

TRAITÉ
D'ANALYSE CHIMIQUE
PAR LA MÉTHODE
DES LIQUEURS TITRÉES

A LA MÊME LIBRAIRIE

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, analyse par des liqueurs titrées, analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des sols, des engrais, des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres, alcalimétrie, chlorométrie, par R. FRESENIUS, professeur de chimie à l'Université de Wiesbaden. Cinquième édition française, traduite sur la 6^e édition allemande. 1 vol. in-8 de 1237 pages, avec 237 gravures dans le texte. 14 fr.

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE

Des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, des sols, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale, par R. FRESENIUS. Septième édition française, traduite sur la 14^e édition allemande, par le D^r L. GAUTIER. 1 vol. in-8, avec gravures dans le texte et 1 planche spectrale chromolithographiée 7 fr.

PRÉCIS D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

Par A. CLASSEN, directeur du laboratoire de chimie de l'École polytechnique d'Aix-la-Chapelle. Traduit de l'allemand sur la 3^e édition. 1888. 1 vol. in-18, avec 73 gravures dans le texte. 6 fr.

PRÉCIS D'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE

Par A. CLASSEN. Traduit de l'allemand sur la 3^e édition. 1888. 1 vol. in-18, avec gravures dans le texte 3 fr. 50

TRAITÉ COMPLET D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX ESSAIS INDUSTRIELS

Publié avec la collaboration de plusieurs chimistes, par J. POST, professeur à l'université de Goettingue, traduit de l'allemand par L. GAUTIER. 1 vol. gr. in-8 de VIII-1143 pages, avec 227 gravures dans le texte. 28 fr.

TRAITÉ PRATIQUE D'ANALYSE CHIMIQUE

Par la méthode volumétrique, par E. FLEISCHER, traduit de l'allemand sur la 2^e édition, par L. GAUTIER. 1 vol. in-8, avec gravures dans le texte. . . 8 fr.

MANUEL PRATIQUE DE L'ANALYSE INDUSTRIELLE DES GAZ

Par C. WINKLER, professeur de chimie à l'École des mines de Freiberg, traduit de l'allemand par Blas, 1886. 1 vol. gr. in-8^o de 150 pages, avec 53 gravures dans le texte. 4 fr. 50

F. MOHR

TRAITÉ
D'ANALYSE CHIMIQUE

PAR LA MÉTHODE
DES LIQUEURS TITRÉES

REVU ET AUGMENTÉ

PAR LE PROFESSEUR A. CLASSEN

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE D'AIX-LA-CHAPELLE

TROISIÈME ÉDITION FRANÇAISE

TRADUITE PAR LE D^r L. GAUTIER

SUR LA SIXIÈME ÉDITION ALLEMANDE

AVEC 201 GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS
LIBRAIRIE F. SAVY

77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

—
1888

PRÉFACE

Les analyses volumétriques ou à l'aide de liqueurs titrées n'ont été pendant longtemps employées que pour un très petit nombre de substances. On ne connaissait guère autrefois que les essais alcalimétriques et chlorométriques, ceux des indigos et les essais d'argent. Ces divers procédés avaient été perfectionnés ou imaginés par Gay-Lussac.

Actuellement les *analyses par les liqueurs titrées* sont appliquées à l'essai d'un très grand nombre de corps, et elles s'accroissent encore chaque jour, car les avantages qu'elles présentent en maintes circonstances sur les procédés de l'analyse pondérale sont unanimement reconnus.

C'est surtout par une grande rapidité d'exécution que se recommandent les méthodes volumétriques, puisque souvent elles exigent cent fois et mille fois moins de temps que les procédés analytiques ordinaires.

Il serait même parfois à peu près impossible de recourir aux méthodes pondérales pour satisfaire aux besoins de l'industrie et du commerce, qui exigent la réponse pour ainsi dire immédiate à la question posée. Ainsi, la détermination de la teneur en carbonate de sodium des soutes du commerce peut être faite en quelques instants à l'aide d'un acide normal. Elle exige au contraire un

temps très long, si l'on opère par les procédés ordinaires, et, dans la plupart des cas, les erreurs sont beaucoup plus considérables avec ces derniers.

Pour déterminer, par exemple, la valeur du chlorure de chaux, il suffit de quelques minutes lorsqu'on emploie une liqueur normale, tandis qu'il faudrait plusieurs heures pour effectuer cette même détermination à l'aide de précipités, qu'il est nécessaire de laver, sécher et peser avec un grand soin; et d'ailleurs, indépendamment du temps, quelle facilité d'exécution! De simples ouvriers font chaque jour des essais chlorométriques parfaitement exacts, tandis que les procédés par précipitation, lavage et pesée supposent une très longue pratique des manipulations chimiques.

On peut avancer sans exagération qu'il est presque impossible de doser commercialement le chlore des hypochlorites autrement qu'avec des liqueurs normales. De même, l'essai des manganèses est aussi sûr et bien plus rapide par la méthode volumétrique que par les procédés ordinaires.

La rapidité d'exécution constitue donc le principal avantage des analyses par les liqueurs titrées, mais elle ne diminue en rien leur exactitude. Elles comportent au contraire, en général, un degré de précision remarquable. Ainsi, par exemple, dans le dosage du fer à l'aide du permanganate de potassium, le fer est d'abord dissous et amené au minimum d'oxydation; dans sa solution acide, très étendue et presque incolore, on verse ensuite avec une burette graduée une solution titrée de permanganate. Le fer, en se suroxydant, détruit la couleur violette de la liqueur titrée, mais, dès que la suroxydation est achevée, le permanganate ne peut plus être décoloré, et il suffit d'une seule goutte de réactif en excès pour communiquer au mélange une teinte violette persistante. A ce signe on reconnaît que l'opération est terminée, et, comme on sait à quelle quantité de fer correspond un volume déterminé de liqueur normale, il est facile de

calculer la proportion de métal représentée par le nombre de centimètres cubes de solution titrée qu'on a employé.

L'alumine, la chaux, la magnésie, l'acide phosphorique, etc., qui souvent accompagnent l'oxyde de fer et en rendent le dosage si difficile et si lent par la méthode pondérale, ne gênent en rien l'analyse de cet oxyde par les liqueurs titrées, et l'on comprend aisément que, le fer une fois peroxydé, il suffise dans tous les cas de la moindre trace de caméléon en excès pour communiquer au mélange de tous les corps que nous venons de nommer la coloration violette qui indique la fin de l'analyse. La présence de substances étrangères dans l'oxyde de fer ne nuit donc aucunement soit à la rapidité, soit à l'exactitude du dosage. Il suffira toujours de quelques minutes pour connaître à 2 ou 3 millièmes près la quantité de fer contenue dans un minerai, un produit métallurgique, etc.

On ne doit donc pas s'étonner si les procédés volumétriques, autrefois uniquement employés dans les usines, n'ont pas tardé, en se perfectionnant et se multipliant, à pénétrer aussi dans les laboratoires de chimie. Les liqueurs normales sont, en effet, actuellement d'un usage journalier aussi bien pour les recherches scientifiques que pour les essais industriels et commerciaux.

Aussi espérons-nous que cette nouvelle édition du livre de Fr. Mohr, revue et complétée des travaux les plus récents par M. le professeur A. Classen, recevra de la part des chimistes le même accueil que les deux éditions précédentes.

Novembre 1887.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Instruments.

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 1 |
| Burettes..... | 2 |
| Burette en communication directe avec le flacon de liqueur titrée..... | 17 |
| Burette de Gay-Lussac..... | 21 |
| Pipettes..... | 29 |
| Ballons jaugés. — Système métrique des poids et mesures..... | 38 |
| Principes de la méthode volumétrique..... | 48 |
| Différentes méthodes volumétriques..... | 51 |
| Analyses sans burettes..... | 55 |
| Analyses sans poids..... | 56 |
| Balances et poids..... | 59 |
| Préservation contre les vapeurs..... | 64 |
| Dessiccation..... | 65 |
| Séparation des précipités sans papier à filtre..... | 66 |
| Calculs..... | 67 |

CHAPITRE II

Alcalimétrie.

| | |
|---|-----|
| Généralités..... | 70 |
| Première méthode, suivant Gay-Lussac. — Carbonate de sodium, point de départ de l'alcalimétrie..... | 70 |
| Indicateurs employés dans l'alcalimétrie..... | 71 |
| Préparation de la solution normale de carbonate de sodium..... | 86 |
| Préparation de l'acide normal..... | 88 |
| Opération alcalimétrique d'après la première méthode..... | 89 |
| Contrôle exact du titre des liqueurs..... | 90 |
| Seconde méthode (de Mohr). — Acide oxalique, point de départ de l'alcalimétrie..... | 92 |
| Préparation de l'acide oxalique normal..... | 95 |
| Préparation de l'alcali normal..... | 95 |
| Opération alcalimétrique suivant la seconde méthode..... | 100 |
| Sodium..... | 101 |
| Potassium..... | 102 |
| Hydrates de sodium et de potassium mêlés avec des carbonates alcalins..... | 104 |
| Monocarbonates alcalins à côté de bicarbonates alcalins..... | 106 |
| Potassium et sodium en combinaiious salines..... | 107 |
| Métaux des alcalis et des terres alcalines sous forme de sels à acides organiques..... | 108 |
| Ammoniaque..... | 108 |
| Ammoniaque combinée dans les sels neutres..... | 113 |
| 1. Avec les liqueurs normales..... | 114 |
| 2. Méthode de Pettenkofer..... | 114 |
| 3. Dosage direct..... | 114 |
| Calcium, baryum, strontium et magnésium..... | 117 |
| Calcium..... | 120 |
| Carbonate de calcium dans les eaux naturelles..... | 121 |
| Carbonate de magnésium en dissolution..... | 122 |
| Baryum..... | 123 |
| Strontium..... | 124 |
| Sucre de cannes..... | 124 |
| Acide azotique..... | 124 |
| Acide carbonique..... | 126 |
| Zinc..... | 131 |
| Oxyde de magnésium (magnésie)..... | 132 |

| | |
|--|-----|
| Acide sulfurique combiné, <i>a.</i> Méthode directe par le carbonate alcalin..... | 134 |
| <i>b.</i> Méthode par reste par le carbonate de baryum..... | 135 |
| <i>c.</i> Méthode directe par le carbonate de plomb..... | 136 |
| <i>d.</i> Méthode directe par le carbonate de strontium..... | 136 |
| Acidimétrie..... | 139 |
| 1. Méthode générale..... | 139 |
| 2. Méthode de Kieffer..... | 141 |
| 3. Méthode de Pettenkofer..... | 144 |
| Acide chlorhydrique..... | 147 |
| Acide azotique..... | 147 |
| Acide sulfurique..... | 148 |
| Bisulfates de potassium et de sodium..... | 148 |
| Bichromate de potassium..... | 148 |
| Acide phosphorique (acide arsénique) et phosphates..... | 149 |
| Acide sulfureux..... | 152 |
| Acide carbonique..... | 153 |
| Oxyde d'aluminium, alumine..... | 157 |
| Acide acétique..... | 159 |
| Acide tartrique..... | 161 |
| Tartre..... | 162 |
| Bitartrate de sodium..... | 162 |
| Acide citrique..... | 163 |
| Acide succinique..... | 163 |
| Acide salicylique..... | 163 |
| Acide oxalique et sel d'oseille..... | 164 |
| Potassium combiné, dosé à l'état de bitartrate de potassium..... | 164 |
| Potasse et soude dosées à l'état de fluosiliciures..... | 169 |
| Acide borique..... | 171 |
| Acidité de l'urine..... | 171 |
| Éther acétique (éthers composés en général)..... | 173 |
| Hydrate de chloral..... | 175 |
| Dosage des acides dans les liquides colorés (vinaigre, acide pyroligneux, vin, moût, etc.)..... | 175 |
| Méthode générale de dosage des acides dans les sels métalliques..... | 177 |
| Détermination des équivalents par titrage..... | 179 |

CHAPITRE III

Analyses par oxydation et réduction.

| | |
|---|-----|
| Généralités..... | 181 |
| Caméléon minéral. — Réaction du permanganate de potassium sur le protoxyde de fer ou l'acide oxalique. — Propriétés du caméléon..... | 183 |
| Préparation du caméléon..... | 187 |
| Fixation du titre du caméléon..... | 189 |
| 1. Avec le fer métallique..... | 190 |
| 2. Avec le sulfate double de fer et d'ammonium..... | 192 |
| 3. Avec l'acide oxalique..... | 193 |
| 4. Avec le prussiate jaune de potasse..... | 195 |
| 5. Par voie iodométrique..... | 195 |
| Calcul des analyses faites avec le caméléon..... | 196 |
| Remarques pratiques sur l'emploi du caméléon..... | 000 |
| Correction des analyses dans lesquelles on a dépassé le poids final.. . . . | 199 |
| Fer..... | 199 |
| Manganèse..... | 203 |
| Préparation de la solution de caméléon d'après Volhard..... | 207 |
| Préparation de la solution de protochlorure d'antimoine, d'après Meineke... . | 208 |
| Peroxydes..... | 209 |
| Acide permanganique..... | 209 |
| Acide oxalique..... | 210 |
| Calcium..... | 210 |
| — Plomb..... | 211 |
| Bismuth..... | 213 |
| Cuivre..... | 214 |

