que si l'eudiomètre vient à se briser (ce qui n'arrive qu'autant que l'on a négligé quelque précaution), cet accident arrive invariablement juste au niveau du mercure dans le tube, et de graves accidents sont évités si la main est précisément à ce point. La cause de la fracture à ce point est la suivante : — Bien que le gaz soit à une pression inférieure à celle de l'atmosphère avant l'explosion, il arrive qu'au moment du passage de l'étincelle, l'expansion du gaz dans la partie supérieure du tube condense la couche placée au-dessous ; en faisant explosion cette couche de gaz accroit la densité du gaz de la partie inférieure du tube, et au moment où l'inflammation atteint la por-

tion inférieure du gaz, il peut se trouver soumis à une pression de beaucoup supérieure à celle de l'atmosphère. On peut aussi admettre que l'explosion soit si instantanée que cette explication soit simplement théorique, bien que pour faire détoner une longue colonne de gaz, le temps nécessaire à la complète combustion soit tout à fait perceptible, et dans ce cas l'éclair est plus brillant à la surface du mercure. Quelques expérimentateurs préfèrent fixer l'eudiomètre à l'aide d'un bras dans la position verticale, ce bras étant évidé sur son côté inférieur et la cavité protégée par un liège.

Si le mélange contient une grande quantité de gaz incombustible, l'inflammabilité du mélange peut être d'autant plus diminuée que l'explosion peut ne pas s'étendre à toute la masse, ou, ce qui est pis, la combustion n'est que partielle. Pour y remédier, on introduit dans l'eudiomètre un mélange explosif d'hydrogène et d'oxygène, obtenu par l'électrolyse de l'eau. L'appareil usité pour cet objet par BUNSEN est représenté par la figure 79. Le tube dans lequel l'électrolyse a lieu est entouré par un cylindre contenant de l'alcool, pour éviter l'échauffement du liquide. On obtient un appareil convenable pour la préparation de ce gaz en soufflant une boule d'environ quatre centimètres de diamètre à l'extrémité

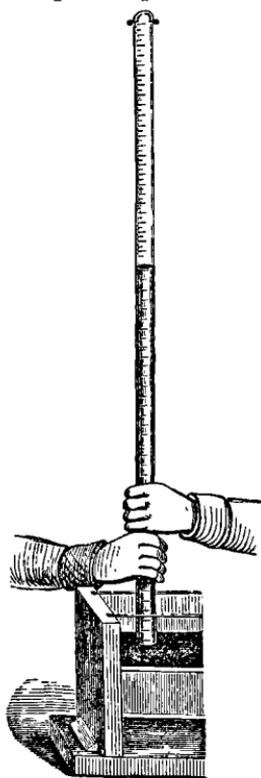


Fig. 78.

d'un tube étroit; on scelle deux fils de platine aplatis dans les parois opposées de la boule, et l'on courbe le tube comme un tube de dégagement. De l'acide sulfurique dilué contenant environ une partie d'acide pour 20 parties d'eau est versé dans la boule avant que l'on courbe le tube, à l'aide d'un entonnoir adapté à une tige longue et fine, ou bien, après la courbure du tube, en chauffant l'appareil et plongeant le tube dans l'acide. Il faut avoir soin que l'acide soit dilué, et que la batterie ne soit pas trop forte pour éviter la production de l'ozone, qui attaquerait le mercure, exposerait à salir les

parois de l'eudiomètre et donnerait un gaz trop riche d'hydrogène.

L'étincelle nécessaire à déterminer l'explosion peut être obtenue de diverses manières. On peut se servir d'une machine électrique ordinaire, ou d'un électrophore, mais ces instruments peuvent être mis hors de service par l'humidité. BUNSEN emploie un tube de porcelaine qui est frotté avec un frottoir

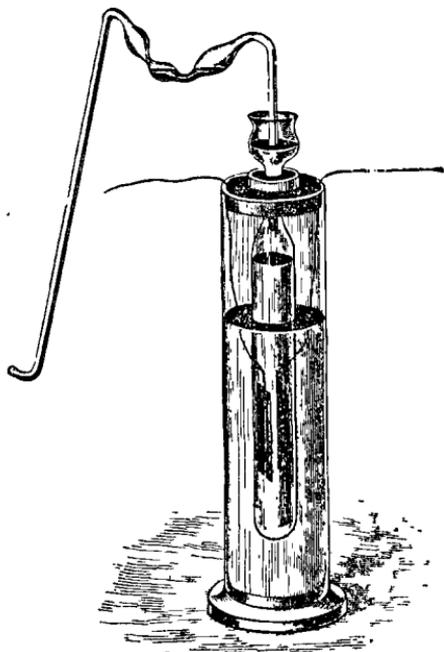


Fig. 79.

de soie, enduit d'amalgame électrique; à l'aide de ce tube on charge une petite bouteille de Leyde. Un appareil encore plus simple est une bobine d'induction capable de produire une étincelle d'un demi-pouce de longueur.

Après l'explosion, on soulève un peu l'eudiomètre au-dessus de la plaque de caoutchouc pour laisser rentrer du mercure. Quand le mercure ne pénètre plus, on sépare le tube du plateau de caoutchouc, on le pose verticalement, et on le laisse dans cette position pendant une heure

avant d'effectuer la lecture. Après avoir mesuré la contraction il est généralement nécessaire d'absorber l'anhydride carbonique résultant de la combustion par une balle de potasse, en opérant comme il a été dit plus haut. Dans quelques cas rares la quantité d'eau produite dans l'explosion avec l'oxygène doit être mesurée. Cela fait, l'eudiomètre, le mercure, le gaz original et l'oxygène doivent être soigneusement desséchés. L'explosion terminée, on porte l'eudiomètre dans un vase de verre de forme circulaire contenant du mercure; on le fixe à un support de fer, qui soutient tout l'appareil dans un tube de verre placé au-dessus d'une chaudière de fer de laquelle se dégage un rapide courant de vapeur; on fait passer la

vapeur dans le tube de verre pour élever la température du tube et celle de l'eudiomètre uniformément à 100° C. Des mesures prises à cette température on déduit la quantité d'eau produite. S'il y a trois gaz combustibles, les données nécessaires aux calculs sont : le volume primitif du gaz, la contraction après l'explosion, et la quantité d'anhydride carbonique produite. Quand le gaz primitif contient de l'azote, le résidu, après la détonation avec un excès d'oxygène, consiste en un mélange d'oxygène et d'azote. Si on ajoute à ce résidu un excès d'hydrogène et que l'on fasse détoner ce mélange, la contraction ainsi produite $\times 3$ indique la quantité d'oxygène dans le gaz résidu, et l'on obtient l'azote par différence.

Il faut remarquer qu'en soustrayant la quantité d'oxygène qui reste, et que l'on a dosée par détonation avec l'hydrogène, de celle qui avait été ajoutée dans le principe au gaz combustible, on obtient le volume de l'oxygène consommé par l'explosion. Quelques chimistes préfèrent se servir de ce nombre au lieu de celui que donne la contraction pour les données du calcul.

Nous allons nous occuper du mode de calcul à employer pour obtenir la composition en centièmes d'un gaz à l'aide des nombres obtenus par les observations expérimentales.

Le tableau suivant montre les relations qui existent entre le volume des gaz combustibles les plus importants et les produits de l'explosion.

NOMS DES GAZ.	VOLUME DE GAZ COMBUSTIBLE.	VOLUME D'OXYGÈNE CONSOMMÉ.	CONTRACTION APRÈS L'EXPLOSION.	VOLUME D'ANHYDRIDE CARBONIQUE PRODUIT.
Hydrogène H.....	1	0.5	1.5	0
Oxyde de carbone CO.....	1	0.5	0.5	1
Hydruure de méthyle CH ³ H.....	1	2	2	1
Acétylène C ² H ²	1	2.5	1.5	2
Gaz oléfiant C ³ H ⁴	1	3	2	2
Méthyle CH ³ , CH ³	1	3.5	2.5	2
Hydruure d'éthyle C ² H ⁵ H.....	1	3.5	2.5	2
Propylène C ³ H ⁶	1	4.5	2.5	3
Hydruure propylique C ³ H ⁷ H.....	1	5	3	3
Butylène C ⁴ H ⁸	1	6	3	4
Éthyle C ² H ⁵ , C ³ H ⁵	1	6.5	3.5	4
Hydruure butylique C ⁴ H ⁹ H.....	1	6.5	3.5	4

Pour servir d'exemple, faisons un mélange d'hydrogène,

d'oxyde de carbone et de gaz des marais, lesquels gaz nous désignerons par x , y et z . Le volume primitif du gaz sera représenté par A, la contraction par C, et la quantité d'anhydride carbonique par D. Tout naturellement

$$A = x + y + z$$

C est composé comme il suit : — Quand on fait détoner un mélange d'hydrogène et d'oxygène, le gaz disparaît entièrement. Un volume d'hydrogène se combinant avec un demi-volume d'oxygène, la contraction peut être $1\frac{1}{2}$ fois la quantité de l'hydrogène présent, ou $1\frac{1}{2}x$. Dans le cas de l'oxyde de carbone, un volume de ce gaz, en s'unissant à la moitié de son volume d'oxygène, produit un volume d'anhydride carbonique, si bien que la contraction due à l'oxyde de carbone peut être égale à la moitié de son volume, ou $\frac{1}{2}y$. Enfin un volume de gaz des marais se combinant à deux volumes d'oxygène produit un volume d'anhydride carbonique, la contraction dans ce cas s'élève donc à deux volumes ou $2z$. Nous avons donc

$$C = 1\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z.$$

Puis en brûlant, l'oxyde de carbone produit son propre volume d'anhydride carbonique; la quantité produite par la quantité présente dans le mélange peut être y . Le gaz des marais donne aussi naissance à son propre volume d'anhydride carbonique, au point que la quantité correspondante au gaz des marais dans le mélange peut être z . En conséquence

$$D = y + z$$

Maintenant nous allons calculer les valeurs de x , y et z d'après les nombres fournis par l'expérience A, C et D, ce qui se fera à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{array}{rcl} A = x + y + z & C = 1\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z & D = y + z \\ \text{Pour avoir } x & & \begin{array}{r} x + y + z = A \\ \underline{y + z = D,} \\ x = A - D, \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Pour } y \text{ nous avons} & 4y + 4z = 4D & \\ & 3x + y + 4z = 2C & \\ \hline & - 3x + 3y & = 4D - 2C, \\ & 3x & = 3A - 3D, \\ \hline & 3y & = 3A - 2C + D, \quad \text{ou} \\ & y & = 3A - 2C + D \\ \hline & & \underline{\quad\quad\quad 3} \end{array}$$

La valeur de z est ainsi obtenue :

$$\begin{aligned} D &= y + z \therefore \\ z &= D - y = \\ D &= \frac{3A - 2C + D}{3}, \text{ ou} \\ z &= \frac{2C - 3A + 2D}{3} \end{aligned}$$

En remplaçant les lettres A, C et D par les nombres fournis par l'expérience, les quantités de ces trois constituants dans le volume A peuvent être aisément calculées par les formules :

$$\begin{aligned} x &= A - D = \text{hydrogène,} \\ y &= \frac{3A - 2C + D}{3} = \text{oxyde de carbone,} \\ z &= \frac{2C - 3A + 2D}{3} = \text{gaz des marais.} \end{aligned}$$

La composition en centièmes est obtenue par ces simples proportions :

$$\begin{aligned} A : x &:: 100 : \text{pourcentage d'hydrogène,} \\ A : y &:: 100 : \text{pourcentage d'oxyde de carbone,} \\ A : z &:: 100 : \text{pourcentage du gaz des marais.} \end{aligned}$$

Si le gaz contenait de l'azote, on doit l'obtenir en faisant détoner le gaz, après avoir enlevé l'anhydride carbonique, avec un excès d'hydrogène. La contraction observée, divisée par 3, donne le volume de l'oxygène du résidu, et celui-ci, déduit du résidu, indique la quantité d'azote. Si A représente de nouveau le gaz primitif, et n la quantité d'azote qu'il renferme, l'expression $A - n$ sera substituée à A dans les équations précédentes.

On peut aussi développer la formule pour arriver au même but en observant le volume d'oxygène consommé au lieu de la contraction. Si B représente la quantité d'oxygène, nous avons

$$B = \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z,$$

les valeurs de A et de B restant comme précédemment,

$$x = A - D.$$

z est ainsi trouvé :

$$\begin{aligned} x + y + 4z &= 2B, \\ \frac{x + y + z}{3} &= A, \\ 3z &= 2B - A, \text{ ou} \\ z &= \frac{2B - A}{3} \end{aligned}$$

Pour y :

$$\begin{aligned} D &= y + z \\ y &= D - z = \\ & D - \frac{2B - A}{3}, \text{ ou} \\ y &= \frac{3D - 2B + A}{3} \end{aligned}$$

En conséquence nous avons :

$$\begin{aligned} x &= A - D \\ y &= \frac{3D - 2B + A}{3} \\ z &= \frac{2B - A}{3} \end{aligned}$$

Après avoir indiqué la manière de calculer la formule, il est bon de donner quelques exemples de la formule employée dans quelques-uns des cas qui se présentent le plus fréquemment dans l'analyse des gaz. Dans tous les cas,

A = le mélange primitif,

C = la contraction,

D = l'anhydride carbonique produit.