TABLE DES MATIÈRES

XI

| | |
|---|-----|
| Prussiate jaune de potasse..... | 216 |
| Bleu de Berlin. — Bleu de Paris..... | 219 |
| Prussiate rouge de potasse..... | 220 |
| Acide chlorhydrique..... | 221 |
| Acide azotique..... | 221 |
| Acide azoteux..... | 223 |
| Acide phosphorique..... | 225 |
| Acide sulfhydrique..... | 227 |
| Zinc..... | 230 |
| Cadmium..... | 231 |
| Étain..... | 231 |
| Mercure..... | 233 |
| Molybdène..... | 234 |
| Tungstène..... | 235 |
| Uranium..... | 236 |
| Acide titanique..... | 237 |
| Or..... | 237 |
| Oxygène dissous dans l'eau..... | 237 |
| Peroxyde d'hydrogène..... | 238 |
| Acide sulfurique..... | 239 |
| Acide chlorique..... | 239 |
| Acide chromique..... | 240 |
| Acide borique..... | 241 |
| Chlore et hypochlorites..... | 241 |
| Iode combiné..... | 243 |
| Glycose (sucre de raisin)..... | 243 |
| Acide urique..... | 244 |
| Facteurs des différents corps dosés par la solution empirique de caméléon avec 5,643 gr. de permanganate de potassium par litre..... | 245 |

CHAPITRE IV

Acide chromique (bichromate de potassium et protoxyde de fer).

| | |
|---------------------------------------|-----|
| Généralités..... | 247 |
| Fer..... | 252 |
| Chrome..... | 254 |
| Uranium..... | 255 |
| Oxydes de manganèse..... | 256 |
| Cuivre..... | 256 |
| Acide azotique..... | 256 |
| Méthodes de Streng et de Kessler..... | 256 |

CHAPITRE V

Iode et hyposulfite de sodium.

| | |
|---|-----|
| Action mutuelle de l'iode et de l'hyposulfite..... | 258 |
| Liqueurs normales et fixation du titre..... | 260 |
| Essai ultérieur des deux liquides..... | 262 |
| Solution d'amidon..... | 265 |
| Opérations préliminaires..... | 266 |
| Dosage de l'iode..... | 269 |
| Méthode de Bunsen..... | 272 |
| Iode libre ou combiné. 1. Iode libre..... | 274 |
| 2. Iode combiné. a. Avec le perchlorure de fer ou le sul- fate de peroxyde de fer..... | 275 |
| b. Avec le protochlorure ou le sulfate de cuivre..... | 277 |
| c. Avec l'acide hypoazotique..... | 278 |
| Dosage de l'iode par oxydation..... | 279 |
| Acide hyposulfureux..... | 282 |
| Chlore libre..... | 284 |
| Brome libre..... | 285 |

| | |
|---|-----|
| Iode et brome combinés..... | 285 |
| Hypochlorites. — Chlorures décolorants..... | 286 |
| Cyanogène en combinaison..... | 288 |
| Acide sulfureux..... | 290 |
| Acide sulfhydrique (sulhydrométrie)..... | 291 |
| 1. Avec la solution décime d'iode..... | 291 |
| 2. Par le cuivre et l'hyposulfite de sodium..... | 292 |
| Analyse des combinaisons qui avec l'acide chlorhydrique se décomposent en dégageant de l'acide sulfhydrique ou sulfureux..... | 292 |
| Oxyde d'antimoine..... | 296 |
| Plomb..... | 297 |
| Étain..... | 298 |
| Prussiate rouge..... | 300 |
| Mercure..... | 303 |
| Cuivre..... | 304 |
| Fer. 1. Par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium..... | 306 |
| 2. Par le protochlorure d'étain et la solution d'iode..... | 312 |
| Ozone..... | 315 |
| Acide azotique..... | 316 |
| Acide chlorique..... | 317 |
| Acide iodique..... | 318 |
| Acide bromique..... | 319 |
| Acide chromique..... | 319 |
| Baryum..... | 320 |
| Oxydes de manganèse..... | 321 |
| Peroxyde de cobalt..... | 322 |
| Peroxyde de nickel..... | 323 |
| Cérium..... | 324 |
| Acide azotique..... | 324 |
| Composés nitreux dans les eaux naturelles..... | 328 |
| Sucre de raisins..... | 329 |
| Acides sélénique, manganique, ferrique, peroxyde de plomb, d'argent, acide vanadique..... | 331 |
| Acide periodique..... | 331 |
| Dosage iodométrique des acides..... | 332 |
| Acide phénique..... | 333 |
| Alcaloïdes..... | 334 |

CHAPITRE VI

Arsénite de potassium ou de sodium et chlore, brome et iode (chlorométrie).

| | |
|--|-----|
| Généralités..... | 336 |
| Préparation des liqueurs titrées..... | 337 |
| Solution d'amidon..... | 338 |
| Opération chlorométrique..... | 339 |
| Anhydride arsénieux (acide arsénieux)..... | 340 |
| Chlore..... | 342 |
| Hypochlorites (chlorures décolorants, liqueur de Labarraque, eau de Javel, chlorure de chaux)..... | 343 |
| Brome..... | 348 |
| Iode..... | 348 |
| Acide sulfhydrique..... | 349 |
| Ammoniaque (par l'hypochlorite de sodium bromé)..... | 352 |
| Acide azotique..... | 354 |
| Peroxyde de manganèse..... | 354 |
| Peroxydes..... | 355 |
| Acide chromique..... | 355 |

CHAPITRE VII

Analyses par précipitation.

| | |
|------------------|-----|
| Généralités..... | 357 |
|------------------|-----|

TABLE DES MATIÈRES

XIII

| | |
|---|-----|
| Cyanogène (acide cyanhydrique, cyanures)..... | 358 |
| <i>a.</i> Avec la solution d'argent, d'après Liebig..... | 358 |
| <i>b.</i> Avec la solution d'argent, d'après Volhard..... | 363 |
| <i>c.</i> Avec la solution de cuivre..... | 365 |
| Chlore. <i>a.</i> Avec la solution d'argent..... | 367 |
| <i>b.</i> Avec la solution d'argent et le chromate de potassium, d'après Mohr.. | 369 |
| Solution concentrée de chlorure de sodium..... | 371 |
| Solubilité du chromate d'argent dans l'eau..... | 372 |
| <i>c.</i> Avec les solutions d'argent et de sulfocyanure de potassium et de sul- fate de peroxyde de fer, d'après Volhard..... | 373 |
| <i>d.</i> Avec l'azotate de bioxyde de mercure..... | 374 |
| Brome (d'après Volhard)..... | 374 |
| Iode. D'après Volhard..... | 375 |
| Sous forme d'iodeure de palladium..... | 376 |
| Chlore, brome et iode dans les combinaisons organiques..... | 379 |
| Chlore, brome et iode dans les combinaisons minérales..... | 379 |
| Chlore et brome..... | 380 |
| Chlore et iode..... | 384 |
| Dosage des chlorures métalliques en présence de sulfocyanures..... | 386 |
| Palladium..... | 386 |
| Thallium..... | 386 |
| Argent..... | 387 |
| <i>a.</i> Avec le chlorure de sodium..... | 387 |
| 1. D'après le système..... | 387 |
| 2. Essais empiriques et techniques d'argent..... | 387 |
| Phénomènes chimiques particuliers à la méthode..... | 389 |
| Préparation des liqueurs titrées..... | 392 |
| Essai préliminaire..... | 393 |
| Calcul de l'essai à prendre..... | 394 |
| Prise de l'essai..... | 395 |
| Dissolution de l'essai..... | 395 |
| Précipitation de 1 gramme d'argent..... | 396 |
| Dernière opération de l'analyse..... | 400 |
| Substances nécessaires pour faire un essai..... | 402 |
| 1. Argent pur..... | 402 |
| 2. Acide azotique..... | 403 |
| 3. Sel marin..... | 404 |
| Correction relative à la température..... | 405 |
| Métaux étrangers dans l'argent..... | 405 |
| Solidification inégale des alliages d'argent..... | 406 |
| <i>b.</i> Avec l'iodeure de potassium..... | 407 |
| <i>c.</i> Avec le sulfocyanure d'ammonium, d'après Volhard..... | 409 |
| Alcalis, carbonates alcalins, terres alcalines, acide carbonique, azote, etc., dosés par l'argent..... | 410 |
| Protoxyde de mercure..... | 415 |
| Bioxyde de mercure. <i>a.</i> Avec le sel marin..... | 417 |
| <i>b.</i> Avec le prussiate rouge..... | 420 |
| <i>c.</i> Avec le sulfocyanure d'ammonium..... | 421 |
| Zinc. <i>a.</i> Avec le prussiate jaune..... | 422 |
| <i>b.</i> Avec le prussiate rouge..... | 422 |
| <i>c.</i> Avec le sulfure de sodium..... | 424 |
| Sulfures alcalins, acide sulfhydrique..... | 428 |
| Acide sulfurique. <i>a.</i> Avec les sels de plomb..... | 429 |
| <i>b.</i> Avec les sels de baryum..... | 432 |
| <i>c.</i> Soufre dans les pyrites, les blendes, dosé à l'état d'acide sulfuriq. | 435 |
| Baryum..... | 435 |
| Acide chromique..... | 437 |
| Oxyde de plomb. <i>a.</i> Avec le sulfate de potassium..... | 437 |
| <i>b.</i> Avec le sulfure de sodium..... | 438 |
| <i>c.</i> Avec le chromate de neutre de potassium..... | 439 |
| Iodure de potassium..... | 440 |
| Acide phosphorique..... | 441 |
| <i>a.</i> Avec les sels d'uranium..... | 441 |

| | | |
|---|--|-----|
| | <i>b.</i> Avec les sels de plomb..... | 447 |
| | <i>c.</i> Même méthode modifiée par Schwarz..... | 450 |
| | <i>d.</i> Avec l'azotate d'argent..... | 451 |
| Acide arsénique..... | | 451 |
| Bismuth..... | | 452 |
| Uranium..... | | 452 |
| Alumine..... | | 452 |
| Magnésie et protoxyde de manganèse..... | | 453 |
| Cuivre. 1. Par le sulfure de sodium..... | | 454 |
| | <i>a.</i> Dans une solution ammoniacale suivant Pelouze..... | 454 |
| | <i>b.</i> Dans une solution acide..... | 456 |
| | 2. Par le cyanure de potassium..... | 456 |
| | 3. Avec le sulfocyanure de potassium.. | 457 |
| Manganèse..... | | 458 |
| Cobalt..... | | 459 |
| Acide sulfhydrique..... | | 460 |
| Urée..... | | 461 |
| Sucre de raisin (miel, sucre de fruits, glycose, sucre de diabète)..... | | 463 |
| Sucre de lait..... | | 472 |

CHAPITRE VIII

Applications.

| | |
|--|-----|
| Généralités..... | 474 |
| Cendres de bois..... | 474 |
| Cendres lessivées..... | 476 |
| Potasse. — Carbonate de potassium..... | 478 |
| Charbon de vinasse (cendre de betteraves)..... | 482 |
| Soude..... | 485 |
| Soude brute..... | 488 |
| Eaux mères des soudières..... | 492 |
| Régénération du soufre des charrées de soude..... | 494 |
| Ilyposulfite de sodium extrait des charrées de soude..... | 496 |
| Eau des usines à gaz..... | 496 |
| Pierre à chaux..... | 498 |
| Dolomie..... | 499 |
| Baryte. — Strontiane. — Chaux..... | 499 |
| Eaux salées naturelles. — Eau mères..... | 500 |
| Sel marin..... | 501 |
| Incrustations des poêles à évaporation..... | 501 |
| Incrustations des chaudières..... | 502 |
| Salpêtre de potasse..... | 503 |
| Salpêtre raffiné..... | 504 |
| Salpêtre de soude (salpêtre du Chili)..... | 505 |
| Aluns..... | 506 |
| Poudre d'os, phosphorites, superphosphates, coprolithes..... | 507 |
| <i>a.</i> Poudre d'os..... | 507 |
| <i>b.</i> Phosphorites naturels de la Lahn, de Sombrero, de l'île Backer, de l'Estramadure, etc..... | 509 |
| <i>c.</i> Superphosphates..... | 518 |
| <i>d.</i> Coprolithes..... | 526 |
| Guano..... | 527 |
| Gypse..... | 535 |
| Sulfate de sodium..... | 536 |
| Chlorures de potassium et de sodium..... | 537 |
| Poudre à tirer..... | 538 |
| Zéolithes..... | 539 |
| Augite. — Hornblende..... | 541 |
| Feldspaths..... | 542 |
| Acide carbonique..... | 544 |
| 1. Combiné, dosé en poids..... | 545 |
| 2. Combiné, dosé en volume..... | 552 |
| 3. Libre. <i>a.</i> Dans l'atmosphère..... | 559 |

TABLE DES MATIÈRES

XV

| | |
|---|-----|
| <i>b.</i> Dans l'air respiré..... | 564 |
| 4. Libre, dissous dans un liquide sous pression..... | 572 |
| Analyse des eaux minérales..... | 574 |
| Dosage de l'acide carbonique total, libre et combiné..... | 576 |
| Dosage des éléments solides..... | 581 |
| Dosage des sels solubles dans l'eau..... | 583 |
| Dosage des sels insolubles dans l'eau..... | 585 |
| Eaux sulfureuses..... | 586 |
| Eaux minérales salines..... | 587 |
| Analyse des eaux de fontaines, de sources, de rivières..... | 591 |
| <i>a.</i> Analyse générale..... | 591 |
| <i>b.</i> Analyse spéciale..... | 597 |
| <i>c.</i> Dureté des eaux..... | 597 |
| <i>d.</i> Matières organiques dans l'eau..... | 600 |
| Terre arable..... | 604 |
| Prise de l'essai..... | 606 |
| Dosage des éléments : 1. Acide carbonique..... | 608 |
| 2. Chlore, peroxyde de fer, chaux, magnésie..... | 608 |
| 3. Détritres organiques, acide humique..... | 609 |
| 4. Ammoniaque..... | 612 |
| 5. Acide sulfurique..... | 613 |
| 6. Alcalis..... | 613 |
| 7. Acide phosphorique..... | 614 |
| Fontes, acier, ferro-manganèse..... | 615 |
| 1. Dosage du fer..... | 616 |
| 2. Dosage du carbone..... | 619 |
| 3. Soufre..... | 625 |
| 4. Manganèse..... | 628 |
| 5. Tungstène..... | 630 |
| 6. Silicium..... | 630 |
| 7. Phosphore..... | 631 |
| 8. Cuivre..... | 632 |
| Charbon dans le graphite..... | 633 |
| Manganèses..... | 634 |
| 1. Par l'acide oxalique..... | 638 |
| 2. Par le chlore dégagé..... | 641 |
| 3. Par les sels de protoxyde de fer..... | 643 |
| 4. Par une quantité déterminée d'acide oxalique et titrage de l'acide non oxydé..... | 644 |
| 5. A l'aide du nitromètre de Lunge..... | 649 |
| Minerais de fer et de manganèse mélangés..... | 650 |
| Météorites. — Recherche des silicates..... | 651 |
| Analyse des fers météoriques..... | 653 |
| Chaux carbonatée magnésifère. — Ankérite. (Séparation du fer et du manganèse d'avec les alcalis et les terres.)..... | 655 |
| Oxydes de fer magnétique dans les basaltes..... | 657 |
| Phosphate de fer. — Limonite..... | 661 |
| Acides sulfurique et phosphorique et cuivre dans les minerais de fer..... | 662 |
| Sulfate de fer et sulfate de cuivre..... | 662 |
| Sulfates de fer, sulfate de cuivre et sulfate de zinc..... | 664 |
| Sulfate de cuivre et de zinc dans les liqueurs acides (liquide des piles)..... | 664 |
| Sulfure de fer artificiel..... | 665 |
| Soufre..... | 666 |
| Soufre dosé alcalimétriquement en acide sulfurique dans les pyrites et les blendes..... | 667 |
| Minerais de fer..... | 668 |
| Fer chromé..... | 670 |
| Minerais de cuivre et produits des fonderies..... | 672 |
| <i>a.</i> Minerais oxydés..... | 672 |
| <i>b.</i> Minerais sulfurés..... | 672 |
| 1. Cuivre précipité à l'état métallique..... | 672 |
| 2. Cuivre séparé à l'état de sous-sulfure..... | 674 |
| 3. Méthode volumétrique..... | 677 |

| | |
|---|-----|
| 4. Méthode mixte | 678 |
| 5. Méthode électrolytique..... | 680 |
| Minerais de zinc..... | 683 |
| Zinc métallique..... | 689 |
| Alliage de cuivre et de zinc (laiton, tombac, similor)..... | 690 |
| Alliage de cuivre et d'étain (bronze, métal des canons, des cloches)..... | 691 |
| Minerais de plomb..... | 691 |
| Plomb métallique..... | 694 |
| Acétate neutre de plomb..... | 696 |
| Minium..... | 697 |
| Alliages d'étain et de plomb..... | 698 |
| Alliages de plomb et d'antimoine..... | 699 |
| Sel d'étain..... | 701 |
| Nickel dans ses minerais..... | 701 |
| Argentan..... | 704 |
| Cobalt et nickel..... | 708 |
| Antimoine et arsenic..... | 709 |
| Minerais de mercure..... | 710 |
| Minerais d'étain..... | 712 |
| Jaune de chrome..... | 713 |
| Terre d'alun..... | 714 |
| Argile..... | 716 |
| Houille..... | 717 |
| Lignite et tourbe..... | 719 |
| Séparation de la magnésie d'avec les alcalis..... | 720 |
| Acides minéraux bruts. 1. Acide chlorhydrique..... | 722 |
| 2. Acide sulfurique..... | 724 |
| 3. Acide azotique..... | 724 |
| Verre soluble..... | 724 |
| Urine. Chlorure de sodium..... | 725 |
| Urée..... | 728 |
| Acide phosphorique..... | 731 |
| Chaux. Fer. Acide urique..... | 732 |
| Acide libre. Ammoniaque..... | 734 |
| Acide carbonique libre. Potasse et soude..... | 736 |
| Sucre. Iode..... | 737 |
| Somme des éléments solides..... | 738 |
| Poids spécifique..... | 738 |
| Sédiments..... | 738 |
| Indigo..... | 738 |
| Cochenille..... | 747 |
| Morphine..... | 747 |
| Savons..... | 749 |
| Tannins..... | 751 |
| Bière..... | 756 |
| 1. Dosage de l'alcool..... | 758 |
| 2. Extrait de malt..... | 759 |
| Vin..... | 759 |
| Lait..... | 761 |
| Crème de tartre..... | 763 |
| Acide tartrique, acide citrique..... | 765 |
| Fruits sucrés, raisins, etc..... | 767 |
| Analyse technique des gaz..... | 767 |
| Emploi de la méthode volumétrique en pharmacie..... | 773 |

Appendice.

| | |
|--|-----|
| Mesure de la densité des solides avec les pipettes..... | 777 |
| Mesure de la densité des liquides avec les vases gradués servant aux analyses volumétriques..... | 780 |
| Densité des solides ou des liquides au moyen de flotteurs..... | 781 |
| Sur la recherche de nouvelles méthodes volumétriques..... | 782 |
| Tables..... | 785 |

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE

PAR LA MÉTHODE
DES LIQUEURS TITRÉES

CHAPITRE PREMIER

INSTRUMENTS

Introduction.

Le but de la *Méthode d'analyse par les liqueurs titrées* ou *d'analyse volumétrique*, c'est de faire des analyses chimiques quantitatives en s'appuyant sur des phénomènes faciles à reconnaître et saisissables à la vue. Les liquides dont on se sert ont une composition, un *titre*, exactement déterminé à l'avance, d'où est venu le nom de la méthode, et les quantités qu'on en emploie sont *mesurées* à l'aide de tubes gradués. Ce procédé permet de faire un grand nombre d'analyses en un temps beaucoup plus court et avec beaucoup moins de peine que par la méthode ordinaire des pesées, et bien souvent aussi avec plus de rigueur et une approximation plus grande. Comme les opérations se font plus vite et sont moins nombreuses, les analyses sont exposées à bien moins d'erreurs et d'accidents, contretemps fâcheux qui arrivent parfois quand on touche à la fin d'une opération pénible, et qui dès lors anéantissent les résultats d'un travail de plusieurs jours. Cette méthode par les liqueurs titrées, qui n'était dans l'origine qu'une simple opération technique destinée à indiquer la richesse des potasses ou des sodes du commerce, s'est élevée peu à peu, par la perfection des instruments et des moyens d'expérience, jusqu'à la détermination des poids atomiques et des densités des gaz. Tout en augmentant le nombre des travailleurs dans le domaine de la chimie, en leur

assurant des résultats moins limités et plus certains, elle promet à la chimie en général des développements semblables à ceux que le célèbre appareil à potasse de Liebig a fait prendre à la chimie organique, et par suite à l'agriculture et à la physiologie. La méthode volumétrique est encore en plein développement. Chaque jour apporte de nouvelles conquêtes, et toute bonne méthode nouvelle est un nouveau sens pour l'observation chimique.

Titrer, c'est à vrai dire peser sans balance, et cependant tous les résultats sont aussi nets que ceux fournis par cet instrument. C'est qu'en définitive tout revient toujours à une pesée; seulement on n'en fait qu'une, là où l'on en aurait souvent beaucoup à faire. L'exactitude d'une pesée normale se retrouve dans chaque analyse faite avec la liqueur préparée à l'aide de cette pesée. Avec un litre de liqueur d'épreuve on peut faire des centaines d'analyses. La préparation de deux litres, ou plus encore, de liqueur normale n'exige ni plus de temps ni plus de pesées que celle d'un seul litre. Ainsi, quand on en a le temps ou le loisir, on fait des pesées à l'avance, et on les utilise quand on travaille.

La fin des opérations est annoncée par des phénomènes visibles. C'est tantôt un changement de couleur comme dans l'alcalimétrie, tantôt la naissance d'un précipité comme dans le dosage du cyanogène; d'autres fois c'est un précipité qui cesse de se former, comme dans l'analyse des composés d'argent ou de chlore, ou bien c'est une couleur qui apparaît, comme lorsqu'on fait usage du caméléon minéral, ou lorsqu'on dose l'iode, etc. Tous ces caractères n'ont pas la même valeur; ils sont d'autant meilleurs qu'ils laissent moins d'incertitude, et que le phénomène produit est plus frappant pour une petite quantité de liqueur ajoutée. Aussi la recherche de nouveaux faits de ce genre, susceptibles d'être employés, est-elle le but que se proposent les chimistes qui s'occupent de cette question.

Pour ces sortes d'analyses, on se sert d'instruments à l'aide desquels on amène la liqueur titrée en contact avec le liquide à analyser. Comme ici chaque opération doit être poussée à sa limite d'exactitude, et que l'on ne peut pas, comme dans les analyses ordinaires, laisser couler un excès du liquide ajouté, les instruments doivent être construits de manière à pouvoir verser bien exactement goutte à goutte. On trouvera dans les pages suivantes la description de ceux qu'on emploie.

Des burettes.

De toutes les burettes en usage, la *burette à pince* semble remplir les meilleures conditions.

Elle consiste en un tube de verre choisi aussi bien calibré que possible et que l'on partage en cinquièmes ou en dixièmes de centimètre cube. La

partie inférieure étirée porte un renflement (fig. 1) pour pouvoir bien retenir un tube en caoutchouc de 40 à 45^{mm} de longueur, que l'on assujettira au besoin avec un peu de fil fort enroulé et noué autour de la partie étranglée. Si le renflement est suffisamment gros, le tube en caoutchouc n'a pas besoin de ligature, ce que l'on reconnaît en le mettant en place; le tube doit serrer assez fortement pour ne pas s'échapper facilement lorsqu'on manie la pince. Dans l'autre extrémité du tube en caoutchouc on introduit un bout de tube mince, étiré en pointe à l'extrémité libre et qui est suffisamment retenu par la pression du caoutchouc, parce qu'il n'a à supporter ni traction, ni pression de la colonne liquide. Le tube élastique est fermé vers son milieu au moyen de la pince.

Cette dernière est sans contredit le moyen de fermeture le plus parfait, ainsi qu'un long usage l'a démontré. Elle rivalise avec les meilleurs robinets

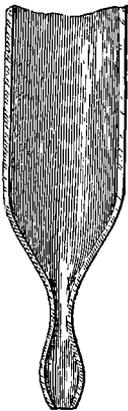


Fig. 1. — Extrémité inférieure de la burette (section verticale).

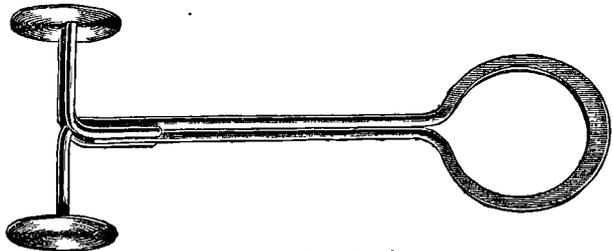


Fig. 2. — Pince fermée.

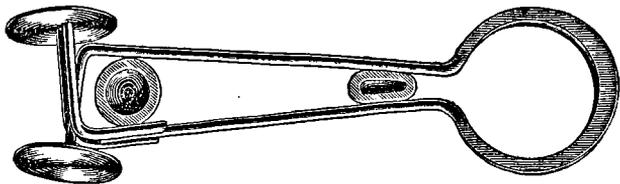


Fig. 3. — Pince ouverte.

de verre pour contenir des liquides ou des gaz, et coûte environ vingt fois moins. La pince est faite en fil de laiton cylindrique de 2 à 3^{mm} de diamètre.