1. *Hydrogène et azote.*

$$H = x; Az = y.$$

On ajoute un excès d'oxygène, la contraction est observée après la détonation :

$$\begin{aligned} x &= \frac{2C}{3} \\ y &= \frac{3A - 2C}{3}, \text{ ou } A - x. \end{aligned}$$

2. *Oxyde de carbone et azote.*

$$CO = x; Az = y.$$

On fait détoner avec un excès d'oxygène et l'on dose la quantité d'acide carbonique :

$$\begin{aligned} x &= D, \\ y &= A - D. \end{aligned}$$

3. *Hydrogène, oxyde de carbone et azote.*

$$H = x; CO = y; Az = z.$$

Dans ce cas la contraction et la quantité d'anhydride carbonique sont mesurées :

$$x = \frac{2C - D}{3},$$

$$y = D$$

$$z = \frac{3A - 2C - 2D}{3}.$$

4. *Hydrogène, gaz des marais et azote.*

$$H = x; CH^4 = y; Az = z.$$

$$x = \frac{2C - 4D}{3},$$

$$y = D$$

$$z = \frac{3A - 2C + D}{3}.$$

5. *Oxyde de carbone, gaz des marais et azote.*

$$CO = x; CH^4 = y; Az = z$$

$$x = \frac{4D - 2C}{3},$$

$$y = \frac{2C - D}{3},$$

$$z = A - D.$$

6. *Hydrogène, méthyle (ou hydrure d'éthyle) et azote.*

$$H = x; C^2H^6 = y; Az = z.$$

$$x = \frac{4C - 5D}{6},$$

$$y = \frac{D}{2},$$

$$z = \frac{3A - 2C + D}{3}.$$

7. *Oxyde de carbone, méthyle (ou hydrure d'éthyle) et azote.*

$$CO = x; C^2H^6 = y; Az = z.$$

$$x = \frac{5D - 4C}{3},$$

$$y = \frac{2C - D}{3},$$

$$z = \frac{3A - 4D + 2C}{3}.$$

8. *Hydrogène, oxyde de carbone, et gaz des marais.*

$$H = x; CO = y; CH^4 = z.$$

$$x = A - D$$

$$y = \frac{3A - 2C + D}{3}$$

$$z = \frac{2C - 3A + 2D}{3}$$

9. *Hydrogène, oxyde de carbone, hydrure d'éthyle (ou méthyle).*

$$H = x; CO = y; C^2H^6 = z.$$

$$x = \frac{3A + 2C - 4D}{6},$$

$$y = \frac{3A - 2C + D}{3},$$

$$z = \frac{2C - 3A + 2D}{6}.$$

10. *Oxyde de carbone, gaz des marais, hydrure d'éthyle (ou méthyle).*

$$CO = x; CH^4 = y; C^2H^6 = z.$$

$$x = \frac{3A - 2C + D}{3},$$

$$y = \frac{3A + 2C - 4D}{3},$$

$$z = D - A.$$

11. *Hydrogène, gaz des marais, et acétylène.*

$$H = x; CH^4 = y; C^2H^2 = z.$$

$$x = \frac{5A - 2C - D}{2}$$

$$y = 2C - 3A.$$

$$z = \frac{D - 2C + 3A}{2}$$

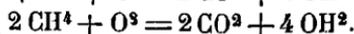
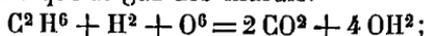
12. *Hydrogène, gaz des marais et hydrure d'éthyle (ou méthyle).*

$$H = x; CH^4 = y; C^2H^6 = z.$$

Ce mélange ne peut pas être analysé par dosage indirect, parce qu'un mélange de deux volumes d'hydrogène et de deux volumes d'hydrure d'éthyle (ou méthyle) a la même composition que quatre volumes de gaz des marais,



et donne par conséquent par combustion avec l'oxygène les mêmes produits que le gaz des marais.



Dans ce cas il devient nécessaire de doser directement l'hydrure d'éthyle (ou méthyle) dans une portion séparée du gaz, par absorption par l'alcool, puis de faire détoner une autre portion du gaz avec l'oxygène, et de mesurer la quantité produite d'anhydride carbonique. Si la quantité absorbée par l'alcool = E, alors

$$\begin{aligned}x &= A - D + E, \\y &= D - 2E, \\z &= E.\end{aligned}$$

13. *Hydrogène, oxyde de carbone, hydrure propylique.*

$$\begin{aligned}H &= x; \text{CO} = y; \text{C}^3\text{H}^8 = z. \\x &= \frac{3A + 4C - 5D}{9}, \\y &= \frac{3A - 2C + D}{3}, \\z &= \frac{2C - 3A + 2D}{9}.\end{aligned}$$

14. *Oxyde de carbone, gaz des marais, hydrure propylique.*

$$\begin{aligned}\text{CO} &= x; \text{CH}^4 = y; \text{C}^3\text{H}^8 = z. \\x &= \frac{3A - 2C + D}{3}, \\y &= \frac{3A + 4C - 5D}{6}, \\z &= \frac{D - A}{2}.\end{aligned}$$

15. *Oxyde de carbone, hydrure d'éthyle (ou méthyle) et hydrure de propyle.*

$$\begin{aligned}\text{CO} &= x; \text{C}^2\text{H}^6 = y; \text{C}^3\text{H}^8 = z. \\x &= \frac{3A - 2C + D}{3}, \\y &= \frac{3A + 4C - 5D}{3}, \\z &= \frac{4D - 3A - 2C}{3}.\end{aligned}$$

16. *Gaz des marais, hydrure d'éthyle ou de méthyle et hydrure de propyle.*

$$\text{CH}^4 = x; \text{C}^2\text{H}^6 = y; \text{C}^3\text{H}^8 = z.$$

Comme un mélange de deux volumes de gaz des marais et de

deux volumes d'hydrure propylique a la même composition que quatre volumes d'hydrure éthylique (ou méthyle),



le volume absorbé par l'alcool, qui consiste en hydrure d'éthyle (ou méthyle) et en hydrure de propyle, doit être déterminé; on fait détoner une autre partie du gaz et l'on mesure la contraction. Si E représente le volume absorbé,

$$\begin{aligned} x &= A - E, \\ y &= 4 A - 2 C + 2 E, \\ z &= 2 C - 4 A - E. \end{aligned}$$

17. *Hydrogène, oxyde de carbone, éthyle (ou hydrure butylique).*

$$\text{H} = x; \text{CO} = y; \text{C}^4 \text{H}^{10} = z.$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{A + 2 C - D}{4}, \\ y &= \frac{3 A - 2 C + D}{3}, \\ z &= \frac{2 C + 2 D - 3 A}{12}. \end{aligned}$$

18. *Azote, hydrogène, oxyde de carbone, hydrure d'éthyle (ou méthyle), hydrure de butyle (ou éthyle).*

$$\text{Az} = n; \text{H} = w; \text{CO} = x; \text{C}^2 \text{H}^6 = y; \text{C}^4 \text{H}^{10} = z.$$

Dans une portion du gaz l'hydrure d'éthyle (ou méthyle) et l'hydrure de butyle (ou éthyle) sont absorbés par l'alcool; la quantité absorbée = E.

Une seconde partie du gaz primitif est détonée avec de l'oxygène, la quantité de la contraction et de l'anhydride carbonique est mesurée.

Le résidu consiste alors en azote et excès d'oxygène; on l'additionne d'un excès d'hydrogène, on fait détoner, et l'on mesure la contraction. On obtient ainsi la quantité d'azote :

G = l'excès d'oxygène et d'azote.

v = l'excès d'oxygène,

n = l'azote,

C' = la contraction après l'explosion par l'hydrogène.

Alors on a

$$\begin{aligned} G &= v + n, \\ C' &= 3v, \\ 3v &= C' \\ v &= \frac{C'}{3}. \end{aligned}$$

$$n = G - v =$$

$$G - \frac{C'}{3} =$$

$$\frac{3G - C'}{3}.$$

A l'aide de ces données on déduit la composition du mélange :

$$w = \frac{2C - D - 3E}{3},$$

$$x = \frac{3A - 2C + D - 3n}{3},$$

$$y = \frac{3A - 2C - 2D + 12E - 3n}{6},$$

$$z = \frac{2C - 3A + 2D - 6E + 3n}{6}$$

MODIFICATIONS ET PERFECTIONNEMENTS APPORTÉS AUX PROCÉDÉS PRÉCÉDENTS.

§ 92. Dans les méthodes d'analyses que nous venons d'examiner les calculs sont parfois un peu longs, ainsi que le montre l'exemple d'analyse d'un mélange d'air et d'acide carbonique de la page 498. En dehors de cette considération, les opérations doivent être exécutées dans une chambre à une température constante, et il faut laisser écouler un temps considérable entre la manipulation et la lecture pour que l'eudiomètre puisse prendre la température de l'air environnant; et enfin, l'absorption des gaz par les réactifs solides est lente. Ces désavantages sont à un grand degré contrebalancés par la simplicité de l'appareil et de la manipulation.

De temps en temps des chimistes ont proposé des méthodes à l'aide desquelles les opérations sont beaucoup hâtées et facilitées et les calculs abrégés. Il est utile de citer quelques-uns de ces procédés, lesquels, il est vrai, nécessitent des appareils spéciaux.

WILLIAMSON et RUSSELL ont décrit (*Proceedings of the Royal Society*, IX, p. 218) un appareil à l'aide duquel les gaz sont mesurés sous l'eudiomètre sous une pression constante; la correction de la température est éliminée en faisant varier la colonne de mercure dans le tube de façon à compenser par le changement apporté au volume observé dans un tube conte-

nant un volume type d'air humide. Dans ce cas on se sert de réactifs solides dans les eudiomètres.

En 1864 (*J. C. S.*, XVII, p. 238) ils ont publié des additions à cette méthode, dans laquelle les absorptions se pratiquent dans un vase-laboratoire particulier, ce qui permet d'employer les réactifs en pâte et de les étendre sur une large surface.

En 1868 RUSSELL a perfectionné cet appareil, ce qui permet de se servir dans les eudiomètres de réactifs liquides et d'exécuter rapidement l'analyse. Cette dernière forme d'instruments a été décrite *J. C. S.*, XXI, p. 128.

On se sert d'une cuve en gutta-percha munie d'un réservoir profond dans lequel on peut enfoncer l'eudiomètre suivant le besoin; sur le mercure on place un large cylindre de verre ouvert à ses deux extrémités et rempli d'eau. L'eudiomètre qui renferme le gaz à examiner est tenu en suspension dans le cylindre d'eau au moyen d'une tige d'acier qui traverse un socle fixé à un support solidement fixé à la table. De la même façon un tube contenant de l'air humide est placé à côté de l'eudiomètre. La pince qui maintient ce dernier tube est armée de deux plaques horizontales d'acier. Pour mesurer un volume de gaz on augmente ou on diminue la pression dans le tube qui renferme l'air humide, au moyen d'une disposition ingénieuse, jusqu'à ce que le niveau du mercure soit à peu près au niveau de l'une des plaques horizontales d'acier. On élève ou on abaisse immédiatement après l'eudiomètre pour que la colonne de mercure soit aussi au même niveau. Pour que le ménisque supérieur soit exactement au bord inférieur de la plaque d'acier, on fait glisser un assez gros tube clos sur la cuve à mercure. On parvient ainsi à avoir deux volumes de gaz sous la même pression, à la même température, et tous les deux saturés d'humidité. Si la température de l'eau s'accroît dans le cylindre, la pression diminue dans les deux tubes; mais si l'on abaisse les deux tubes et que l'on augmente ainsi la pression, on ramène ainsi l'air du tube de pression au même volume que précédemment, et l'on constate que le gaz de l'eudiomètre a repris son volume primitif. Au contraire si la pression barométrique augmente, le volume du gaz diminue; en élevant les tubes au degré nécessaire, on rétablit les volumes gazeux primitifs. Ainsi donc il est seulement nécessaire de mesurer le gaz à une pression égale à celle qui maintient constant le volume d'air humide dans le tube de pression. On introduit les

réactifs liquides dans l'eudiomètre à l'aide d'une petite pompe ou seringue de verre de $\frac{1}{8}$ de pouce de diamètre. Dans ce but, l'eudiomètre est élevé jusqu'à ce que son extrémité supérieure soit juste au-dessous de la surface du mercure, et la seringue qui est courbée en haut à ce point est abaissée dans la cuve, engagée au-dessous du bord du cylindre de verre et son extrémité passée dans l'eudiomètre. Quand on a injecté une suffisante quantité de liquide, on abaisse l'eudiomètre, puis on l'élève pour humecter ses parois avec le liquide, et hâter l'absorption. Dix minutes suffisent pour absorber l'anhydride carbonique mélangé à l'air. Pour retirer le liquide réactif on se sert de balles de coton humides et pressées.

On absorbe l'anhydride carbonique avec l'hydrate de potasse, l'oxygène avec l'hydrate de potasse et l'acide pyrogallique. On dose avantageusement l'éthylène avec une balle de charbon imprégnée d'acide sulfurique, puis on introduit de l'eau, de l'hydrate de potasse en solution étendue, que l'on enlèvera plus tard avec une balle de coton. L'emploi des réactifs liquides abrège la durée de l'opération. Les calculs nécessités par l'appareil de RUSSELL sont courts et faciles.