Le fil, représenté en grosseur naturelle, dans les figures 2 et 3, est d'abord ployé de manière à en faire un cercle de 20 à 22^{mm} de diamètre, et les deux bouts sont ensuite étendus à côté l'un de l'autre, suivant le prolongement d'un diamètre. L'anneau est aplati au moyen d'un marteau poli sur une enclume également polie, pour lui donner une plus grande élasticité dans son plan. Une des extrémités du fil est recourbée à angle droit, et terminée par un petit bouton; l'autre est coupée à la hauteur de la courbure du premier fil, et l'on y soude de chaque côté deux autres petits bouts du même fil, courbés aussi à angle droit et se terminant tous deux par un autre bouton. Dans la position du repos, les deux bras de l'anneau sont serrés l'un contre l'autre (fig. 2). Mais, si l'on vient à presser

les deux boutons, les bras s'ouvrent et le tube en caoutchouc qui est entre eux, n'étant plus serré, permet au liquide de s'écouler (fig. 3).

Dans la forme perfectionnée de la pince, l'anneau est plus petit, les bras sont plus longs et ceux-ci peuvent s'écarter plus largement. La longueur plus grande des bras permet de régler avec plus de précision l'écoulement du liquide, et avec un anneau d'un plus petit diamètre la pression est plus forte. La pointe de la burette se trouve tout près des boutons, tandis que dans l'ancien dispositif elle était placée près de l'anneau ¹. Pour préserver les pinces contre la rouille et les acides, on les enduit avec de la cire blanche, qu'on fait fondre en chauffant, et après refroidissement on les frotte avec du graphite jusqu'à ce que leur surface soit lisse et brillante. Afin d'empêcher l'adhérence au tube en caoutchouc, on enveloppe les bras avec un petit morceau de papier ou de linge. La figure 4 représente l'extrémité inférieure de la burette.

Dans la figure 3, l'appareil à pince est représenté en coupe au moment où le tube élastique est entr'ouvert. Cesse-t-on de presser les boutons, la pince se ferme d'elle-même en vertu de l'élasticité, et l'on n'a jamais à craindre, lorsqu'on ne se sert pas de la burette, que le tube laisse couler la moindre goutte de liquide, si le caoutchouc n'est pas roide et si le fil dont est formé la pince est suffisamment fort. C'est un grand avantage sur le robinet de verre, qui peut n'être qu'à moitié fermé par inadvertance, ou dont la clef peut n'avoir pas été parfaitement rodée. Avec les robinets en verre il y a presque toujours des fuites, ou bien il se produit une cristallisation des substances dissoutes dans l'espace annulaire qui existe autour de la clef du robinet. Bien que le robinet, essayé avec de l'eau, ait été trouvé parfaitement étanche, on voit cependant les cristallisations se produire avec les solutions de caméléon, d'iode, d'acide oxalique, etc. Cette cristallisation pénètre entre la clef et la boîte et finit par soulever la clef, et dès lors le robinet commence à couler. Dans la burette à pince, la petite quantité de liquide qui se trouve dans le tube placé au-dessous de la pince peut se concentrer par évaporation et même cristalliser. C'est pourquoi il est de règle, lorsqu'il y a longtemps qu'on ne s'est servi de la burette,

¹ Les figures 2 bis et 3 bis représentent la pince avec son ancienne forme :

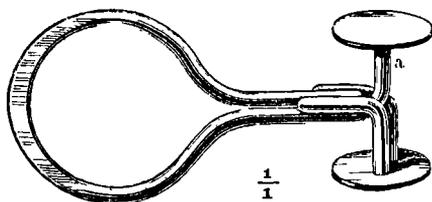


Fig. 2 bis.

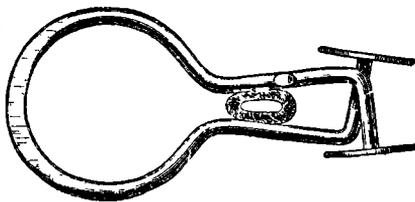


Fig. 3 bis.

d'éliminer préalablement cette petite quantité de liquide en pressant fortement sur les boutons de la pince.

On a donné aux pinces des formes très diverses, plus ou moins compliquées. On en a fait qui se ferment avec une vis. Ce système permet sans doute de mieux régler l'écoulement, mais il ne garantit pas une fermeture bien hermétique, si l'on manie la vis avec distraction. La pince au premier moment peut paraître bien serrée et un peu plus tard laisser tomber quelques gouttes de liquide, et alors non seulement on perd du liquide et la table est salie, mais encore l'analyse est perdue, parce que dans beaucoup de cas on ne peut pas travailler sans interruption, il faut souvent dans l'intervalle effectuer d'autres opérations. Si la bu-

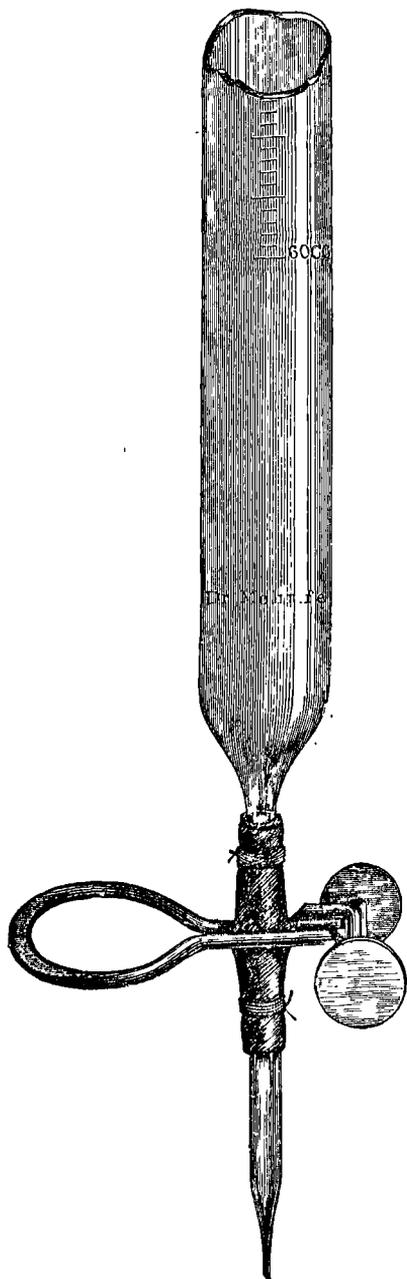


Fig. 4. — Extrémité inférieure de la burette à pince.

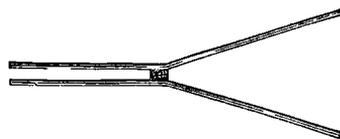


Fig. 5.

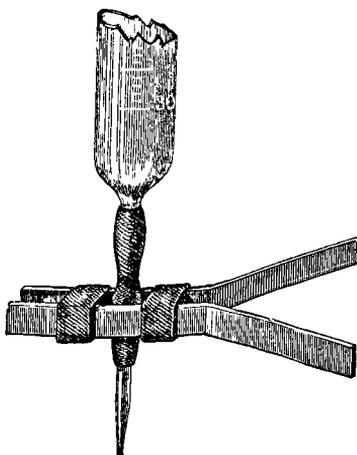


Fig. 6. — Pince en corne.

rette a laissé échapper quelques gouttes de la liqueur, tout est à recommencer. Il faut donc donner la préférence au système qui, se fermant de lui-même, garantit contre toute fuite.

Les figures 5 et 6 représentent une pince élastique qui permet aussi de régler l'écoulement. On peut la faire avec des tubes plats de thermomètre ou mieux avec des lames de corne. On prend deux petites règles de corne de 8^{mm} de large et de 5^{mm} d'épaisseur, que l'on courbe en angle obtus. Les branches de l'angle ont de 50 à 55^{mm} de longueur et 8 à 9^{mm} de largeur. Appliquant l'un contre l'autre deux côtés parallèles de façon que tout soit dans un même plan, on les fait passer dans un anneau en caoutchouc de 10 à 12^{mm} coupé dans un tube et que l'on pousse presque jusqu'au point où les lames s'écartent sous un angle d'environ 45°. Introduisant ensuite entre les deux branches parallèles le tube en caoutchouc de la burette, on rapproche les extrémités libres de la pince et on les serre l'une contre l'autre à l'aide d'un second anneau en caoutchouc. Le tube flexible de la burette est alors fortement comprimé et fermé. Entre les deux petites règles en corne, au sommet des angles, on introduit un morceau de liège de l'épaisseur du tube en caoutchouc comprimé (fig. 5); il fait l'office de point fixe autour duquel a lieu la rotation des deux branches parallèles. Si l'on presse entre les doigts les branches divergentes, les branches parallèles s'écartent et laissent couler le liquide. Cette pince est très bonne, parce que le bras de levier sur lequel on agit est long, et que l'effet se produit sur un bras plus court. Mais sa construction est un peu délicate, et pour la disposer convenablement sur la burette, de façon à assurer un bon fonctionnement, il faut toujours tâtonner un peu, tandis qu'avec la pince en laiton on obtient en toutes circonstances une fermeture hermétique. Si les branches ne sont pas assez fortement serrées, le liquide coule; il faut alors mettre deux anneaux en caoutchouc, ou en prendre un plus épais. Pour ces raisons, la pince en laiton est bien préférable.

*Gintl*¹ a donné une autre forme à la pince. Ce sont deux lames métalliques serrées l'une contre l'autre par des bandes en caoutchouc et que l'on ouvre à l'aide de deux boutons soudés à des fils métalliques. Elles ne sont pas aussi simples que les précédentes et ont surtout l'inconvénient d'ouvrir le tube complètement tant qu'on les presse, tandis que les dispositions décrites plus haut permettent, à cause de la longueur des bras du levier, d'ouvrir lentement et progressivement le tube.

La figure 7 représente une pince en fil de laiton sans aucune soudure. Ici le tube en caoutchouc est serré d'un côté par un fil, de l'autre par deux, ce qui a l'inconvénient de lui donner une courbure incommode. On peut y obvier en soudant une petite lame métallique mince à chaque fil élastique là où passera le tube en caoutchouc de la burette.

Il est bon avec toutes les pinces élastiques d'envelopper de papier le tube en caoutchouc à l'extérieur, afin que le caoutchouc ne soit pas en

¹ *Zeitschrift für anal. Chem.*, VI, 437.

contact immédiat avec le métal. Sans cette précaution, il finit par adhérer si fortement à la pince qu'on ne peut plus l'en séparer sans le déchirer. Cela arrive surtout avec le caoutchouc noir, et souvent les parois internes des tubes se collent entre elles. Il faut de préférence prendre le caoutchouc vulcanisé blanc.

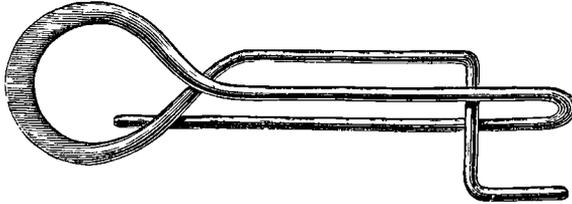


Fig. 7. — Pince métallique sans soudure.

On fait souvent usage de burettes à robinet de verre (fig. 8 et 9). La clef est creuse et percée d'une ouverture latérale qu'on met en communication avec le tube à écoulement. Ces burettes peuvent servir pour tous les liquides, même le caméléon et la solution d'iode. Dans la figure 9, le



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 11.

Burettes à robinet de verre.

cul-de-sac inférieur servira à recueillir les dépôts qui pourraient se former. On pourrait les faire en deux pièces (fig. 10), en sorte que, si le robinet vient à casser, le tube gradué peut encore servir; seulement on ne pourra pas employer cette disposition avec le caméléon et la solution d'iode. On peut se procurer facilement des tubes en verre à robinet dans

le commerce. Avec la lampe on étire en pointe une des extrémités et on la recourbe à angle droit, puis on recourbe de même l'autre extrémité en sens opposé. Par cette extrémité, on adapte le robinet, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, dans l'orifice inférieur de la burette. Une burette dont la partie inférieure s'est brisée par accident, peut, de cette façon, faire encore un bon usage.

Les burettes à robinet de verre sont beaucoup moins commodes que celles avec pince. Lorsqu'on tourne le robinet, on ne sent pas si le liquide va bientôt sortir; il faut avoir l'œil continuellement fixé sur la pointe de la burette, et il arrive facilement qu'il s'écoule un jet de liquide lorsqu'on ne veut qu'une goutte.

Le système de fermeture le plus simple est un morceau de baguette de verre d'environ 8^{mm} de longueur, qu'on enfonce au milieu du tube en caoutchouc qui est au bout de la burette; puis on place le tube effilé servant pour l'écoulement (fig. 11). Si l'on presse extérieurement le tube en

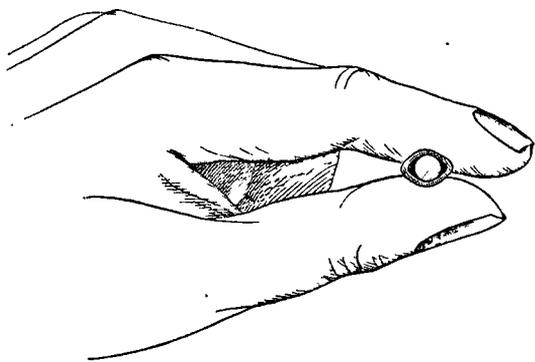


Fig. 12.

caoutchouc entre le pouce et l'index, là où se trouve le bout de baguette en verre, il se produit en dedans une ou deux ouvertures (fig. 12), par lesquelles le liquide peut couler. Ce moyen a l'avantage de permettre d'enlever la burette de son support sans la vider. Bien entendu que, avant d'opérer

avec les liqueurs titrées, il faudra essayer avec de l'eau si la fermeture est convenable.

On peut supporter une seule burette de bien des façons. Il faut toutefois que l'on puisse facilement l'élever ou l'abaisser suivant la hauteur du vase que l'on placera dessous. Au besoin, on peut prendre un support de cornue.

Un moyen bien simple, c'est de laisser pendre verticalement la burette (fig. 13). On fixe la partie supérieure du tube, là où il n'y a pas de divisions, dans un bouchon mou et assez gros; la burette passe dans le trou d'un support à entonnoir, et le bouchon est assez large pour être retenu par les bords du trou. De cette façon, le tube gradué flotte librement avec sa partie inférieure, au-dessous de laquelle on peut placer un vase d'une hauteur quelconque. Pour pouvoir facilement changer la burette contre une autre sans avoir besoin d'ôter la pince, on peut faire une entaille sur le côté du trou du support et fermer cette entaille avec un petit crochet en laiton, placé transversalement sur celle-ci, à côté du bouchon. De cette

façon, la burette ne peut pas tomber. Pour l'enlever, on rend l'orifice libre en faisant tourner le crochet.

*Diell*¹ a construit un support à burettes dont la disposition rappelle celle d'une pince. Il est représenté par les figures 14 et 15.

Des deux côtés de la pièce métallique M, traversée par la tige d'un support et fixée sur ce dernier, sont adaptées deux lames élastiques *h*, munies à leurs extrémités de plaques de liège *k*. Les deux pointes métalliques *SS*₁, pourvues de boutons, servent pour ouvrir ou fermer la pince, afin de placer la burette B à la hauteur que l'on désire.

La figure 16, qui ne demande pas d'explication, représente une disposition commode pour soutenir deux burettes. Les mâchoires élastiques en bois peuvent être serrées avec une vis. Au bout de chaque branche on colle deux lames de liège portant chacune une échancrure verticale représentant un angle dièdre droit; quand ces deux lames se touchent, elles offrent entre elles un vide rectangulaire pouvant recevoir des tubes de diamètres inégaux et les maintenir bien serrés. Le tube étant soutenu tout au bout des mâchoires, les divisions ne sont pas cachées.

Lorsque d'une analyse à une autre la burette doit rester pleine de la liqueur d'épreuve, il faut la fermer par le haut pour empêcher l'évaporation

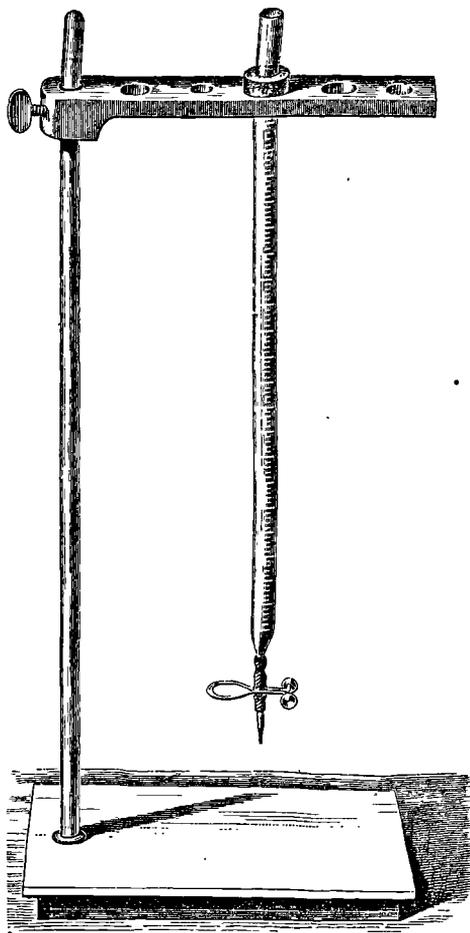


Fig. 13. — Burette suspendue.

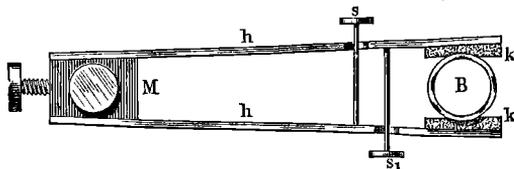


Fig. 14.

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 186.

tion. On pourrait naturellement employer pour cela de bons bouchons.

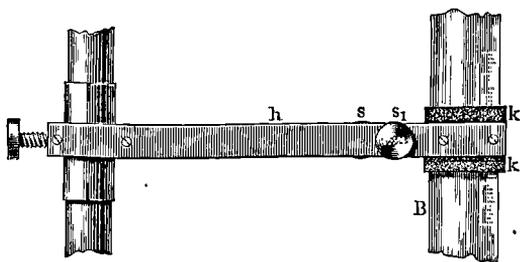


Fig. 15.

l'une devant maintenir ferme le tube. C'est pour cela qu'il est bien préférable de fermer les burettes en les coiffant avec un tube de verre plus

Mais les bouchons ne s'adaptent pas tous exactement à tous les tubes, et on ne peut guère s'en servir à cause de leur capillarité; en outre, pour les adapter aux tubes ou les enlever, il faut employer, les deux mains,

large, dont on ferme une des extrémités avec un morceau de bouchon, ou avec un entonnoir en verre dont le bec est recourbé sur le côté.

On peut aussi recouvrir la partie supérieure de la burette avec un tube à essais, dont la transparence permet la lecture des divisions.

Quand on a beaucoup d'analyses à faire, le changement de burettes, pour passer d'un travail à un autre, est une opération ennuyeuse, surtout quand, la burette n'étant pas sèche, il faut la rincer chaque fois avec le nouveau liquide. On est alors naturellement conduit à se servir de plusieurs burettes dont chacune est toujours destinée au même liquide. Mais dans ce cas il serait gênant

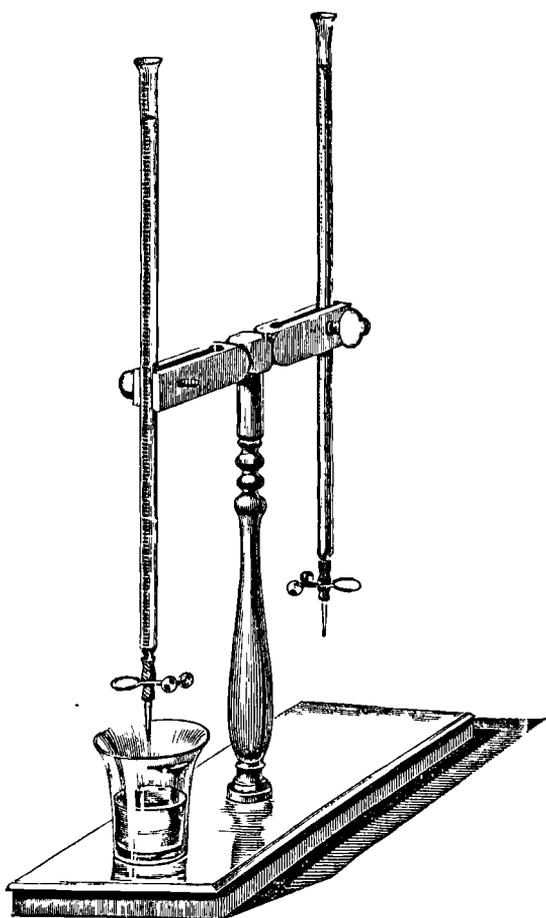


Fig. 16. — Support pour deux burettes.

d'avoir un support particulier pour chacune, ce qui en outre exigerait beaucoup d'emplacement. C'est pourquoi on en réunit un certain

nombre sur un support unique, à l'aide duquel on peut les faire tourner autour d'un axe commun.

La figure 17 représente une pareille étagère. Au centre d'une forte planche de noyer, de 29 à 30 centimètres de côté, recouverte d'une plaque

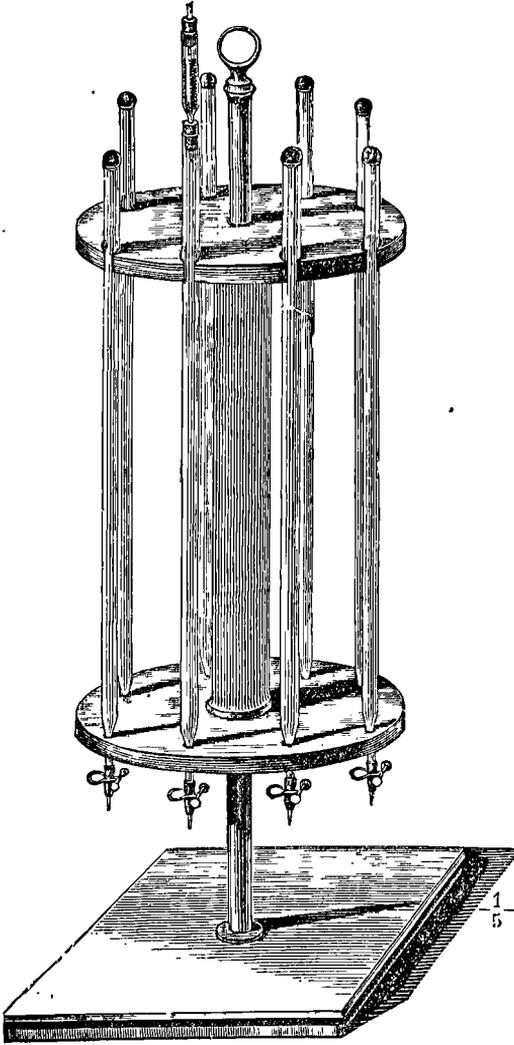


Fig. 17. — Étagère à burettes.

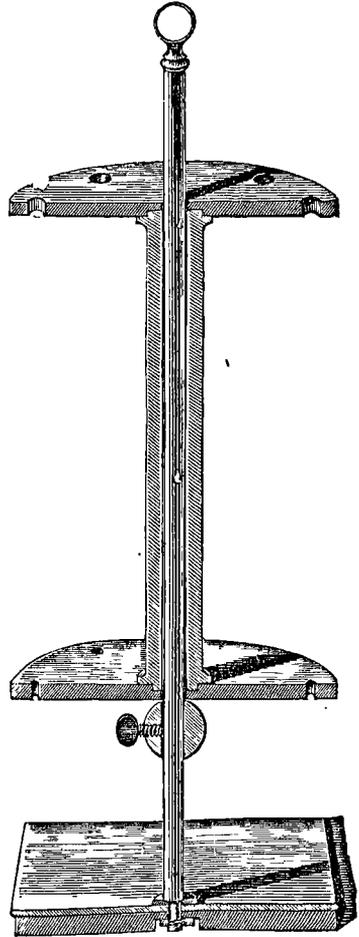


Fig. 18. — Étagère à burettes
(section verticale).

de porcelaine, on fixe solidement une tige ronde de fer ou de laiton portant un petit soubassement circulaire à la base, et fixée au-dessous de la tablette avec un écrou.

Le long de cette tige peut glisser un appareil formé de deux disques circulaires horizontaux en bois réunis par un tuyau également en bois.

Celui-ci est d'un diamètre un peu plus grand que la tige, pour qu'il n'y ait pas de frottement; seulement les deux disques sont percés de deux ouvertures centrales suffisantes pour laisser passer à frottement doux la tige centrale, afin que tout l'appareil puisse tourner autour de l'axe sans qu'il y ait toutefois de ballotement. On peut voir ces détails dans la figure 18, de même que la boule qui supporte le tout, et qui est retenue à l'aide d'une vis de pression, pour permettre d'élever ou d'abaisser l'appareil suivant la hauteur des vases qu'on placera dessous.

Les burettes sont maintenues en les plaçant dans des trous disposés sur les bords des deux disques, ceux de l'étage supérieur étant fendus en avant pour qu'on puisse voir du haut en bas les divisions des tubes. L'espace libre entre les deux disques peut servir à placer différents petits objets utiles, tels qu'un entonnoir pour remplir les burettes, un petit morceau de suif, du papier, un crayon, etc. En mettant ce support au bord de la table du laboratoire, on peut, sans changer de place, employer successivement toutes les burettes en tournant les disques jusqu'à ce qu'on ait amené devant soi celle qui convient. Comme dans la plupart des travaux à exécuter on emploie deux liquides différents, et par conséquent deux burettes, ainsi par exemple l'acide oxalique et la soude caustique, la solution d'urane et le sel de phosphore, il est bon de placer les deux liquides correspondants dans deux burettes voisines. Mais dans chaque cas il ne faut pas oublier de bien étiqueter les tubes, sans quoi on s'exposerait à des méprises fâcheuses.

En commençant, il faut d'abord remplir les burettes jusqu'au trait 0. On y arrive en versant du liquide au-dessus de ce trait et en le laissant ensuite couler jusqu'à ce qu'il atteigne le zéro, car de cette manière la surface aura la même forme que celle qu'elle affectera à la fin de l'opération. La lecture se fait donc toujours dans les mêmes circonstances. L'excédent de la liqueur qu'on a dû verser est reçu dans le flacon; de la main gauche on le tient incliné sur la table et au-dessous de l'orifice inférieur de la burette, en même temps que de la main droite on manœuvre la pince. On ne regarde que la division, sans se préoccuper des mains. Aussitôt que le ménisque liquide atteint le zéro, on lâche la pince et on commence son travail. A-t-on terminé avec la première liqueur, on tourne le support pour amener l'autre burette devant soi et on achève son analyse.