RUSSELL a aussi employé cet appareil pour l'analyse des carbonates (*J.C.S. [N.S.]* VI, p. 310). Dans ce but il a adapté un tube gradué ouvert à ses deux extrémités à un matras de verre au moyen d'un fort tube de caoutchouc. Il introduit dans le matras un poids déterminé de carbonate, avec un vase contenant de l'acide dilué. On a d'abord déterminé la hauteur du mercure dans le tube gradué, puis on a agité pour mettre en contact l'acide et le carbonate ; l'augmentation du volume gazeux est due à l'acide carbonique, Les résultats ainsi obtenus sont très concordants. Huit essais avec le carbonate sodique ont donné 41,484 d'anhydride carbonique à 41,607 pour 100. Treize essais avec du spath calcaire ont donné 43,520 à 43,838, théoriquement 44 ; neuf autres essais ont donné 43,581 à 43,901.

Deux essais avec le peroxyde de manganèse, l'acide oxalique et l'acide sulfurique ont donné 58,156 et 58,101 pour 100 d'anhydride carbonique.

Quelques essais sur la pureté du magnésium ont été pratiqués en dissolvant ce métal dans l'acide chlorhydrique, et mesurant l'hydrogène dégagé. Quatre opérations ont donné des nombres variant de 8,255 à 8,282. Théoriquement 8,333.

RUSSELLS'est aussi servi de ce procédé pour doser les quantités

de nickel et de cobalt d'un alliage (*J.C.S. [N.S.]*, VII, p. 294).

REGNAULT et REISET ont décrit (*Ann. de Ch. et de Phys.* [3], XXVI, p. 333) un appareil à l'aide duquel on obtient rapidement les absorptions à l'aide de réactifs liquides que l'on met au contact des gaz dans le tube laboratoire. Les mesures sont effectuées dans un tube gradué, qui communique avec un fin tube

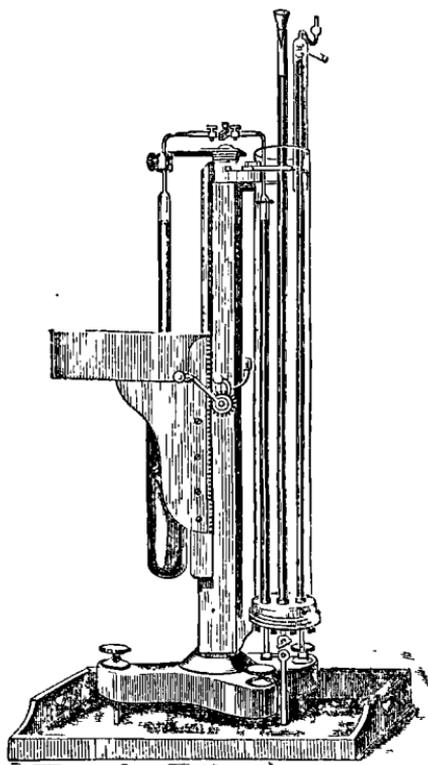


Fig. 80.

capillaire muni d'un robinet ; l'extrémité inférieure du tube mesureur est reliée par un socle de fer à un autre tube gradué dans lequel on fixe la pression que le gaz subit. Le tube mesureur et le tube de pression sont plongés dans un cylindre plein d'eau. Un appareil fondé sur le même principe que celui-ci a été récemment construit par FRANKLAND ; il est décrit dans le chapitre de l'analyse de l'eau (§ 84, p. 410).

FRANKLAND et WARD (*J. C.S.*, VI, p. 197) ont apporté quelques perfectionnements à l'appareil de REGNAULT et REISET. Ils introduisent un troisième tube (fig. 80) fermé en haut par un bou-

chon et qui remplit les fonctions de baromètre pour indiquer la tension dans le tube mesureur, afin de rendre l'opération entièrement indépendante des variations de la pression atmosphérique. On élimine la correction de la tension de vapeur, en introduisant une goutte d'eau dans le baromètre et dans le tube mesureur, de telle sorte que la tension due à la vapeur d'eau s'équilibre dans les deux tubes, et que la différence de niveau du mercure exprime immédiatement la tension du gaz sec. Le tube mesureur est divisé en dix parties égales ; il est convenable dans une analyse d'opérer toutes les mensurations à la même

§ 92. MODIFICATIONS ET PERFECTIONNEMENTS. 523

division, ou de calculer la tension produite par le gaz s'il était mesuré à la dixième division. FRANKLAND et WARD ont aussi adapté un tube de fer de plus de 760 mm. au fond de l'appareil pour faciliter à l'opérateur la dilatation du gaz à tous les degrés convenables, et afin de diminuer la violence des explosions pratiquées dans le tube mesureur. Pendant l'opération on fait passer un courant de vapeur dans le cylindre pour maintenir une température constante. Quand on se sert de cet instrument, les calculs sont beaucoup diminués. L'exemple suivant d'analyse d'air servira d'indication pour l'usage de cet instrument.

Volume de l'air employé. Mesuré à la 5° division sur le tube mesureur.

	mm.
Hauteur observée du mercure dans le baromètre.	673,0
Hauteur de la 5° division	383,0
Tension du gaz...	290,0
	0,5
Tension du gaz corrigée à la 10° division.....	145,00

Volume après l'admission de l'hydrogène. Déterminé à la 6° division.

	mm.
Hauteur observée du mercure dans le baromètre.	772,3
Hauteur de la 6° division.....	304,0
Tension du gaz....	468,3
	0,6
Tension corrigée à la 10° division.....	280,98

Volume après l'explosion. Déterminé à la 5° division.

	mm.
Hauteur observée du mercure dans le baromètre	763,3
Hauteur de la 5° division.....	383,0
Tension du gaz....	380,3
	0,5
Tension corrigée à la 10° division.....	190,15
Tension de l'air avec l'hydrogène.....	280,98
Tension du gaz après l'explosion.....	190,15
Contraction après l'explosion.....	90,83
Dont un tiers représente l'oxygène.	

$\frac{90,83}{3} = 30,276 =$ le volume d'oxygène dans 145,0 volumes d'air.

$$145,0 : 30,276 :: 100 : x$$

$x = \frac{30,276 \times 100}{145,0} = 20,88 =$ le pourcentage d'oxygène dans l'air.

Si toutes ces mesures ont été prises à la même division, il n'est pas nécessaire de faire des corrections pour la dixième division, parce que ces nombres sont comparables entre eux.

Une autre modification de FRANKLAND et WARD ou appareil de Regnault a été décrite par Mc LEOD (*J.C.S.* [N.S.], VII, p. 313); dans cet appareil le tube de pression original de l'appareil de Regnault, ou le tube de remplissage de Frankland et Ward sont supprimés, le mercure est introduit dans l'appareil par le robinet du fond.

Le tube mesureur A (fig. 81) a 900 mm. de longueur, et environ 20 mm. de diamètre interne. Il porte dix divisions, la première à 25 mm. de la partie supérieure, la seconde à 50, la troisième à 100, et les autres à des intervalles de 100 mm. Dans la partie supérieure du tube on a scellé des fils de platine, et on a terminé le tube par un tube capillaire et un petit robinet de verre, *a*, le tube capillaire est recourbé à angle droit à 50 mm. au-dessus de la soudure. Au fond du tube, on a scellé un gros robinet de verre *b*, qui communique, par l'intermédiaire d'un joint de caoutchouc autour duquel on a enroulé un ruban que l'on a relié métalliquement et solidement aux tubes, avec une branche du tube barométrique B. Ce dernier tube a 5 millimètres de largeur et 1200 mm. environ de longueur, il est gradué en millimètres du fond jusqu'au sommet. A son extrémité supérieure on a fixé un robinet de verre *d*; l'extrémité inférieure est courbée et reliée par un tube de caoutchouc à un robinet et au tube C; il descend à travers la table à 900 millimètres au-dessous du joint. Il est bon de placer des peaux de chamois à l'extrémité du piston des robinets *c* et *b*, parce que la pression du mercure tend à chasser ce piston; et si cet effet se produit, la peau de chamois prévient toute sortie importante du mercure.

Les deux tubes sont solidement maintenus par le support D sur lequel repose un grand cylindre E, d'environ 55 mm. de diamètre, enveloppant les tubes et fixé à eux par un bouchon de caoutchouc F, lequel ferme hermétiquement. Ce cylindre est maintenu dans la position verticale par un support à son ex-

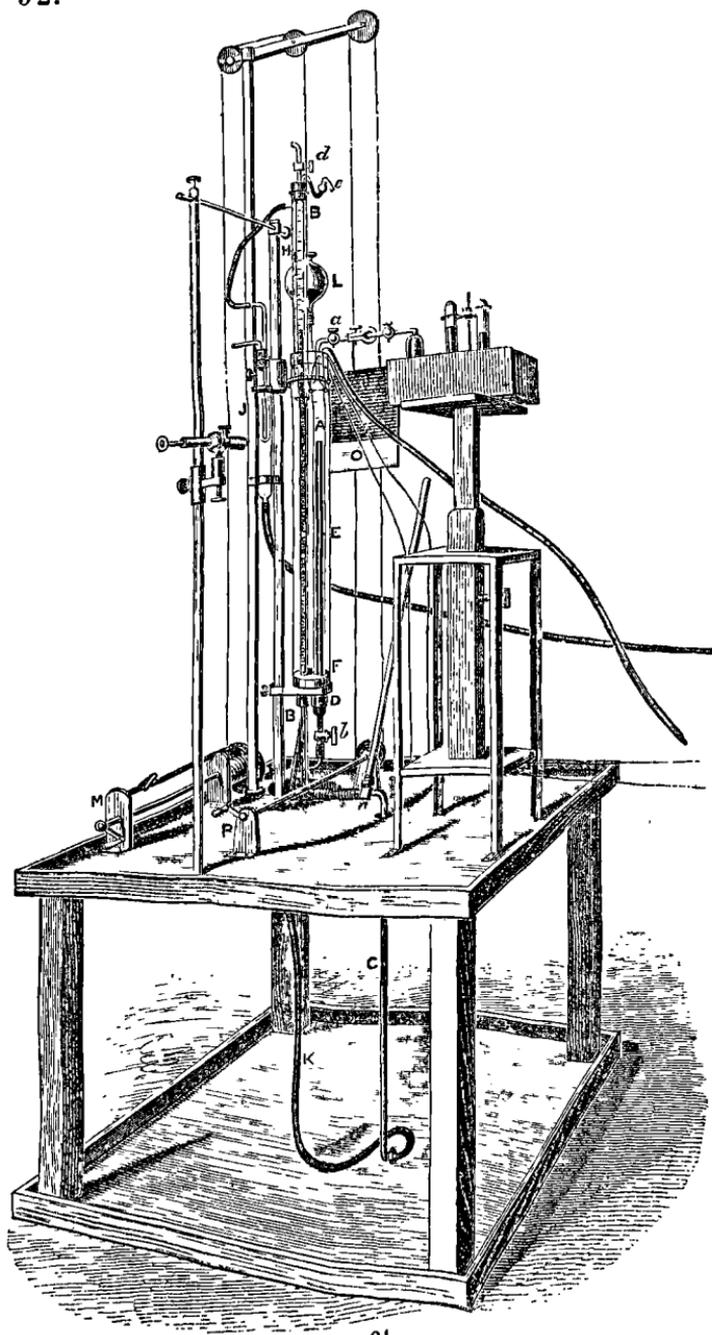


Fig. 81.

trémité supérieure G qui glisse sur la même tige que le support D. Autour de la partie supérieure du tube barométrique on a fixé un siphon H à l'aide d'un bouchon percé, à travers lequel passe le robinet *d*. Un petit tube à boule *e*, contenant un peu de mercure, est aussi ajusté sur ce bouchon, de façon à pouvoir enlever tout l'air du siphon. Ce siphon descend à peu près à 100 mm. dans le cylindre; à son sommet il porte une branche qui communique par un caoutchouc avec un tube courbé renfermé dans un tube plus large J fixé à un support. Un courant d'eau est constamment amené dans le cylindre par le tube de verre qui traverse le fond; cette eau s'échappe par le siphon et le tube.

A l'extrémité du tube étroit C, on a fixé un long tube de caoutchouc K recouvert de tissu, qui est mis en communication avec le réservoir à mercure L, suspendu à une corde, de telle façon qu'à l'aide de la manivelle M, on puisse l'élever au-dessus du niveau de la partie supérieure du tube barométrique. Comme il arrive fréquemment que le mercure traverse les pores du tube de caoutchouc, il est bon d'entourer sa partie inférieure d'un tube large et flexible; celui-ci s'oppose à la dispersion du mercure que l'on recueille dans une auge placée sur le parquet. Au fond de cette auge on a placé une vis à laquelle on a solidement fixé, à l'aide d'un fil de fer, l'extrémité du tube de verre. Le robinet capillaire *a* est muni d'une pièce d'acier à l'aide de laquelle on peut l'adapter à un tube laboratoire large et court de la capacité d'environ 150 c.c. et de forme identique à celui qui est décrit dans l'analyse de l'eau (§ 84). La cuve à mercure pour le tube laboratoire est munie d'un support et de deux tiges à anneaux pour maintenir deux tubes à gaz s'il en est besoin.

On se sert de cet appareil comme de celui de FRANKLAND et WARD, excepté que le mercure est élevé et abaissé dans les tubes par le mouvement dans le réservoir L, au lieu d'être versé dans le tube central de réserve.