C'est de règle de tout écrire immédiatement, et cela avec autant de détails qu'il le faut, pour que plus tard il n'y ait pas de doute sur les opérations. Si l'on ne veut pas remplir de nouveau les burettes, il faut avoir soin de noter leur état, et il est bon pour cela de les vider chaque fois jusqu'à la division principale la plus voisine. Ainsi par exemple on inscrira sur son cahier de notes : acide oxalique normal marque 22 C. C.

Il est important, en remplissant avec la liqueur d'épreuve, de ne pas laisser pénétrer de bulles d'air, ou se former de mousse, ce qui arrive facilement, surtout pour les liquides alcalins et le caméléon. On obvie à cet inconvénient en courbant latéralement l'extrémité d'un petit entonnoir en verre (fig. 19), qu'on souffle soi-même, et qu'on emploie pour faire couler le liquide dans le tube.

Muencke a construit un support à burettes (fig. 20), analogue au précédent, mais qui offre sur ce dernier l'avantage d'une stabilité plus grande et est disposé de façon qu'on puisse



Fig. 19. — Burette avec entonnoir.

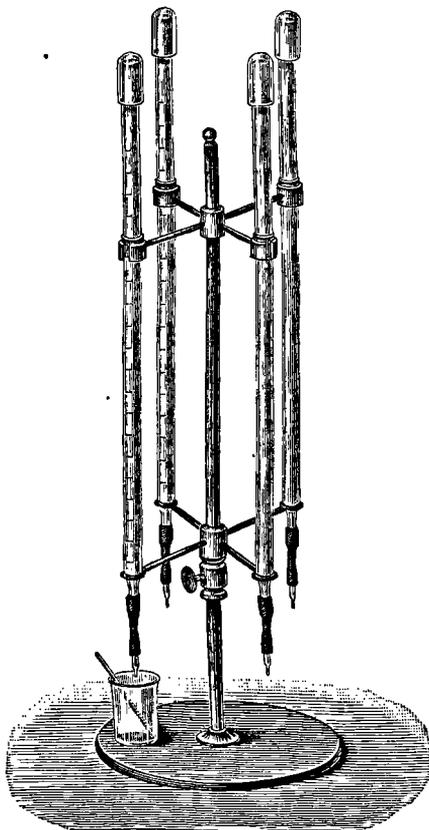


Fig. 20. — Support à burettes de Muencke.

y placer, dans l'ordre que l'on désire, des burettes de toutes grosseurs (jusqu'à 22 millimètres de diamètre).

Un autre dispositif, également dû à *Muencke*, se distingue par sa grande simplicité et sa grande commodité; la figure 21, qui le représente, ne demande pas d'explication.

On a proposé beaucoup d'autres burettes, surtout celles à robinet en verre à canal horizontal, ou à canal vertical (fig. 8 et 9). Les premières ne sont pas bonnes, parce que le corps du robinet, qui est conique, a une tendance naturelle à sortir de sa cavité, ce que facilite encore la pression du liquide. Aussi il faut avoir soin de presser toujours le robinet contre le tube; si on l'oublie, on aura des pertes. Le robinet à canal vertical reste en place par son propre poids; mais quand on le tourne, il faut le regarder

pour savoir s'il est assez ouvert et surtout aussi s'il est bien fermé, tandis qu'avec la simple pince il suffit de l'abandonner pour que la fermeture soit assurée. Or, qu'un robinet soit mal fermé, et il n'en faut pas davantage pour qu'une analyse soit perdue. Les robinets ferment d'autant mieux que leur clef est plus cylindrique, mais celle-ci s'use bien plus rapidement et son canal peut, au bout de quelque temps, ne plus correspondre avec celui du tube. On a aussi proposé de fermer les burettes à la partie inférieure

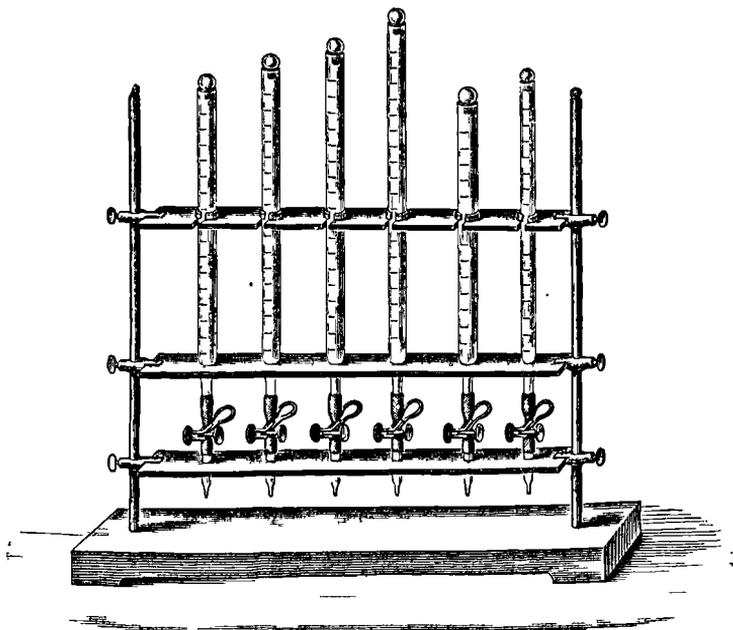


Fig. 21. — Autre support à burettes de Muencke.

au moyen d'une longue baguette de verre usée à l'émeri en forme de bouchon dans l'orifice d'écoulement; en soulevant la baguette, on permet au liquide de s'écouler. De tous les dispositifs, c'est le plus mauvais, car il faut que l'opérateur ait la main droite en l'air pour manœuvrer la baguette de verre, pendant que son œil doit être fixé sur la pointe de la burette. La très longue tige du bouchon a un certain jeu dans l'ouverture supérieure de la burette, et cependant elle doit maintenir fermé son orifice inférieur. S'il se dépose des corps solides, on peut, en forçant le bouchon, briser la pointe de la burette. La baguette de verre gêne le remplissage et s'oppose à ce que l'on puisse fermer la burette pour obvier à l'évaporation; si l'on veut limiter le mouvement de la tige et empêcher l'évaporation au moyen d'un bouchon percé d'un trou, il faut, lors du remplissage, soulever le bouchon sans la baguette, opération qui exige une certaine adresse. Si la simplicité est le critérium du bon et du vrai, rien n'est

meilleur et plus simple que la burette à pince ou celle à petit bouchon de verre dans le caoutchouc (fig. 11 et 12).

Disons maintenant quelques mots sur la lecture des divisions et la correction. La lecture se fera toujours dans les mêmes conditions, c'est-à-dire que tout sera identique quand on affleurerà au zéro, et quand on observera à la fin de l'analyse. On sait qu'un liquide, placé dans un vase dont il mouille les parois, s'élève par l'effet de l'attraction moléculaire le long de ces parois au-dessus du niveau hydrostatique. Comme les tubes que l'on emploie ici sont toujours étroits, l'influence de cette attraction s'étend sur toute la surface du liquide, aucune partie de celle-ci n'est plane, et elle affecte une forme concave, dont on ne peut apprécier avec



Fig. 22.



Fig. 23.

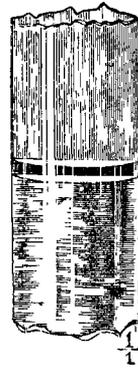


Fig. 24.

Lecture des niveaux dans les burettes.

exactitude que le point le plus bas. Mais la surface du liquide réfléchit très différemment la lumière suivant son incidence et suivant la nature des objets environnants, de telle sorte que, dans chaque appartement, il faut chercher à placer l'appareil et à se placer soi-même de la manière la plus convenable pour que la lecture de la division du tube se fasse avec le plus d'exactitude possible. Les apparences seront toutes différentes suivant la position qu'on occupera.

Si l'on regarde un tube de verre d'environ 17^{mm} de diamètre intérieur en partie plein d'eau, à l'endroit où se trouve le niveau du liquide, on voit à peu près ce qui est représenté dans la figure 22. On distingue deux lignes concaves fermées vers le haut par deux cordes, mais tout est assez confus. Si l'on regarde le même tube en se tournant du côté d'une muraille bien éclairée, l'apparence est celle de la figure 23. Les deux lignes concaves enveloppent un espace obscur, recouvert en haut par un segment lumineux. Les objets obscurs placés derrière le verre se réfléchissent mieux dans la partie vide du tube sur la partie opposée que dans la partie remplie de liquide. Le point le plus bas de la surface miroitante paraît

obscur en opposition avec la lumière; mais, comme on ne peut pas toujours avoir devant soi une muraille bien éclairée, il est important de s'arranger de manière à pouvoir s'en passer. Si l'on place une feuille de papier blanc bien éclairée derrière un tube à moitié plein, on voit ce qui est représenté dans la figure 24. Les arcs terminés par les cordes paraissent blancs, et l'intervalle compris entre eux est obscur.

Si maintenant on colle bout à bout un morceau de papier noir glacé et un autre morceau de beau papier blanc, et si l'on place la ligne de séparation du noir et du blanc, le noir étant en dessous, à 2 ou 3^{mm} de distance du point le plus bas de la surface liquide, celle-ci, par réflexion, se dessine noire comme du charbon sur le fond de papier blanc, et l'on a

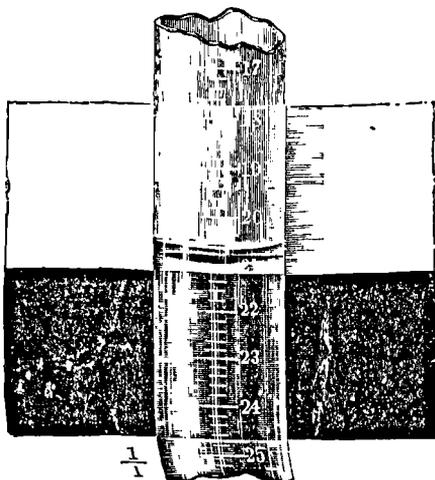


Fig. 25. — Lecture avec réflecteur.

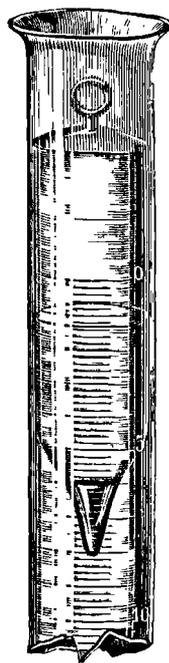


Fig. 26. — Flotteur d'Erdmann. T

ainsi le moyen le plus exact de faire la lecture (fig. 25). Si l'on place le papier noir en haut, la ligne de séparation étant toujours à la même hauteur, la surface du liquide apparaît blanche sur le fond noir. Toutefois la première disposition est plus certaine. On aura donc toujours sous la main quelques feuilles de papier ainsi préparées, ou bien on fera dans un de ces papiers deux fentes l'une au-dessous de l'autre, et on le glissera le long du tube pour l'amener à la place qu'il doit occuper. L'exactitude de ce procédé ne laisse rien à désirer; l'erreur qui pourrait en résulter est moindre que celle inhérente à la manière de reconnaître la fin de la réaction, et dès lors se trouve atteinte toute la rigueur qu'on peut exiger de la méthode.

Ce que nous venons de dire sur la manière de faire les lectures peut s'appliquer à toutes les espèces de burettes ou de pipettes.

Erdmann a imaginé de lire le niveau du liquide au moyen d'un flotteur. C'est en quelque sorte un petit aréomètre (fig. 26), qui n'a qu'un trait circulaire au milieu de sa partie large. Il est absolument indispensable que ce petit appareil flotte tout à fait verticalement, que par suite son centre de gravité soit dans l'axe vertical géométrique. La construction d'un pareil instrument n'est pas sans offrir quelques difficultés. Le trait doit être extrêmement ténu. Pour l'usage, on laisse toujours le flotteur dans la burette pour laquelle il est destiné. Lors de la lecture, on n'observe pas le niveau du liquide, mais seulement la marque circulaire. La burette est au zéro lorsque le trait est au zéro, et alors le liquide monte légèrement au-dessus du zéro. Comme c'est la même chose pour toutes les positions du flotteur, la lecture est exacte. Les flotteurs ne sont bons qu'avec des burettes bien calibrées; si elles sont coniques, les résultats ne s'accordent pas avec ceux donnés par la lecture directe sans flotteur. Avec les tubes étroits ils sont inutiles, mais avec les tubes larges ils sont très avantageux.

Les burettes livrées par les fabricants ont toujours besoin d'être corrigées. Pour déterminer l'erreur d'une burette, on la remplit avec de l'eau distillée à 17°,5 et on fait couler successivement 2 à 4 C. C. dans un petit tube taré muni d'un bouchon, puis on détermine le poids de l'eau. La différence entre la quantité d'eau pesée et lue constitue la correction pour le niveau observé, correction que l'on doit marquer sur la burette avec le diamant.

Burettes en communication directe avec le flacon de liqueur titrée.