Pour faire fonctionner l'appareil, on abaisse le réservoir L et on le remplit de mercure. On sépare le tube laboratoire, on ouvre tous les robinets, et l'on élève graduellement le réservoir. Quand le tube A est rempli, on ferme le robinet *a* et l'on élève le réservoir jusqu'à ce que le mercure s'écoule par le robinet *d* à la partie supérieure du baromètre. Il est commode que l'extrémité du tube au-dessus du robinet soit courbée de telle façon que l'on puisse placer au-dessous un vase pour recevoir le

mercure. Cette courbure doit d'ailleurs être assez courte pour que, la clef du robinet enlevée, le siphon puisse facilement passer au-dessus. Quand l'air est chassé du tube barométrique, on ferme le robinet. On introduit aussitôt après quelques gouttes d'eau dans le baromètre; dans ce but on abaisse le réservoir à une courte distance au-dessous de la partie supérieure du baromètre, et doucement l'on ouvre le robinet *d*, tandis qu'une petite pipette, qui sert à faire couler de l'eau, est tenue sur l'orifice, on ferme le robinet dès qu'une suffisante quantité d'eau a pénétré dans le tube. De la même manière on fait passer une petite quantité d'eau dans le tube mesureur. Pour se débarrasser de quelques bulles d'air qui peuvent encore séjourner dans les tubes, le réservoir est abaissé jusqu'à terre de manière à produire le vide dans l'appareil; de cette manière on mouille les surfaces internes des tubes. On élève alors doucement le réservoir, pour remplir les tubes de mercure. Il faut avoir grand soin d'éviter que le mercure vienne à frapper brusquement la partie supérieure du tube mesureur et du tube barométrique, car ce choc pourrait entraîner leur destruction; on y parvient en réglant l'écoulement du mercure à l'aide du robinet *c* que l'on tourne commodément à l'aide d'une longue clef de bois reposant sur la table supérieure du support mobile de la cuve à mercure. Quand le réservoir a été de nouveau élevé au-dessus du baromètre, on ouvre les robinets du tube mesureur et du tube barométrique et on laisse sortir l'air et l'eau qu'ils renfermaient. Il faut maintenant déterminer les hauteurs des colonnes de mercure dans le baromètre qui correspondent aux différentes divisions du tube mesureur. On y parvient en chassant tout le mercure des tubes, et en le laissant rentrer peu à peu jusqu'à ce que le ménisque du mercure soit exactement au niveau de la division la plus inférieure dans le tube mesureur. On y arrive très commodément en regardant la division à l'aide d'un petit télescope à court foyer, et placé assez près de l'appareil pour que l'on puisse faire tourner la clef du robinet *c*, sans que l'œil quitte le télescope. Quand on fait une lecture, on fait mouvoir l'écran *O* derrière l'appareil au moyen de la manivelle *P*, jusqu'à ce que son bord inférieur soit à peu près à un millimètre au-dessus de la division. On dirige alors le télescope vers le tube barométrique, et l'on note exactement la position du mercure. Les deux tubes ne contenant que de la vapeur d'eau et tous les deux étant

à la même température, les colonnes dans les deux tubes se contre-balaçcent exactement l'une l'autre, et les différences de niveau ne peuvent être dues qu'à la capillarité.

On répète la même opération à chacune des divisions du tube. On procède ensuite au calibrage du tube mesureur, et l'on exécute cette opération exactement comme celle qui a été décrite au § 84 (p. 413), c'est-à-dire que l'on remplit d'eau le tube mesureur, et l'on pèse la quantité d'eau contenue entre deux divisions. L'eudiomètre étant rempli d'eau et le robinet *b* fermé, on élève le réservoir, et le mercure s'élève à la partie supérieure du baromètre. Le robinet capillaire *a* étant alors ouvert, on tourne doucement le robinet *b*, et on laisse l'eau s'écouler jusqu'à ce que le mercure s'élève à la division la plus inférieure du tube. A ce moment on place un flacon exactement pesé juste au-dessous du *chapeau* d'acier; on ouvre de nouveau le robinet *b*, jusqu'à ce que l'on atteigne la division la plus proche, et l'on pèse la quantité d'eau, en tenant compte de la température de l'eau dans le grand cylindre. On répète la même opération à chaque division, et par le calcul on détermine la contenance exacte du tube en centimètres cubes.

En opérant ainsi, on obtient une table semblable à la suivante :

DIVISIONS dans le TUBE MEASUREUR.	HAUTEUR DU MERCURE dans le tube barométrique correspondant à chaque division.	CONTENANT	
		CENTIMÈTRES CUBES.	LOGARITHMES.
1	756.9	8.6892	0.9389814
2	706.7	18.1621	1.2591164
3	606.8	36.9307	1.5673880
4	506.5	55.7344	1.7461232
5	406.8	74.4299	1.8 17477
6	306.8	93.3306	1.9700244
7	206.9	112.4165	2.0508303
8	107.0	131.6335	2.1193666
9	7.1	151.1623	2.1794435

Pour analyser un gaz, on remplit de mercure le tube laboratoire, soit en aspirant l'air à travers le robinet capillaire, pendant que l'extrémité libre est maintenue dans la cuve à mercure, ou plus commodément, en enlevant l'air à l'aide d'un tube flexible engagé sous le mercure jusque dans la portion

supérieure du tube, la petite quantité d'air que retiennent le robinet et la partie supérieure du tube large étant très facile à expulser. On graisse avec une petite quantité de cérat de résine la face d'une des pièces d'acier, et l'appareil mesureur étant rempli de mercure, on fixe l'arrêt.

Avant l'introduction du gaz, il est bon de s'assurer si les tubes capillaires sont libres, parce que pendant leur fermeture il pourrait s'engager une parcelle de matière grasse dans l'un d'eux. Dans ce but le globe L est élevé au-dessus du niveau de la partie la plus élevée du tube mesureur, et le robinet capillaire est ouvert; si le passage est libre, on voit le mercure s'écouler dans les tubes. On ferme alors le robinet du tube laboratoire. Tout étant bien disposé, on fait passer le gaz dans le tube laboratoire, et le robinet ouvert, on fait arriver un courant de mercure. On tourne doucement le robinet *c* de manière à arrêter exactement le cours du mercure dans l'appareil, et l'on abaisse le réservoir à peu près au niveau de la table, ce qui suffit d'ordinaire. En ouvrant soigneusement le robinet *c*, le gaz s'élève dans le tube mesureur, et quand le mercure est arrivé dans le tube capillaire du laboratoire à peu près à mi-chemin entre le tube courbé et le robinet, on ferme aussitôt ce dernier. Il est de toute nécessité que ce robinet soit parfaitement construit. On y parvient en rodant la clef dans le robinet avec du rouge obtenu très fin par lévigation et une solution d'hydrate potassique ou sodique. Par ce moyen la clef et la surface sur laquelle cette clef doit glisser atteignent un si haut degré de polissage qu'il ne faut plus qu'une minime quantité de cérat résine et une goutte d'huile pour obtenir une fermeture hermétique. Le rodage ne doit pas être trop longtemps prolongé parce qu'alors le trou de la clef ne correspondrait plus à celui des tubes. Si ce robinet est en un suffisant bon état, il n'est pas nécessaire de fermer le robinet *a* pendant une analyse.

On laisse sortir le mercure de l'appareil jusqu'à ce que sa surface soit un peu au-dessous de la division à laquelle le mesurage a été exécuté. Le choix de la division dépend de la quantité du gaz et du genre d'expérience auquel on doit le soumettre. On diminue les calculs si l'on opère tous les mesurages d'une analyse à une même division. Le mercure étant abaissé au-dessous de la division, on ferme le robinet, on élève le réservoir et l'on fait mouvoir l'écran noir jusqu'à ce que son bord inférieur soit à peu près à un millimètre au-dessous de la division,

et l'on place le télescope de façon que l'image de la division coïncide avec les fils croisés de l'oculaire. A ce moment on ouvre doucement le robinet *c* jusqu'à ce que le ménisque touche exactement à la division; on ferme le robinet et l'on mesure la hauteur du baromètre à l'aide du télescope. La différence entre le nombre lu sur le baromètre et le nombre de la table correspondant à la division à laquelle le mesurage a été effectué exprime en millimètres la tension du gaz. On trouve dans la même table le volume du gaz, et avec la température qui est notée en même temps que la pression; toutes ces données sont nécessaires pour le calcul du volume du gaz à 0° et à la pression 760 mm. Il n'est besoin d'aucune correction pour la tension de la vapeur d'eau; le tube mesureur et le tube barométrique étant tous les deux humides, les tensions dans ces deux tubes se contre-balancent. On effectue les absorptions avec les liquides réactifs en introduisant quelques gouttes de ces liquides dans le tube laboratoire, puis on y fait passer le gaz et on fait promener lentement le mercure pendant environ cinq minutes. On fait ensuite monter le gaz dans le tube mesureur, et la différence de tension que l'on observe correspond à la quantité de gaz absorbé. Il est à peine nécessaire de faire remarquer qu'il faut prendre les plus grands soins pour empêcher qu'une trace de réactif s'engage dans le robinet. Si un pareil accident survenait, il faudrait laver le tube mesureur à plusieurs reprises à l'eau distillée avant de procéder à l'analyse. Si le réactif est une solution d'hydrate potassique, on s'en débarrasse en introduisant dans le tube un peu d'eau distillée additionnée d'une goutte d'acide sulfurique. Si l'on trouve ce liquide acide, il est à présumer que tout l'alcali est neutralisé.

Pour procéder à des détonations dans l'appareil, on mesure d'abord le gaz, puis on le renvoie dans le tube laboratoire. Un volume convenable d'oxygène ou d'hydrogène, suivant le cas, est introduit dans le tube laboratoire, et l'on fait promener un courant de mercure dans les gaz de façon à obtenir un mélange complet. Le mélange est aussitôt passé dans l'eudiomètre et mesuré. Si l'on n'a pas ajouté une suffisante quantité du second gaz, on en introduit une plus grande quantité. Après avoir mesuré cette quantité, il peut être prudent de diluer le mélange en vue de diminuer la violence de l'explosion. On y parvient en laissant écouler du mercure du tube dans le réservoir. Quand on a atteint un degré convenable de dilution, on fermè

les robinets *a* et *b*. On fait passer l'étincelle électrique entre les fils, dans ce but on abaisse le niveau de l'eau dans le cylindre. Pour y parvenir, on fait glisser le tube de verre à l'extrémité du siphon à travers le bouchon jusqu'au sommet du tube large *J*. En déprimant le tube courbé, l'eau s'écoule plus rapidement qu'auparavant, et par conséquent son niveau s'abaisse. Quand la surface de l'eau est au-dessous des fils de l'eudiomètre, on fait passer l'étincelle d'un appareil d'induction et le gaz détone. On élève immédiatement le tube siphon, et quand l'eau du cylindre a atteint son niveau primitif, le gaz est suffisamment refroidi pour qu'on puisse le mesurer. 900 c.c. de mercure suffisent largement pour tout l'appareil; et comme ici on ne fait pas usage de ciment pour ajuster les tubes larges à leurs supports de fer, on évite un des grands inconvénients de l'appareil original.

Les détails suivants d'une analyse, dans lesquels on n'a usé que d'absorption, sont une application de la méthode. Le gaz était un mélange d'azote, d'oxygène, d'anhydride carbonique; toutes les mesures ont été prises à la division n° 1 de l'eudiomètre, à laquelle on a reconnu la capacité 8,6892 c.c.

Gaz original.

Température de l'eau du cylindre 15°, 4.

Hauteur du mercure dans le tube barométrique.....	mm. 980,5
» » correspondant à la division n° 1 (voir la table).....	756,9

Pression du gaz.....	<u>223,6</u>
----------------------	--------------

Après l'absorption de l'anhydride carbonique par l'hydrate potassique :

Hauteur du mercure dans le tube du baromètre.....	941,7
» » correspondant à la division n° 1.....	<u>756,9</u>

Pression du gaz après l'absorption de l'anhydride carbonique.....	<u>184,8</u>
---	--------------

Pression du gaz original.....	<u>223,6</u>
» du gaz après l'absorption de l'anhydride carbonique.....	<u>184,8</u>

Tension de l'anhydride carbonique.....	<u>38,8</u>
--	-------------

Après l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate potassique :

Hauteur du mercure dans le baromètre.....	885,4
» » correspondant à la division n° 1.....	<u>756,9</u>

Pression de l'azote.....	<u>128,5</u>
--------------------------	--------------

Pression de l'oxygène et de l'azote.....	184,8
» de l'azote.....	128,5
» de l'oxygène.....	56,3

Ces mesures nous donnent les nombres suivants :

Pression de l'azote.....	mm. 128,5
» de l'oxygène.....	56,3
» de l'anhydride carbonique.....	38,8
» du gaz original.....	223,6

Si l'on demande la composition en centièmes de ce gaz, on l'obtiendra aisément par une simple proportion, la température restant constante pendant l'expérience :

$$223,6 : 128,5 :: 100 : 57,469 \text{ pour } 100 \text{ d'Az.}$$

$$223,6 : 56,3 :: 100 : 25,179 \text{ pour } 100 \text{ d'O.}$$

$$223,6 : 38,8 :: 100 : 17,352 \text{ pour } 100 \text{ de CO}^2.$$

Si l'on a besoin de calculer le nombre de centimètres cubes du gaz à 0° et à 760 mm., on y arrivera par les formules :

$$\frac{8,6892 \times 128,5}{760 \times [1 + (0,003665 \times 15,4)]} = 1,3906 \text{ c.c. d'azote.}$$

$$\frac{8,6892 \times 56,3}{760 \times [1 + (0,003665 \times 15,4)]} = 0,6093 \text{ c.c. d'oxygène.}$$

$$\frac{8,6892 \times 38,8}{760 \times [1 + (0,003665 \times 15,4)]} = 0,4199 \text{ c.c. d'anhydride carbonique.}$$

$$\frac{8,6896 \times 223,6}{760 \times [1 + (0,003665 \times 15,4)]} = 2,4198 \text{ c.c. de gaz original.}$$

Quelques-uns de ces calculs peuvent être simplifiés en construisant une table des logarithmes des quotients obtenus en divisant le contenu de chaque division sur le tube par $760 \times (1 + 0,003665 t)$. Voici un très court extrait d'une de ces tables :

T°.	DIVISION N° 1	DIVISION N° 2
	$\text{Log. } \frac{8,6892}{760 \times (1 + \delta t)}$	$\text{Log. } \frac{18,1621}{760 \times (1 + \delta t)}$
15.0	$\bar{2}.03492$	$\bar{2}.35511$
.1	$\bar{2}.03477$	$\bar{2}.35496$
.2	$\bar{2}.03462$	$\bar{2}.35481$
.3	$\bar{2}.03447$	$\bar{2}.35466$
.4	$\bar{2}.03432$	$\bar{2}.34451$

§ 92. MODIFICATIONS ET PERFECTIONNEMENTS. 533

En ajoutant les logarithmes des tensions des gaz à ceux de la table précédente, on obtient les logarithmes des quantités de gaz ; ainsi :

Log. correspondant à la division n° 1,		
et 15°,4.....	<u>2,03432</u>	
Log. 128,5 = pression de l'azote....	<u>2,10890</u>	
Log. de la quantité d'azote.....	0,14322 = log.	1,3906
Volume de l'azote à 0° et 760 mm....	<u>1,3906</u>	c.c.
	<u>2,03432</u>	
Log. 56,3 = pression de l'oxygène..	<u>1,75051</u>	
Log. de la quantité d'oxygène.....	<u>1,78483</u> = log.	0,6093
Volume de l'oxygène à 0° et 760 mm..	<u>0,6093</u>	c.c.
	<u>2,03432</u>	
Log. 38,8 = pression de l'anhydride carbonique.....	<u>1,58883</u>	
Log. de la quantité d'anhydride carbonique.....	1,62315 = log.	0,4199
Volume de l'anhydride carbonique à 0° et 760 mm.....	<u>0,4199</u>	c.c.
	<u>2,03432</u>	
Log. 223,6 = pression du gaz original	<u>2,34947</u>	
Log. de la quantité du gaz original..	0,38379 = log.	2,4198
Volume du gaz original à 0° et 760 mm.....	<u>2,4198</u>	c.c.
Azote.....	1,3906	ou 1,391 c.c.
Oxygène.....	0,6093	ou 0,609 c.c.
Anhydride carbonique.	<u>0,4199</u>	ou <u>0,420</u> c.c.
Total.....	<u>2,4198</u>	ou <u>2,420</u> c.c.

L'exemple suivant d'une analyse de gaz de charbon montre comment il faut opérer avec cet appareil et les opérations variées à exécuter pour doser l'anhydride carbonique, l'oxygène, les hydrocarbures absorbés par l'acide de Nordhausen, l'hydrogène, le gaz des marais, l'oxyde de carbone, l'azote.

Le tube mesureur et le tube laboratoire sont d'abord remplis de mercure, un peu de gaz est introduit dans le laboratoire et passé dans l'appareil.

Le gaz a été mesuré à la seconde division.

La hauteur du mercure dans le tube baromètre.	989,0
» » » tube mesureur.	<u>706,8</u>
Pression du gaz à 16°,6	<u>282,2</u>

On met alors deux ou trois gouttes d'une solution d'hydrate potassique dans le tube laboratoire, et l'on y fait arriver le gaz du tube mesureur; on fait couler le mercure dans le gaz pendant dix minutes. On mesure de nouveau :

Hauteur du baromètre 984,0

On introduit dans le tube laboratoire une solution saturée d'acide pyrogallique, et on laisse le gaz au contact de ce liquide pendant dix minutes. On mesure :

Hauteur du baromètre	<u>983,6</u>
Hauteur du mercure quand on a mesuré le gaz primitif.	989,0
» » après l'absorption de CO ²	<u>984,0</u>
Pression de CO ²	<u>5,0</u>
» » après absorption de CO ²	<u>984,0</u>
» » après absorption de O.....	<u>983,6</u>
Pression de O	<u>0,4</u>

Les volumes des gaz étant proportionnels à leur pression, il est facile d'avoir en centièmes les quantités d'anhydride carbonique et d'oxygène dans le gaz original.

Gaz original.	CO ²			
282,2	: 5,0	:: 100	:	1,772 pour cent CO ²
Gaz original.	O			
282,2	: 0,4	:: 100	:	<u>0,142</u> pour cent O
				<u>1,914</u>

En soustrayant 1,914 de 100, nous obtenons le reste 98,086, consistant en hydrocarbures absorbés par l'acide de Nordhausen, en hydrogène, oxyde de carbone, gaz de marais et azote; ainsi :

Gaz original	100,000
O et CO ²	<u>1,914</u>
C ^a H ^{2a} . H. CO. CII ⁴ . Az.....	<u>98,086</u>

Pendant que le gaz est dans le tube mesureur, on enlève le tube laboratoire, on le lave, le dessèche, le remplit de mercure, et de nouveau on le fixe à l'appareil. On gagne beaucoup de temps à disposer d'un second tube laboratoire, que l'on tient tout prêt. Comme il y a perte d'une minime quantité de gaz

pendant cette opération pendant la remise en place du robinet, il est bon de faire passer le gaz dans le tube laboratoire, et de là dans l'eudiomètre, où on le mesure de nouveau.

Après ce mesurage, le mercure s'arrête dans le	
baromètre à.....	983,3
Le mercure dans le tube mesureur.....	<u>706,8</u>
Pression de C ⁿ H ²ⁿ . H. CO. CH ⁴ . Az.....	<u>276,5</u>

On fait repasser le gaz dans le tube laboratoire, et une balle de coke imprégnée d'acide sulfurique est laissée au contact du gaz pendant une heure ; on retire la balle, on introduit un peu d'hydrate potassique qu'on laisse dans le tube pendant dix minutes, pour enlever les vapeurs d'anhydride sulfurique en même temps que les anhydrides sulfureux et carbonique formés pendant l'action de l'acide de Nordhausen sur le gaz. On mesure de nouveau le gaz.

Hauteur du mercure dans le tube barométrique.	<u>969,3</u>
» » avant l'absorption.	
de C ⁿ H ²ⁿ	983,3
» » après.....	<u>969,3</u>
Pression de C ⁿ H ²ⁿ	<u>14,0</u>

La quantité pour 100 de cet hydrocarbure est ainsi trouvée :

Gaz contenant CⁿH²ⁿ. H. CO. CH⁴. Az.

CⁿH²ⁿ.

276,5 : 14,0 :: 98,086 : 4,966 pour cent CⁿH²ⁿ.

Il reste maintenant à déterminer l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le gaz des marais, et l'azote dans une portion du gaz résidu. On enlève alors le tube laboratoire, on laisse échapper un peu de gaz et l'on adapte à l'appareil un autre tube laboratoire. La portion restante du gaz est dilatée jusqu'à l'anneau inférieur (dans ce cas particulier vers la troisième division), et la tension est mesurée :

Hauteur du mercure dans le tube baromètre....	642,2
» » tube mesureur....	606,7
Pression du résidu	<u>35,5</u>

On ajoute alors un excès d'oxygène. Dans ce but on fait passer ce gaz dans le tube laboratoire, et l'on y introduit environ cinq fois son volume d'oxygène à l'aide d'un tube à essai ou d'une pipette à gaz. La quantité nécessaire d'oxygène est commodément estimée à l'aide des graduations approximatives du

tube laboratoire, lesquelles sont obtenues en introduisant successivement des quantités d'air dans le tube laboratoire, à l'aide d'un petit tube, en opérant de la façon déjà décrite pour le calibrage des eudiomètres.

Après l'introduction de l'oxygène, on fait passer le mélange gazeux dans l'eudiomètre et on le mesure.

Hauteur du mercure dans l'eudiomètre après
l'addition de O 789,5

On fait alors détoner le mélange et, quand la pression est considérable, il est bon de dilater le gaz afin de modérer la violence de l'explosion. Quand la dilatation est suffisante, on ferme le robinet du fond de l'eudiomètre, on abaisse le niveau de l'eau au-dessous des fils de platine en déprimant le siphon, et l'on fait passer l'étincelle. L'explosion doit être assez forte pour être entendue, et l'éclair visible dans un milieu pas trop vivement éclairé.

On ouvre alors le robinet du fond de l'eudiomètre, et l'on mesure le gaz.

Hauteur du baromètre après l'explosion . . . 732,5

La différence entre cette lecture et la précédente donne la contraction produite par l'explosion :

Hauteur du mercure du baromètre avant l'explosion.	789,5	
»	»	après
	732,5	»
	57,0	Contraction = C

Il faut maintenant doser la quantité d'anhydride carbonique produite. On y parvient en l'absorbant avec de l'hydrate potassique comme précédemment

Hauteur du mercure dans le tube barométrique après l'absorption de CO² 715,8

Ce nombre déduit du dernier inscrit donne l'anhydride carbonique.

Hauteur du mercure dans le baromètre après l'explosion.	732,5	
»	après l'absorption de CO ²	715,8
	16,7	Anhydride carbonique = D

Il reste encore à déterminer la quantité d'oxygène qui a été consommée pendant l'explosion, et l'excès qui est mélangé à l'azote. Dans ce but, on ajoute au résidu un volume d'hydrogène environ trois fois plus grand que le gaz résidu, en opérant

§ 92. MODIFICATIONS ET PERFECTIONNEMENTS. 537

comme pour l'introduction de l'oxygène, et l'on détermine la pression du mélange.

Hauteur du mercure dans le baromètre après l'addition d'H.....	1031,3
On fait détoner, et on lit de nouveau.	
Hauteur du mercure dans le baromètre après l'explosion avec H.....	706,7
Ce nombre soustrait du précédent et la différence divisée par 3 donne l'excès de l'oxygène.	
Hauteur du mercure dans le baromètre avant la détonation avec H.....	1031,3
Hauteur du mercure dans le baromètre après la détonation avec H.....	706,7
	3) 324,6
Excès d'oxygène	108,2

Pour obtenir la quantité d'azote dans le gaz analysé, on déduit ce nombre du volume de gaz restant après l'explosion avec l'oxygène et la séparation de l'acide carbonique.

Hauteur du mercure dans le baromètre après l'absorption de CO ²	715,8
» » dans l'eudiomètre à la division n° 3.	606,7
Azote et excès d'oxygène.....	109,1
Excès d'oxygène.....	108,2
Azote	0,9

Nous possédons maintenant les données nécessaires au calcul de la composition du gaz de houille. Il faut d'abord déterminer la quantité de gaz combustible que renferme le gaz de houille, ce que l'on obtient en déduisant de 100 la somme des pourcentages de gaz obtenus par l'absorption.

Pourcentage d'anhydride carbonique.....	1,772
» d'oxygène.....	0,142
» C ⁿ H ²ⁿ	4,966
CO ² . O. C ⁿ H ²ⁿ	6,880
Gaz original.....	100,000
CO ² . O. C ⁿ H ²ⁿ	6,880
H. CO. CH ⁴ . Az.	93,120

Les formules pour les calculs des analyses d'un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone, et de gaz des marais ont été données p. 516.

$$\begin{aligned} \text{Hydrogène} &= x = A - D \\ \text{Oxyde de carbone} &= y = \frac{3A - 2C + D}{3} \\ \text{Gaz des marais} &= z = \frac{2C - 3A + 2D}{3} \end{aligned}$$

$$A = 35,5 - 0,9 = 34,6$$

$$C = 57,0$$

$$D = 16,7$$

$$A = 34,6$$

$$D = 16,7$$

17,9 = x = hydrogène dans 35,5 de gaz
détoné avec O.

$$A = 34,6$$

$$C = 57,0$$

$$3A = 108,8$$

$$2C = 114,0$$

$$D = 16,7$$

$$3A + D = 120,5$$

$$2C = 114,0$$

$$3) \quad 6,5 = 3A + D - 2C$$

$$\frac{3A + D - 2C}{9} = 2,167 = y = \text{oxyde de carbone dans 35,5 de gaz.}$$

$$D = 16,7$$

$$2D = 33,4$$

$$2C = 114,0$$

$$2D + 2C = 147,4$$

$$3A = 103,8$$

$$3) \quad 43,6 = 2D + 2C - 3A$$

$$\frac{2D + 2C - 3A}{3} = 14,533 = z = \text{gaz des marais dans 35,5 de gaz.}$$

Ces nombres sont facilement transformés en centièmes, ainsi :

$$35,5 : 17,9 :: 93,12 : 46,952 \text{ pour 100 d'hydrogène.}$$

$$35,5 : 2,167 :: 93,12 : 5,684 \text{ pour 100 d'oxyde de carbone.}$$

$$35,5 : 14,533 :: 93,12 : 38,122 \text{ pour 100 de gaz des marais.}$$

$$35,5 : 0,9 :: 93,12 : 2,361 \text{ pour 100 d'azote.}$$

Les résultats définitifs des calculs sont les suivants :

Hydrogène.....	46,952
Gaz des marais.....	38,122
C ⁿ H ²ⁿ	4,966
Oxyde de carbone.....	5,684
Anhydride carbonique.....	1,772
Oxygène.....	0,142
Azote.....	2,361
	99,999

Il est évident que cette analyse n'est pas complète, puisqu'elle n'indique pas la composition des hydrocarbures absorbés par l'acide de Nordhausen. Pour les doser, on prend un peu du gaz original, débarrassé de l'anhydride carbonique et de l'oxygène; on le fait détoner avec l'oxygène, on mesure la contraction et la quantité d'acide carbonique. Les dosages précédents ont montré les effets dus à l'hydrogène, à l'oxyde de carbone, au gaz des marais, l'excès obtenu par cette dernière détonation est évidemment le résultat des hydrocarbures dissous par l'acide sulfurique, à l'aide de ces données on peut calculer la composition du gaz.