Dans les opérations techniques, comme la fabrication de la soude, dans les fabriques de vinaigre, les bureaux de contrôle des monnaies, les stations agronomiques, etc., il est des analyses déterminées que l'on a à répéter souvent et pour lesquelles il ne faut qu'un petit nombre de liquides titrés et de burettes. Dans ces cas, l'emploi de burettes en communication directe avec le flacon de liqueur titrée est extrêmement commode et empêche, s'il est besoin, l'altération spontanée de la liqueur. Le flacon contenant cette dernière étant placé à un niveau supérieur à la burette, on le fait communiquer avec celle-ci, de façon qu'il suffise d'ouvrir la pince pour que la burette se remplisse d'elle-même de bas en haut. Il ne faut jamais que ce remplissage se fasse par en haut au moyen d'un entonnoir, parce que le liquide, en coulant le long des parois de la burette, est mis largement en contact avec l'air, et il peut alors s'altérer par évaporation et oxydation, et en outre il donne facilement naissance à des bulles. Dans le rem-

plissage par en bas le liquide monte avec une surface plane et n'est pas du tout touché par l'air; de plus, la partie vide de la burette se trouve toujours dans le même état d'humidité. On peut adopter la disposition suivante, applicable à toute burette à pince. La figure 27 représente les pièces séparées et la figure 28 montre la partie inférieure de la burette montée.

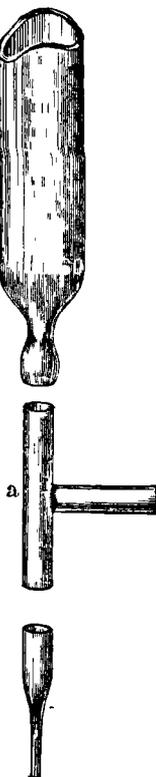


Fig. 27.

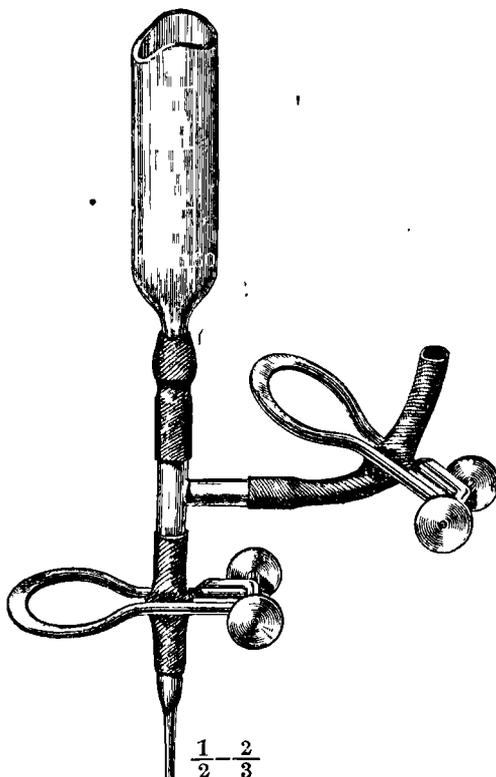


Fig. 28. — Burette communiquant avec le flacon de liqueur titrée.

Entre la burette et son petit tube d'écoulement on adapte au moyen de tubes en caoutchouc un tube de verre *a*, en forme de T; l'ajutage latéral est mis en communication avec le flacon de liquide titré à l'aide d'un tube en caoutchouc fermé avec une pince.

On pose le flacon sur une planchette de façon que son fond soit un peu au-dessous du sommet de la burette (fig. 29). Le goulot est fermé avec un bouchon percé de trois trous : dans l'un passe un tube deux fois recourbé, dont la branche inférieure plonge au fond du flacon tandis que la branche extérieure est reliée au tube latéral inférieur de la burette. Il fonctionne comme un siphon, pouvant vider tout le flacon, quand on ouvre la pince latérale. Le deuxième trou permet de mettre en communication, à l'aide d'un tube de verre, la partie vide du flacon avec celle de la burette; enfin,

on adapte au troisième trou un tube en U ou un tube à boules par lequel pénètre l'air quand la burette se vide. Ce tube peut être rempli avec différentes substances convenablement choisies suivant la nature du liquide employé, par exemple avec des morceaux de soude caustique si le flacon renferme une solution normale de soude ou du sulfure de sodium, etc. On peut supprimer le tube faisant communiquer la partie supérieure du flacon avec celle de la burette et fermer celle-ci avec une bille ou un tube à chaux sodée ou tout autre.

Si l'on a un flacon à tubulure inférieure, cela sera plus commode et il ne faudra plus adapter au bouchon que le tube en U. En ouvrant la pince du tube latéral, on remplit la burette un peu au-dessus du zéro, puis on amène l'affleurement de la surface liquide concave en manœuvrant la pince inférieure. Il faut s'assurer, avant de procéder à l'analyse, que toutes les fermetures sont bonnes, que le liquide ne monte pas seul dans le tube et que le robinet inférieur ne coule pas.

On peut au besoin établir le flacon dans une petite armoire fermée, de façon à le maintenir à une température presque constante, ce qui offre une garantie pour la constance de composition du liquide.

La figure 30 représente une autre disposition fort commode, qui offre en même temps l'avantage de toujours se remplir exactement jusqu'au zéro. Le liquide titré, sur lequel l'acide carbonique de l'air expiré ne peut avoir

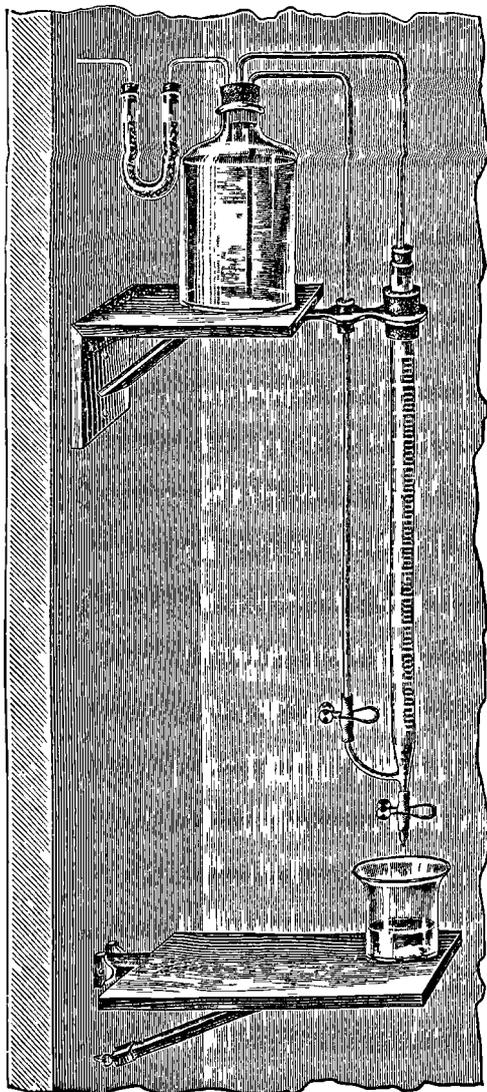


Fig. 29.

aucune action nuisible, est contenu dans un flacon placé à une hauteur telle que le niveau dans le flacon soit un peu au-dessous du zéro de la burette. Le bouchon est traversé par deux tubes de verre : l'un plonge

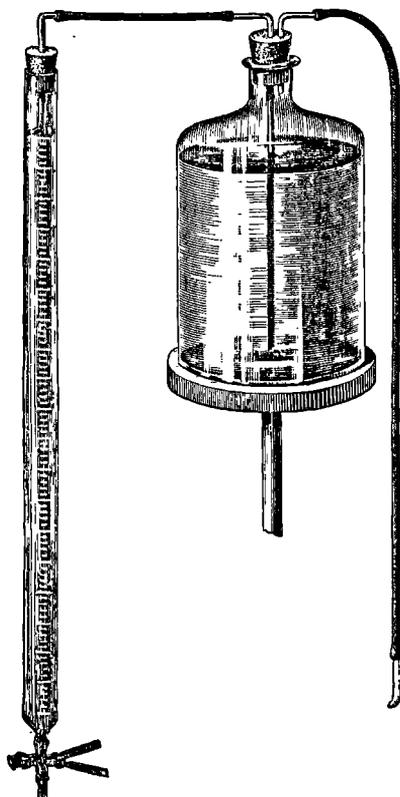


Fig. 30.

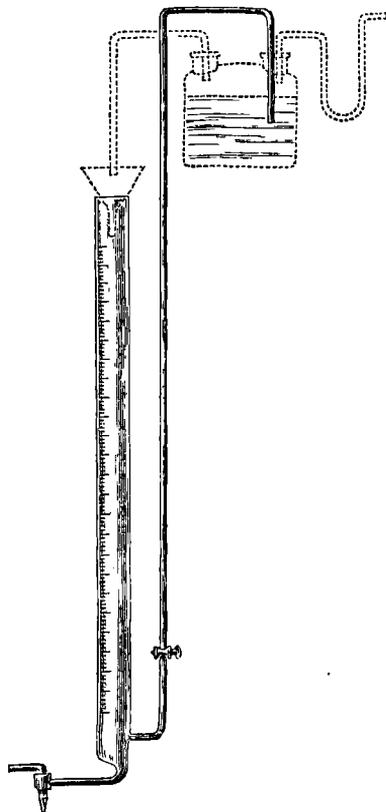


Fig. 31.

au fond du flacon et est relié au dehors avec la partie extérieure d'un bout de tube à angle droit traversant le petit bouchon qui ferme la burette ; ce dernier porte une petite échancrure dans le sens de la longueur pour permettre à l'air de sortir de la burette. Le second trou du bouchon du flacon est traversé par un tube court en dedans et portant au dehors un long tube en caoutchouc. En soufflant dans ce dernier, on fait passer la liqueur dans la burette et on la remplit jusqu'au-dessus du zéro, puis, en lâchant le tube en caoutchouc, le tube qui plonge au fond du flacon agit comme siphon et enlève tout le liquide qui se trouve au-dessus du zéro, si l'on a soin de monter ou de descendre convenablement le petit tube qui traverse le bouchon de la burette.

*Gawalowski*¹ a construit un dispositif pour les liquides réductibles et

¹ *Zeitschrift für anal. Chem.*, XXIV, 218.

pour ceux qui attaquent les tubes en caoutchouc; ce dispositif est représenté par la figure 31.

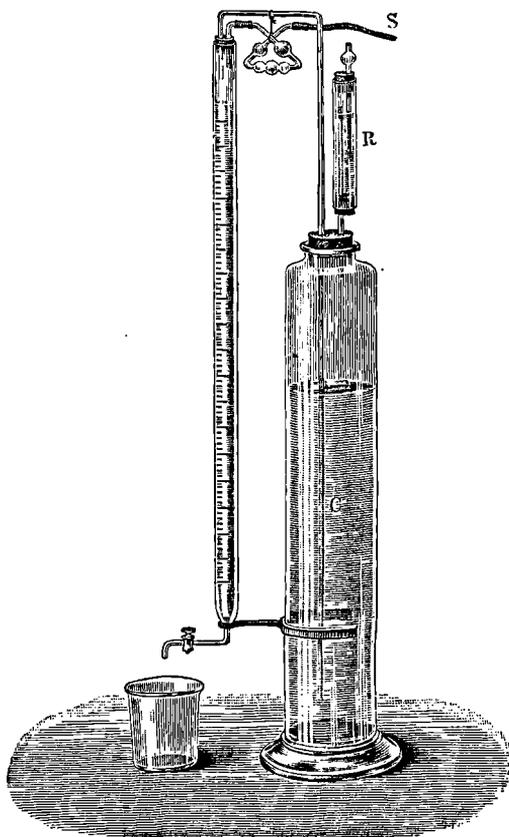


Fig. 32.

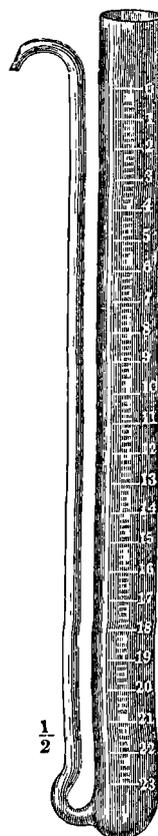


Fig. 33. — Burette de Gay-Lussac.

L'appareil représenté par la figure 32 a été imaginé par *Sestini*¹. Sur le vase cylindrique C renfermant la solution normale est adapté un tube R partiellement rempli de la même solution et qui forme fermeture hydraulique. Dans un second trou du bouchon passe le tube r, qui débouche tout près de la face inférieure du bouchon de la burette. Pour remplir celle-ci on aspire par le tube S; la solution coule alors de C par r dans la burette, tandis que l'air rentre par R. Lorsqu'on fait écouler le liquide de la burette, l'air doit traverser l'appareil à boules, qui renferme la même solution que le vase C.

Burette de Gay-Lussac.