Il est bon de remarquer que deux de ces analyses peuvent être faites en un jour, en travaillant pendant sept heures.

Il nous paraît utile de montrer comment ces analyses sont inscrites sur le livre de laboratoire :

Analyse du gaz de houille.

<table style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 5px;">989.0</td> <td rowspan="3" style="font-size: 2em; padding: 0 5px;">}</td> <td style="padding-left: 5px;">(16^o,6)</td> <td style="width: 20%;"></td> <td style="width: 20%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> </tr> <tr> <td>706.8</td> <td>gaz</td> <td style="text-align: center;">989.0</td> <td style="text-align: center;">984.0</td> <td style="text-align: center;">984.0</td> </tr> <tr> <td>282.2</td> <td>original</td> <td style="text-align: center; border-top: 1px solid black;">5.0 = CO²</td> <td style="text-align: center; border-top: 1px solid black;">0.4 = O</td> <td style="text-align: center; border-top: 1px solid black;">983.6</td> </tr> </table>	989.0	}	(16 ^o ,6)				706.8	gaz	989.0	984.0	984.0	282.2	original	5.0 = CO ²	0.4 = O	983.6				
989.0	}		(16 ^o ,6)																	
706.8			gaz	989.0	984.0	984.0														
282.2		original	5.0 = CO ²	0.4 = O	983.6															
984.0 après l'absorption de CO ²		282.2 : 5.0 :: 100 : 1.772 CO ²		282.2 : 0.4 :: 100 : 0.142 O																
983.6 après l'absorption d'O				1.914																
983.3 remesuré		100.000																		
		1.914 CO ² .O																		
		98.086		C ⁿ H ²ⁿ .H.CO.CH ⁴ .Az																
969.3 après l'absorption de C ⁿ H ²ⁿ		983.3	983.3																	
		706.8	969.3																	
		276.5	14.0 C ⁿ H ²ⁿ																	
642.2 } 606.7 } 35.5 }				276.5 : 14.0 :: 98.086 : 4.966 C ⁿ H ²ⁿ																

<u>789.5</u> avec O	35.5 = H.CO.CH ⁴ .Az	CO ² = 1.772
	0.9 = Az	O = 0.142
		C ^o H ^{2o} = 4.996
<u>732.5</u> après la détonation	<u>34.6</u> = H.CO.CH ⁴ = A	<u>6.880</u>
<u>715.8</u> après l'absorption de CO ²	789.5	732.5
	<u>732.5</u>	<u>715.8</u>
<u>1031.3</u> avec H	57.0 = contract. = C	16.7 = CO ² = D
<u>706.7</u> après la détonation	1031.3	715.8
	<u>706.7</u>	<u>606.7</u>
	3) <u>324.6</u>	109.1 = Az + O
	<u>108.2</u> = O	<u>108.2</u> = O
		<u>0.9</u> = Az

$$H = x = A - D = 17.9$$

$$CO = y = \frac{3A - 2C + D}{3} = 2.167$$

$$CH^4 = z = \frac{2C - 3A + 2D}{3} = 14.533$$

	<u>34.600</u>	
34.6 = A	34.6 = A	16.7 = D
16.7 = B	3	2
<u>17.9</u> = x = H	<u>103.8</u> = 3A	<u>33.4</u> = 2D
	16.7 = D	<u>114.0</u> = 2C
57.0 = C	<u>120.5</u> = 3A + D	<u>147.4</u> = 2C + 2D
<u>2</u>	<u>114.0</u> = 2C	<u>103.8</u> = 3A
114.0 = 2C	3) <u>6.5</u> = 3A + D - 2C	3) <u>43.6</u> = 2D + 2C - 3A
	<u>2.167</u> = y = CO	<u>14.533</u> = z = CH ⁴
100.000	35.5 : 17.9 :: 93.12 : 46.952 H	
6.880 CO.O.C ^o H ^{2o}	35.5 : 2.167 :: 93.12 : 5.684 CO	
	35.5 : 14.533 :: 93.12 : 38.122 CH ⁴	
<u>93.120</u> H.CO.CH ⁴ .Az	35.5 : 0.9 :: 93.12 : 2.361 Az	

$$H = 46.952$$

$$CH^4 = 38.122$$

$$C^oH^{2o} = 4.966$$

$$CO = 5.684$$

$$CO^2 = 1.772$$

$$O = 0.142$$

$$Az = 2.361$$

$$\underline{\underline{99.999}}$$

Il est entendu que dans l'exemple précédent la température de l'eau du cylindre reste constante tant que dure l'analyse. Comme cela arrive rarement, il faut noter la température très soigneusement après chaque mesure, en vue de la correction à effectuer en raison de ce changement de température.

APPAREIL A GAZ PERFECTIONNÉ DE THOMAS.

Dans le n° de mai 1879 du *Journal of the chemical Society*, THOMAS a décrit un appareil pour l'analyse des gaz qui comprend le tube de pression de FRANKLAND et WARD, que l'on ali-

mente de mercure au moyen d'un tube du caoutchouc flexible de Mc LEOD. La manière dont on remplit cet appareil de mercure et la façon de procéder avec lui sont tout à fait semblables à celles déjà décrites, aussi n'est-il pas besoin de les rappeler ici.

L'eudiomètre a seulement 0^m,450 de longueur, le tube laboratoire et la cuve à mercure sont à la disposition de l'opérateur au même niveau. L'eudiomètre est divisé par 20 mm., excepté dans la partie supérieure qui est immédiatement au-dessous des fils de platine de façon à permettre la lecture.

La méthode consiste à faire détoner le gaz combustible sous une pression réduite, sans addition de gaz pour diminuer la violence de l'explosion, ce qui permet de raccourcir l'eudiomètre comme précédemment et de disposer l'appareil de manière qu'une longue colonne du baromètre dépasse le sommet de l'eudiomètre. A l'aide de cette disposition on mesure un volume de gaz sous une pression voisine de celle de l'atmosphère, et comme cette pression est au plus égale à 700 mm., plus la tension de la vapeur d'eau, la sensibilité de l'appareil est considérablement accrue. Le tube barométrique a 1000 mm. de longueur, il a environ 700 mm. au-dessus de la division 2 de l'eudiomètre. Le crampon d'acier et les facettes qui servent à relier l'eudiomètre et le tube laboratoire qui peut se séparer de l'appareil ont été déjà décrits; ils sont disposés de façon que sous cette forme l'eudiomètre et le vase laboratoire sont réunis par un tube capillaire continu de 12 mm. de diamètre externe, et un robinet à trois voies est employé à la place des deux robinets. Cette disposition est simple. Le robinet de verre est creusé dans sa partie centrale, cette cavité est mise en communication avec le tube capillaire, à l'aide duquel on peut laver le tube laboratoire ou l'eudiomètre. Comme le vase laboratoire ne doit pas être détaché pour l'enlèvement du réactif employé pour l'absorption, il est maintenu par un support particulier indiqué dans la gravure; et quand il devient nécessaire de nettoyer la cuve à mercure, on tourne la cuve de l'autre côté, de façon à pouvoir introduire une seringue pour injecter un courant d'eau. On fait alors tomber quelques gouttes d'eau dans la cavité du robinet et l'on souffle à trois reprises par le tube capillaire, afin de le débarrasser du liquide resté dans le tube capillaire, puis on remet la seringue encore une fois en jeu, on enlève l'excès d'eau en l'essuyant et l'on remet la cuve à sa place. On peut remplir le tube laboratoire comme il a été dit p. 444; mais on trouve

beaucoup plus commode de se servir d'une seringue à double effet, reliée à un appareil à boule (pour retenir tout le mercure qui pourrait s'échapper par en haut), puis à l'orifice de la cavité du robinet par un bouchon perforé, tel qu'il s'oppose à l'effet destructeur de la grande aspiration qui est exercée sur la gomme. La cuve à mercure est portée sur un guide mobile sur un U vertical; on peut l'enlever pour vider le vase laboratoire, en opérant comme il suit: — Le ressort spiral est déprimé à l'aide de la tige de tension jusqu'à ce que la rainure soit au-dessous du bouton fixé sur l'U vertical; en faisant mouvoir la virole à qui la tige sert de guide, la cuve pourrait être mise en mouvement circulaire en dehors de sa voie, ce que l'on empêche dès que s'établit le contact avec le cylindre de verre rempli d'eau par une disposition particulière au sommet du guide, qui se place vis-à-vis du bouton dans une position verticale. La hauteur de la cuve est exactement réglée par une vis placée au sommet du levier guide. Quand la cuve est en position, le crampon qui maintient le vase laboratoire peut être desserré si cela est nécessaire.

L'eudiomètre et le tube barométrique traversent un bouchon de caoutchouc, comme dans l'appareil Mc LEOD, mais il n'est pas supporté par la virole à vis C, qui ne sert qu'à porter le cylindre d'eau. On ne se sert pas de robinet de verre, il n'y a pas de pièce de verre d'aucune sorte dans la construction de la portion inférieure de l'appareil. L'extrémité inférieure de l'eudiomètre a un col du même diamètre externe que le tube barométrique (9,5 mm.), et deux tubes sont engagés dans le bloc d'acier X, sans rigidité, disposés comme un cylindre (cylinder gland) à vapeur, avec un anneau de caoutchouc servant de garniture. Le bloc d'acier est fixé sur la table par un écrou vissé à 3/8 de pouce du tube de fer hydraulique, qui traverse le fond de la table. Le robinet dans le bloc d'acier est ainsi disposé qu'il rompt d'abord toute communication avec le tube baromètre, afin que les gaz puissent passer du vaisseau laboratoire dans l'eudiomètre, sans s'exposer à briser la portion supérieure du tube barométrique par une irruption subite du mercure. Cette précaution est nécessaire, afin que pendant le transport du gaz, le mercure étant descendu, il reste un espace vide dans le tube. En faisant mouvoir la poignée un peu plus sur le cadran, on établit une communication entre les deux tubes et le réservoir dans le but d'amener les gaz en position de permettre la lecture.

puis on pousse un peu plus la poignée pour interrompre l'alimentation du réservoir, tant qu'il y a communication entre l'eudiomètre et le tube barométrique, et si la poignée est poussée

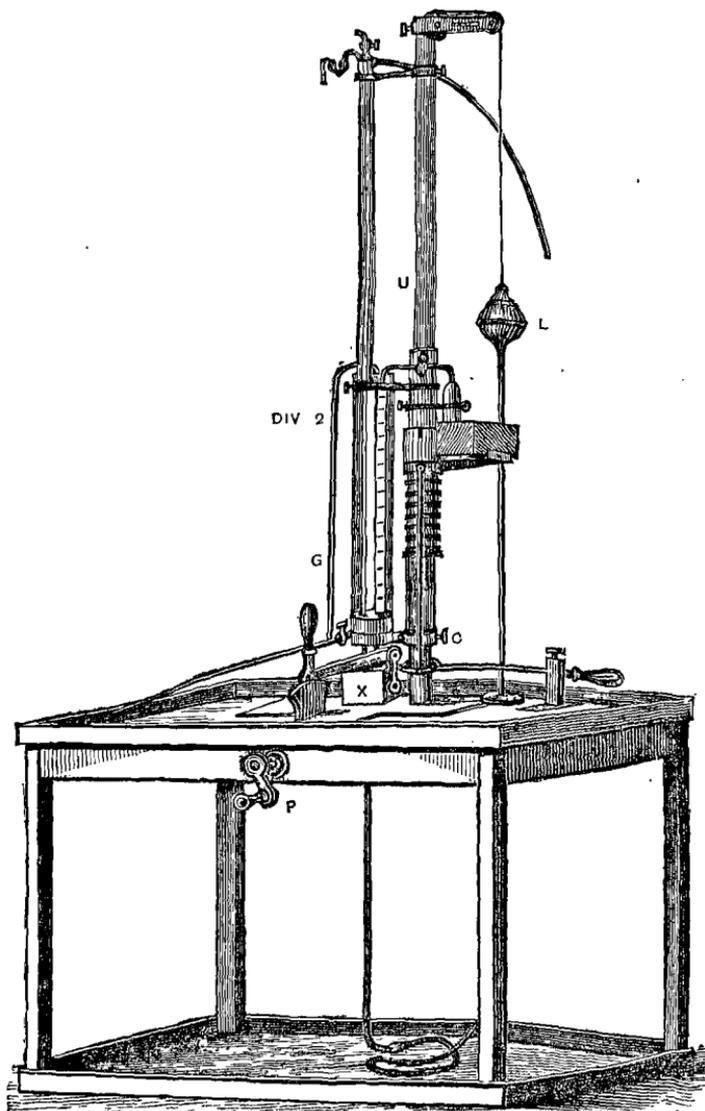


Fig. 82.

un peu plus en avant, toute communication cesse pour procéder à la détonation.

La manivelle P, destinée à élever et à abaisser le réservoir à mercure L, est placée sous la table, pour pouvoir la diriger du côté opposé au vase laboratoire, elle est munie d'un rochet à ressort, pour que l'on puisse la manœuvrer d'une seule main. Le cylindre d'eau doit avoir quatre pouces de diamètre : le tube qui enveloppe le baromètre doit être aussi large que possible, afin que la température de l'appareil soit aussi constante que possible. Afin d'obtenir un résultat exact, il est nécessaire de maintenir à une température uniforme le baromètre et l'eudiomètre, puisque les tensions de la vapeur d'eau sont proportionnelles. Le courant d'eau principal circule dans le tube enveloppant à la partie supérieure du baromètre, et dès que le cylindre d'eau est rempli, on ouvre lentement le robinet du fond de façon à écouler l'eau tout doucement. Quand le cylindre d'eau est plein, le tube vertical G fonctionne comme siphon, il entraîne au dehors l'excès d'eau du sommet du cylindre, ce qui permet de surveiller la circulation sur ce point s'il y a lieu. Pour de plus amples détails, lisez la description de l'appareil *J.C.S. mai 1879*.

Deux robinets fonctionnent dans cet appareil : — le robinet de verre à trois voies entre l'eudiomètre et le tube laboratoire, et le robinet d'acier à la partie inférieure de l'eudiomètre et du baromètre. On graisse le robinet d'acier avec un peu de suif de bœuf pur, ou avec du vrai suif de Russie, dont l'action dure 12 mois sans qu'il soit besoin d'y prêter attention. Une rondelle de caoutchouc d'épaisseur modérée, placée entre la rondelle d'acier et l'écrou qui termine le robinet d'acier, contribue beaucoup à assurer le mouvement de l'aiguille sur le cadran. Un mélange de cire et de résine un peu mou convient mieux au robinet de verre.

Pour remplir le vase laboratoire de mercure, on aspire jusqu'à ce que le mercure soit élevé à une certaine hauteur dans la cavité du robinet à trois voies. On remplit le reste de la cavité en y versant du mercure à l'aide d'un petit creuset ; on enlève alors toute l'eau qui pourrait s'y trouver et l'on place le petit bouchon. Pour laver le vase laboratoire après une absorption, on fait passer le gaz dans l'eudiomètre jusqu'à ce que l'absorbant arrive à un quart de pouce du robinet. Les dispositions mécaniques doivent être si faciles à manier que leur fonctionnement délicat s'effectue sans difficulté. Le soin avec lequel on a cémenté le robinet est d'une grande importance, car il faut éviter la fermeture du tube capillaire. Dès que le gaz a

pénétré en quantité voulue, on tourne le robinet à trois voies jusqu'à ce que la voie ouverte soit à angle droit avec le tube capillaire, et que la voie de la cavité du robinet soit en communication avec le vase laboratoire, puis on enlève le petit bouchon de la cavité pour que le mercure s'écoule, que le vase laboratoire se vide, pendant que l'on note le volume du gaz. La meilleure disposition pour laver le vase laboratoire est un irrigateur (siphon enema fondé sur le principe d'HIGGINSON que l'on se procure chez tous les droguistes), dont on remplace la canule ordinaire par un tube de verre recourbé. L'effet de cette seringue est constant, elle se remplit d'elle-même quand la pression cesse, si le tube de son extrémité inférieure est placé dans un vase d'eau. Le vase laboratoire peut être lavé et rempli en un court temps, quand il est déjà relié à l'appareil, et pour toutes les absorptions ordinaires il est suffisant d'essuyer le vase en y passant une serviette fine enroulée autour d'un bâton. Quand on doit absorber les gaz $C^a H^{2a}$ avec de l'acide sulfurique fumant, il faut chasser toute l'eau du tube capillaire dans le vase laboratoire que l'on dessèche ensuite à plusieurs

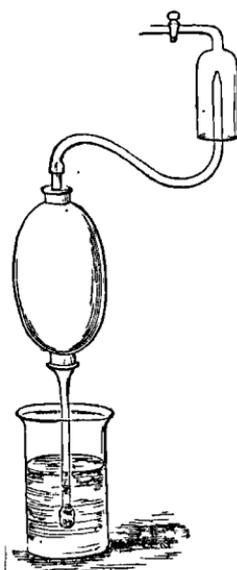


Fig. 83.

reprises. On versait d'abord quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans la cavité du robinet, et de là dans le tube capillaire, tandis que le vase laboratoire était rempli de mercure, afin d'absorber l'humidité, mais on a reconnu que cela n'était pas nécessaire, et que l'on obtient sans cela une dessiccation complète.

Pour calibrer l'eudiomètre avec l'eau, on introduit la quantité voulue par la cavité du bouchon, puis on enlève le bouchon, et l'on reçoit l'eau dans un flacon bien propre, du fond de la douille du robinet.

Dans le même mémoire (*J. C. S.*, mai 1879) THOMAS indique qu'il n'était pas nécessaire d'ajouter un excès d'oxygène ou d'hydrogène dans le but de modifier la force de l'explosion quand les gaz combustibles sont en analyse, et il faut en profiter quand on opère avec un eudiomètre aussi court. La méthode, en réalité, est applicable à tous les appareils à gaz qui ont

une longueur raisonnable d'une colonne barométrique au-dessus de l'eudiomètre ; en fait, les pressions résultant d'explosions étaient d'abord employées, on se servait d'un appareil du modèle de Mc LEOD. Pour déterminer par une détonation la quantité d'oxygène que renferme un échantillon d'air, il n'est besoin que de la moitié de son volume d'hydrogène, et la pression nécessaire n'est pas abaissée au-dessous de 400 mm. Si, accidentellement, on ajoute beaucoup plus d'hydrogène qu'un demi-volume, on fait détoner sous la pression atmosphérique. Après avoir dosé l'excès d'oxygène employé dans une analyse, on ajoute 2 fois et demi ce volume d'hydrogène, et l'on réduit la pression à 180 mm. de mercure avant de faire détoner. Après l'addition de l'hydrogène, et après la lecture, on dilate le gaz en abaissant le réservoir de mercure jusqu'à ce qu'une colonne de mercure, mesurant exactement en longueur le nombre de mm. inscrits dans la table suivante, soit au-dessus du ménisque du mercure dans l'eudiomètre. Cette colonne peut être entièrement lue d'assez près à l'œil nu ; dans ce cas il n'y a aucun danger de briser l'appareil par la violence de l'explosion si la pression est de 20 mm. plus grande que celle qui est indiquée, mais si le gaz à analyser est entièrement combustible, il est préférable de le faire détoner à une pression inférieure plutôt que supérieure à celle qui est recommandée.

NOMS DES GAZ.	VOLUME de gaz COMBUSTIBLE.	VOLUME D'OXYGÈNE à ajouter.	PRESSION DU MÉLANGE avant L'EXPLOSION.
Hydrogène.....	1	1	200 m.m.
Oxyde de carbone.....	1	1	200 —
Gaz des marais.....	1	2.5	170 —
Acétylène.....	1	3	150 —
Gaz oléfiant.....	1	3.5	145 —
Méthyle et hydrure d'éthyle.	1	4	140 —
Propyle.....	1	5	135 —
Hydrure de propyle.....	1	5.5	130 —
Butyle.....	1	6	125 —
Éthyle et hydrure de butyle.	1	7	120 —

Il est évident que la pression due à la détonation dépend de la proportion du gaz combustible introduit ; l'expérience seule fait connaître avec quelque exactitude quelle doit être la pres-

sion, mais aucune loi générale ne peut être posée. Par exemple, si l'on ajoute plus de trois volumes d'hydrogène à un volume d'oxygène, la pression au moment de la détonation doit dépasser 200 mm., et s'il y a beaucoup d'azote ou d'un autre gaz qui ne doit pas prendre part à la réaction, la pression doit être considérablement accrue. En conséquence, la même expérience est nécessaire quand on opère avec des gaz explosifs par l'autre méthode, en raison de l'addition d'une trop grande quantité de gaz inertes, en vue de modifier la force de l'explosion, elle peut conduire à une combustion imparfaite, d'autant plus que le refroidissement produit sur le tube et sur le gaz peut abaisser la température au-dessous de celle qui est nécessaire. Dans tous les cas où la composition approximative d'un gaz est connue, il n'y a pas de difficulté à fixer la quantité d'oxygène ou d'hydrogène, suivant les cas, qui est nécessaire à la détonation, et la pression à laquelle il faut opérer. Pour opérer systématiquement, il est bon de se rappeler certains points observés pendant les diverses périodes de l'analyse. Le gaz qui est dans le vase laboratoire, avant d'être envoyé à l'eudiomètre, occupe un certain volume dans l'une ou l'autre position entre les divisions de calibrage. Après son passage dans l'eudiomètre, on fait la lecture, et l'on fixe dans sa mémoire le nombre de mm. que ce volume représente; puis, quand le gaz a été de nouveau renvoyé au vase laboratoire, on calcule la quantité de gaz avec laquelle il faut le mélanger pour le faire détoner, on note la hauteur à laquelle le mercure doit s'élever dans le tube barométrique au moment où on mesure le mélange des gaz, et quel volume du vase laboratoire avait été occupé dans une analyse précédente pour une lecture semblable.

Si tout cela est exécuté, on peut fixer immédiatement, d'après le volume des gaz mélangés, la proportion de gaz combustible à ajouter, et la pression sous laquelle le gaz a été mesuré.

Un autre coup d'œil sur le volume que le gaz occupe dans l'eudiomètre, avec une comparaison de la pression notée sur le baromètre, permet, avec un peu de pratique, de dilater immédiatement le mélange au point que sa détonation donne des résultats satisfaisants. Il ne faut pas accorder une trop grande confiance aux marques qui indiquent des capacités égales sur le vase laboratoire, tout particulièrement si l'on traite de petites quantités de gaz; il est toujours prudent de comparer les volumes constatés avant et après l'addition de l'oxygène ou de

l'hydrogène, afin de s'assurer que l'on a ajouté une suffisante quantité de gaz, et de permettre d'apprécier la pression sous laquelle on doit faire cette détonation.

Calcul des résultats de l'analyse de l'eau.

MATIÈRE DOSÉE.	VOLUME D'EAU EN EXPÉRIENCE.	VOLUME OU POIDS obtenu OU EMPLOYÉ.	FACTEURS pour GRAINS PAR GALLON.
Cl.....	100 c.c. ou dm.....	c.c. ou dm. AgAzO ₃ normal.....	× 0.7 = Cl.
»	140 dm. ($\frac{1}{30}$ gallon)	dm. » »	× 0.5 = Cl.
Az à l'état HAzO ₃ (Crum).....	250 c.c.....	c.c. de AzO.....	× 0.175 = Az.
	250 dm.....	» »	× 0.27 = Az.
AzH ₃ cuivre zinc ou aluminium...	350 dm. ($\frac{1}{20}$ gallon)	» »	× 0.193 = Az.
	100 c.c.....	grammes d'AzH ₃ ...	× 576.45 = Az.
»	50	»	× 1152.9 = Az.
	150 dm.....	Grains d'AzH ₃	× 33.43 = Az.
AzH ₃ libre ou al- buminoïde.....	100	»	× 57.64 = Az.
	500 c.c.....	AzH ⁴ Cl c.c. normal.	× 0.0014 = AzH ₃ .
»	700 dm.....	dm. »	× 0.01 = AzH ₃ .
	O absorbé.....	250 c.c.....	10, 15 ou 20 c.c.
permanganate....			ou $2 - \frac{B^*}{A}$) = 0.
»	350 dm.....	10, 15 ou 20 dm.	× 0.02 (-ou 1.5
		permanganate....	
Total des matiè- res solides.....	250 c.c.....	Grammes.....	× 280.0.
»	350 dm.....	Grains.....	× 20.0.

* A = c.c. ou dm. de la solution d'hyposulfite correspondant à 10 c.c. ou dm. de permanganate. B* = c.c. ou dm. de la solution d'hyposulfite employée après que la réaction est terminée.

**COMPARAISON DES POIDS ET DES MESURES ANGLAIS AVEC LES
POIDS ET LES MESURES MÉTRIQUES.**

1. *Poids.*

Milligramme	=	0,01543235	grains
Centigramme	=	0,1543235	«
Décigramme	=	1,543235	«
Gramme	=	15,43235	«

2. *Mesures de longueur.*

Millimètre	=	0,03937	pouces
Centimètre	=	0,3937	«
Décimètre	=	3,937	«
Mètre	=	39,37	«

Pour convertir les degrés centigrades en degrés Fahrenheit,
et réciproquement :

$$(C^{\circ} \times 1,8) + 32 = F^{\circ}.$$

$$(F^{\circ} - 32) \div 1,8 = C^{\circ}.$$

Pour convertir les degrés de l'hydromètre de Twaddle en
pesanteur spécifique :

$$(\text{Degrés de Twaddle} \times 5) + 1,000 = \text{Pesanteur spécifique.}$$

$$(\text{Pesanteur spécifique} - 1,000) \div 5 = \text{Degrés Twaddle.}$$

INDEX.

- Acétate de chaux commercial, 79.
Acétates des terres alcalines, 79.
— métalliques, 79.
— de calcium, 79.
Acide acétique, 77.
— arsénieux et iode, 75.
— azotique, 41, 77, 133.
— carbonique, 87, 90.
— — dans l'eau, 90.
— — dans l'air, 93.
— — dans les boissons, 91.
— — dosé avec l'appareil SCHEIBLER, 94.
— chlorhydrique, 76.
— chromique, 113.
— citrique, 80, 81.
— oxalique, 81.
— phosphorique, 82, 274, 277, 280, 283.
— — dans l'urine, 359.
— — des engrais, 379.
— — du guano, 377.
— — de l'eau, 438, 464, 469.
— rosalique, 86.
— silicique, 438.
— sulfhydrique, 323.
— sulfocyanique, 132.
— sulfureux, 316, 498.
— sulfurique, 77, 317.
— — précipitation directe, 321.
— — dans l'urine, 360.
— tannique, 325.
— — du thé, 330.
— tartrique, 83; ses eaux mères, 85.
Acide urique, 361.
Acides, table pour leur analyse, 76.
— combinés aux sels neutres, 98.
— libres dans les solutions métalliques, 44.
— dans l'urine, 365.
Acidimétrie, 75.
Acier, 196.
Adoucissement de l'eau, 456.
Air et anhydride carbonique, 498.
Albumine dans l'urine, 365.
Albuminoïde ammoniacque, procédé, 463, 465.
Alcalimétrie, 32, 100.
Alcalis, titrage, 48, 130.
Alumine et magnésie, 213.
Aluminium (procédé de l'), 470.
Amidon, indicateur, 120.
Ammoniacque, dosage, 65, 66.
— dans l'urine, 363.
— de l'eau, 397, 471.
— albuminoïde, 463, 473.
— et azotates, dosage de l'azote, 266.
Analyse sanitaire de l'eau 464.
Analyses volumétriques, principes, 1.
— — calculs, 28.
— — sans burette, 8.
— — sans poids, 7.
— — par précipitation, 127.
— — par saturation, 32.
— — par distillation, 121, 143, 153, 158, 189.
— — par oxydation ou réduction, 103.

- Analytiques, procédés directs et indirects, 30.
 Antimoine, 139.
 Argent, essai commercial, 290, 292.
 — et acide sulfocyanique, 132.
 — solution décimale, 128.
 — solutions, essais, appareils, 295.
 Arséniate d'uranium, 143.
 Arseniates, 142, — dans l'eau, 440.
 Arsenic, 142.
 Arsénite de sodium, 126.
 Azotates, dosage, 236, 265.
 — par le couple zinc-cuivre, 428.
 — indirect, 130.
 — en présence des matières organiques, 247.
 — par conversion en ammoniac, 250.
 — par l'indigo, 253.
 — de l'eau, 392.
 Azote, à l'état d'ammoniac dans l'eau, 448, 465.
 — à l'état d'azotites et d'azotates, 236, 425, 427, 449, 465, 469.
 — organique de l'eau, 400.
 — inorganique total, 450.
 — des matières organiques, 75.
 — dosage par conversion en ammoniac, 238, 250, 397.
 — par la méthode de GAY-LUSSAC, 236.
 — par la méthode de l'indigo, 253, 428.
 — indirect, 130.
 Azotites, dosage, 268.
 — par la méthode de GRIESS, 431.
 — dans l'eau, 392, 393, 431.
 Balance, 6.
 Baryte (sels de) dans l'eau, 439.
 Baryum, dosage, 145.
 — dans l'eau, 439.
 Bases libres, en solutions métalliques, 44.
 Bichromate, solution décimale, Bismuth, dosage, 145.
 Blanchiment (poudre de), 154, 225.
 Bromates, 156.
 Brome, dosage, 147.
 Bromures, 190.
 BUNSEN appareil électrolytique, 505.
 — de distillation, 121.
 Burette, 8.
 Burettes de BINKS, 15.
 — de GAY-LUSSAC, 14.
 — de GEISSLER, 15.
 — de MOHR, 10.
 Cadmium, 148.
 Calcium, dosage, 149.
 — ses sels dans l'eau, 438.
 Carbone et azote organiques de l'eau, 400, 443.
 Carbonates, 87.
 — solubles dans les acides, 89.
 — solubles dans l'eau, 64.
 — terreux dans l'eau, 64, 438.
 — alcalins, 48, 51.
 Cendres noires, 54.
 — perlées, 63.
 — de soude, 54.
 Cérium, 151.
 Chaux et magnésie dans l'urine, 363.
 Chlorates, analyse, 156.
 — dosage indirect, 131.
 Chlore, 131 ; gazeux, 154.
 — dans l'eau, 394, 434, 452, 464, 468.
 Chlorure stanneux, 115, 170.
 Chlorures décolorants, 154, 225.
 — mélangés aux iodures, bromures, 190.
 Chromate potassique indicateur, 129.
 Chromates, dosages, 158.
 Chrome, 157.
 Citron (jus de), dosage d'acide citrique, 81.
 CLARK, dureté de l'eau, 434.
 — adoucissement de l'eau, 454.
 Cobalt, 161.
 Cochenille, 34.
 Colorimètre, 135.
 Coralline, 36.
 CROM, tube à azote, 424.

- Cuivre, dosage colorimétrique, 176.
 — — dans l'eau, 440.
 — — dans ses minerais, 163-172.
 — — par méthodes div., 163.
 Curcuma (papier de), 34.
 Cyanoferrides et cyanoferrures, 182, 183, 186.
 Cyanogène, 179.
 Dureté de l'eau, 434, 452, 467, 476.
 Eau, tension de vapeur, 420.
 Eaux, 386.
 — considérations générales, 454.
 — réactifs pour son analyse, 387.
 — matières solides, 423.
 — calculs d'analyses, 548.
 — d'égout, 386.
 — du gaz, 69.
 — diverses, 461.
 Engrais, 377.
 — phosphatés, 379.
 Eosine, 36.
 ERDMANN, flotteur, 18, 137.
 Etain, 331.
 Eudiomètre, 480.
 Facteurs pour les calculs, 28.
 FEHLING, 301, 308.
 Fer, dosage par le permanganate, 111.
 — — à l'état de sels ferreux, 194.
 — — à l'état de sels ferriques, 198.
 — — colorimétrique, 202.
 — — comparatif, 209.
 — — à l'état d'oxyde ferreux, 113, 194.
 — — par le chlorure cuivreux, 208.
 — — par l'hyposulfite, 200.
 — — par le chlorure stanneux, 197, 198.
 — — par l'iode de potassium et l'hyposulfite, 201.
 — — dans l'acier, le fer, 196.
 — — dans les silicates, 207.
 — — dans l'eau, 438.
 — minerais magnétiques, 206.
 — — spathiques, 206.
 — — divers, 203, 208.
 Ferricyanures, 181, 183, 186.
 Ferrocyanures, 182.
 Flotteur d'ERDMANN, 18, 136.
 FRANKLAND, appareil, 409.
 FRESSENIUS, appareil de distillation, 122.
 — dosage d'acide phosphorique, 380.
 Fruits, dosage de l'acide citrique, 81.
 Galactose, 305.
 Gaz, 478.
 — appareils à gaz, gravure, graduation, 479.
 — — de Mc LEON, 524.
 — — de THOMAS, 540.
 — — perfectionnés, 519.
 — absorbés par l'hydrate potassique, 498.
 — non absorbés par l'hydrate potassique, 500.
 — dosés directement, 495.
 — dosés indirectement, 503.
 — pipette à —, 416.
 — eaux du —, 69.
 — oléifiant, 502.
 — calculs d'analyses, 531.
 Graduation des instruments, 480.
 Gravure des tubes, 483.
 Guano, 377.
 Hématites, 205.
 Hydrocarbures, analyse, 500.
 Indicateurs, 32.
 — des couleurs azo, 35.
 — ferrique, 133.
 Indigo, dosage, 185.
 — pour le dosage des azotates, 253.
 Instruments gradués, 479.
 Iodates, analyse, 156.
 Iode, 188.
 — solution décimale, 118.
 — libre et combiné, dosage, 190.
 — oxydation dans l'eau, 190, 191.
 — et hyposulfite sodique, 116.
 Iodures, 190.
 JOULIE, dosage d'acide phosphorique, 284.
 Kainite brute, analyse, 63.
 KNAPP, solution, 302.
 Léulose, 305.
 Lies, dosage de l'acide tartrique, 86.
 Liqueurs mères alcalines, analyse, 54.

- Luck, dosage d'acide phosphorique, 380.
 Magnésie et alumine, 213.
 — et chaux dans l'urine, 363.
 — (sejs de) dans l'eau, 439.
 Maltose, 305.
 Manganèse, 214.
 — dosage, 215, 219, 227, 228.
 — — colorimétrique, 221.
 — — dans la fonte, l'acier, 221.
 — — de petites quantités, 221.
 — — dans les minerais et alliages, 217, 225.
 — — dans le spiegeleisen, 222.
 — — minerais de, leur décomposition par HCl, 225, 226.
 Matières en suspension dans l'eau, 432, 453.
 — solides totales de l'eau, 442, 477.
 Mercure, 230.
 Mesures et poids, 20, 549.
 — vases mesureurs, 17.
 Métaux et minéraux dans l'eau, dosage, 438.
 Microscope pour l'examen des eaux, 477.
 NEUBAUER, dosage de l'acide phosphorique, 380.
 Nickel, 117, 236.
 Oléfiant (gaz), 502.
 Or, 184.
 OUEMANS, dosage du fer, 200.
 Oxyde d'azote, 501.
 Oxyde de carbone, 501.
 Oxygène, dosage, 501.
 — de l'eau, 453.
 — absorbé, 474.
 — (procédé de l') pour analyse, 466.
 — sa préparation, 391.
 PAVY, solution cupro-ammoniacale, 309.
 Permanganate, analyse, 105.
 — solution, titrage 105, 109.
 Permanganate, solution pour tannin, 327.
 — calculs des analyses, 112.
 Phénolplthaléine, 36.
 Phosphates des minerais, 381.
 — précipités, 385.
 — dosage, 272 à 290.
 — — par l'acide citrique, 284.
 — du guano, 379.
 Phosphatés (engrais), 379.
 Pipettes, 15, 17; à gaz, 416.
 Plomb, dosage, 209.
 — dans l'eau, 440.
 — raffiné, essai, 213.
 Poids, mesures, 20, 549, 17.
 POIRIER, orangé, 35.
 PORTER CLARK, eau adoucie, 454, 456.
 Potasse, dosage, 48, 51.
 — dosage en présence de la soude, 52.
 — dans l'eau, 439.
 — dans l'urine, 367.
 — dosage indirect, 130.
 — séparée à l'état de bitartrate, 63.
 Poudre de blanchiment, 154, 225.
 Procédés d'analyses directs, indirects, 30.
 Salt Cake, 58.
 Saumure, 61.
 Savon, 61.
 Sel ammoniac, 69.
 — brut, 61.
 — solution décimormale, 129.
 Sels alcalins, 48.
 — solubles des terres alcalines, 64.
 Sol, analyse mécanique, 369.
 — — chimique, 373.
 Solution décimormale d'argent, 128.
 — — d'arsénite sodique, 126.
 — — de bichromate potasse, 115.
 — — d'hyposulfite de sodium, 119.
 — — de sel marin, 129.
 — — d'iode, 118.

- Solution décimormale de sulfocyanate d'ammonium, 133.
- Solutions normales, 25; leur préparation, 36; leur valeur exacte, 45.
- Solutions normales, ammonio-cuprique, 44.
- — de baryte caustique, 43.
- — de potasse caustique, 42.
- — de carbonate potassique, 39.
- — de soude caustique, 42.
- / — de carbonate sodique, 39.
- — de chlorure stanneux, 511.
- — d'acido chlorhydrique, 40.
- — — azotique, 41.
- — — oxalique, 40.
- — — sulfurique, 39.
- Solution semi-normale d'ammoniaque, 43.
- Solution d'uranium, 274.
- Soude dans l'eau, 439.
- dans l'urine, 367.
- dosage indirect, 53, 130.
- Soufre dans les pyrites, les minerais, 309.
- dans le gaz d'éclairage, 315.
- SPRENGEL (pompe de), 407.
- STOLBA, méthode alcalimétrique, 287.
- Sucre, 298.
- dans l'urine, 360.
- essai dit du sucre pour les eaux, 478.
- Sucre de lait, 305.
- Sulfate d'ammoniaque, 69.
- Sulfate de fer et d'ammoniaque, 105.
- Sulfate sodique, 58.
- Sulfites, hyposulfites, 316.
- Sulfocyanure d'ammonium, 133.
- Sulfures alcalins, 316.
- Superphosphates, 288, 383.
- avec fer et alumine, 289.
- Tartrates, 83.
- Tartres impurs, 86.
- Terre, 369 :
- Terres alcalines, 64.
- leurs sels solubles, 64.
- Thé, dosage du tannin, 330.
- Tournesol, papier, 34. Solution, 32.
- Tropœolines, 35.
- Uranium, dosage, 333.
- solution, 274.
- (résidus d)', leur traitement, 287.
- Urée, dosage, 351.
- Urine, analyse, 346.
- Vanadium, dosage, 346.
- Vapeur d'eau, table de tensions, 420.
- Vinaigre, dosage d'acides minéraux libres, 78.

FIN.