L'instrument le plus répandu pour les analyses par les liqueurs titrées, qui a été et sera encore souvent employé, est la burette de *Gay-Lussac*,

¹ *Gazetta chimica italiana*, VII.

dans la forme primitive que lui a donnée son illustre inventeur. Elle est représentée dans la figure 33 en demi-grandeur. Elle consiste en un tube large gradué, et un autre plus mince, plus étroit, soudé au fond du premier. Le commencement des divisions est plus bas que l'orifice d'écoulement du tube étroit. Le liquide est toujours plus haut dans celui-ci que dans l'autre par l'effet de la capillarité, mais on ne doit pas y faire attention et ne s'occuper que du niveau dans le tube large, car le phénomène capillaire a toujours lieu dans le même sens et produit le même effet dans les mêmes tubes. Il est prudent de fixer en haut entre les deux tubes un petit morceau de liège convenablement découpé pour empêcher l'effet de la pression de la main, qui, agissant sur un long bras de levier, pourrait déterminer la rupture à l'endroit où le petit tube latéral est soudé au plus gros. On fera bien d'en faire autant vers le milieu, là où le pouce presse le tube étroit, surtout si celui-ci n'est pas appliqué dans toute sa longueur, contre la paroi de la burette, ce qui arrive ordinairement. Il faut remplir la burette de la liqueur d'épreuve jusqu'au zéro. En vidant ce qu'on mettrait de trop ou en versant du liquide s'il n'y en a pas assez, on arrive à la remplir après plusieurs tâtonnements. Avec une petite pipette on y parvient plus promptement, mais de cette manière on salit un vase de plus. Peut-être serait-il plus court, dans ce cas, de se servir immédiatement d'une pipette suffisamment grande. Comme ces burettes ne contiennent que 22 à 25 C. C. et qu'elles ne peuvent en contenir davantage, parce qu'elles ne doivent pas être trop volumineuses ni les traits trop rapprochés, qu'en outre elles ne peuvent avoir une trop grande longueur, car on ne pourrait plus les tenir à la main, il en résulte que dans une même opération il faut souvent les remplir plusieurs fois complètement, et c'est un travail ennuyeux que rien ne compense. Une fois pleine sur toute l'étendue des divisions, on la prend dans la main droite vers le milieu de sa longueur et on l'incline vers le vase contenant la substance à analyser. Bientôt on voit le liquide dans le tube étroit monter de plus en plus haut, atteindre le sommet du tube à déversement, gagner l'orifice avec une vitesse accélérée et enfin s'écouler. Les premières gouttes se succèdent très rapidement. Pendant qu'avec la main gauche on agite le vase, on continue avec la main droite à incliner la burette et à en faire tomber de nouvelles gouttes. Un inconvénient grave, c'est qu'on ne peut pas en même temps regarder la burette et le liquide à analyser. Pendant qu'on examine celui-ci, la liqueur titrée peut refluer dans la burette ou bien une goutte peut tomber à côté du vase. Dans le premier cas, si l'on est près de la fin de l'opération, il faut bien des précautions pour faire couler de nouveau la liqueur, afin que deux ou trois gouttes n'arrivent pas malgré l'expérimentateur avant qu'il ait le temps d'observer l'effet produit. Si cela avait lieu, l'analyse serait perdue ou entachée d'in-

certitude. L'écoulement est d'autant plus difficile que la burette est plus près d'être vide. Assez souvent aussi, une goutte s'arrête à l'extrémité du tube et empêche complètement l'écoulement. D'ordinaire on cherche, en

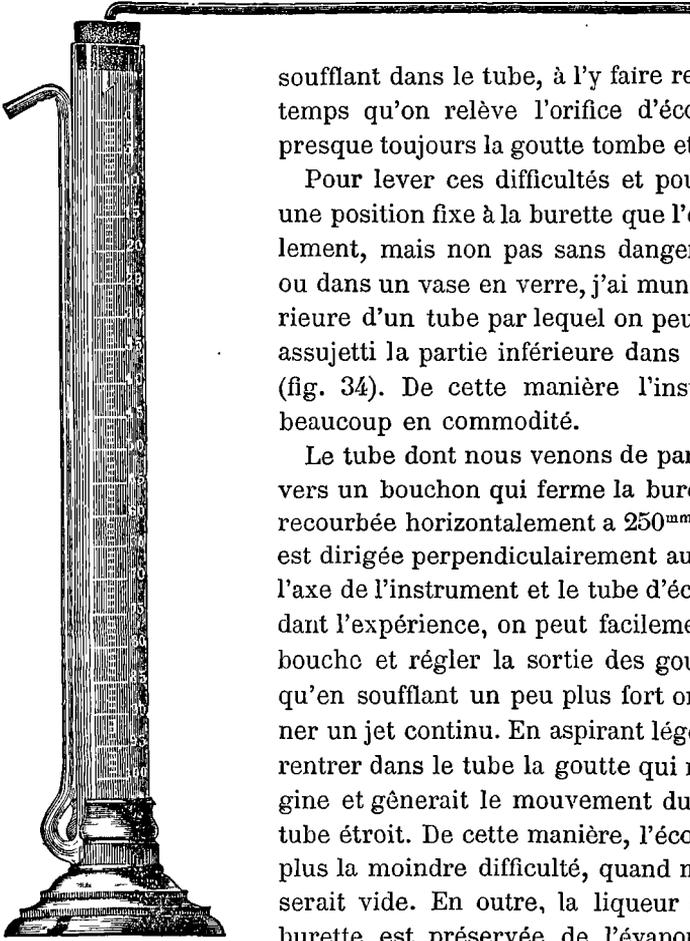


Fig. 34. — Burette de Gay-Lussac avec pied et tube à insufflation.

soufflant dans le tube, à l'y faire rentrer en même temps qu'on relève l'orifice d'écoulement; mais presque toujours la goutte tombe et est perdue.

Pour lever ces difficultés et pour donner aussi une position fixe à la burette que l'on pose généralement, mais non pas sans danger, dans un coin ou dans un vase en verre, j'ai muni la partie supérieure d'un tube par lequel on peut souffler et j'ai assujéti la partie inférieure dans un pied en bois (fig. 34). De cette manière l'instrument gagne beaucoup en commodité.

Le tube dont nous venons de parler passe à travers un bouchon qui ferme la burette; la branche recourbée horizontalement a 250^{mm} de longueur et est dirigée perpendiculairement au plan mené par l'axe de l'instrument et le tube d'écoulement. Pendant l'expérience, on peut facilement le tenir à la bouche et régler la sortie des gouttes, de même qu'en soufflant un peu plus fort on peut déterminer un jet continu. En aspirant légèrement, on fait rentrer dans le tube la goutte qui resterait à l'origine et générerait le mouvement du liquide dans le tube étroit. De cette manière, l'écoulement n'offre plus la moindre difficulté, quand même la burette serait vide. En outre, la liqueur qui est dans la burette est préservée de l'évaporation et de la poussière.

Il ne serait pas bon de réunir le tube étroit au tube large par un bouchon ou un tube en caoutchouc; il vaudrait mieux faire usage tout simplement de la burette à pince, puisqu'on ne pourrait pas davantage mettre de permanganate de potassium dans l'instrument.

La fragilité des tubes à déversement extérieurs a engagé *Geissler*, de Bonn, à les placer dans l'intérieur du tube large (fig. 35).

Le tube principal est rétréci à la partie supérieure et courbé latéralement de manière à former un col. Au sommet de la courbure sort le tube à déversement. Sa partie extérieure est en verre fort, sa partie intérieure

en verre mince, mais toutes deux ont le même calibre. La construction de ces burettes demande beaucoup d'habileté. La petitesse du diamètre du tube à déversement permet de faire couler goutte à goutte pour toute posi-

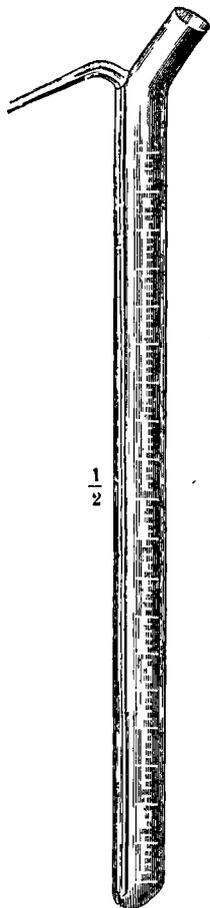


Fig. 35. — Burette de Geissler.

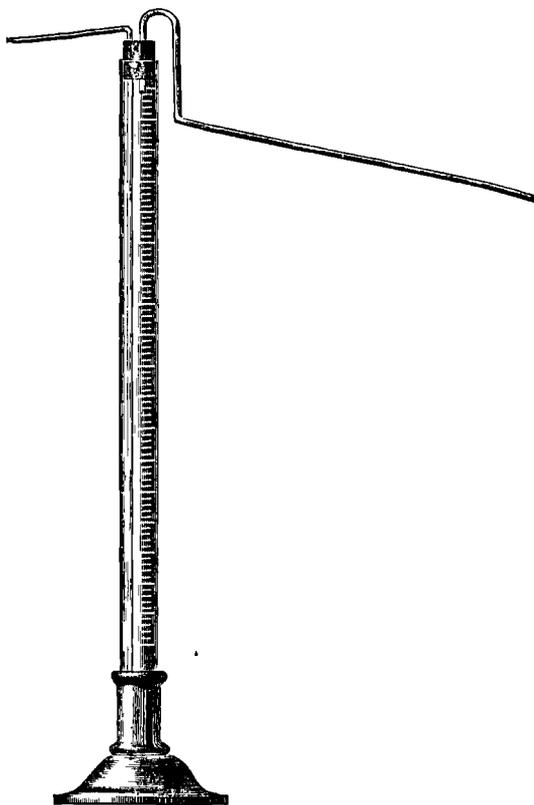


Fig. 36. — Burette à insufflation.

tion de la burette et quelle que soit la hauteur du liquide, mais cela dure longtemps. On pourrait dans ce cas verser la plus grande partie du liquide par le col oblique du tube et terminer l'opération en versant par gouttes. Le tube intérieur va presque jusqu'au fond de la burette fermée en biais. On peut la vider complètement; mais, comme les divisions ne peuvent aller jusqu'au fond du tube, il faut cesser de verser avant d'avoir tout vidé, noter ce que l'on a employé et de nouveau remplir jusqu'au zéro.

Cette burette est aussi très incommode sans tube à insufflation.

La burette de *Gay-Lussac* dans sa forme première a plusieurs inconvénients. Le tube extérieur est exposé à se briser et il ne faut pas songer

à pouvoir le remplacer par un autre de même calibre. La chaleur de la main se propage jusqu'au liquide.

On peut faire une burette fort commode en combinant le tube intérieur avec le pied en bois et le tube par lequel on souffle pour produire l'écoulement (fig. 36). On ferme le tube gradué avec un bouchon à travers lequel passent le tube à écoulement et le tube à insufflation. Le premier est choisi de même diamètre et de même épaisseur de paroi, et l'extrémité extérieure n'est pas étirée en pointe pour qu'il ne s'y arrête pas de goutte liquide; cette partie a 50 ou 60^{mm} de longueur et peut être légèrement recourbée vers le bas à l'extrémité. On peut du reste la laisser horizontale dans toute sa longueur, de sorte que le liquide ne s'y arrête pas. Le tube à insufflation est recourbé comme le montre la figure, pour que l'on puisse toujours voir facilement l'orifice d'écoulement, et on lui donne une longueur égale à la distance de la vision distincte de l'opérateur. Pour s'en servir, on prend l'instrument de la main droite par la partie mince du pied en bois et on introduit dans la bouche le bout du tube à insufflation. De la main gauche on tient le vase dans lequel doit se faire la réaction; on incline un peu la burette en même temps que l'on souffle par le tube et l'on peut faire sortir le liquide en filet continu ou en gouttes. Le maniement de cette burette est si facile que l'on peut faire sortir une fraction de goutte et la faire couler dans le liquide en l'essuyant sur le bord du vase. Le liquide ne touche jamais le bouchon, celui-ci ne peut être attaqué que par la vapeur d'iode; dans ce cas, pour le préserver, on le trempe dans de la paraffine fondue, et lorsqu'il est encore chaud et mou on l'enfonce dans l'ouverture; une fois refroidi, il a pris la forme exactement convenable. Les bouchons peuvent servir pendant quatre ou cinq ans et même plus, sans avoir besoin d'être changés.

Il faut procéder avec beaucoup de précaution lorsqu'on ouvre ou ferme la burette pour éviter de casser les tubes. Le tube à insufflation peut être changé à volonté, puisqu'il n'a aucune influence sur les divisions. Mais le tube à déversement doit autant que possible être conservé, car la graduation de l'instrument dépend du volume de ce tube. Comme il se trouve à l'intérieur de la burette, il est à l'abri des chocs extérieurs, seule sa pointe libre peut être brisée. Dans ce cas, la burette dont nous nous occupons offre sur celle de *Gay-Lussac* les avantages suivants. On peut mettre de côté, pour s'en servir au besoin, deux ou trois longueurs égales d'un tube bien calibré et les étiqueter, ainsi que le pied de la burette. Si le tube à déversement vient à se briser, il est alors facile de reconstruire une ou deux fois l'appareil. On peut aussi tirer un peu le tube hors de la burette et faire une nouvelle courbure; seulement on aura au fond de la burette une petite portion qui ne servira pas, parce que, le tube ne descendant plus jusqu'au fond, on ne pourra pas la vider complètement. On pourra

aussi souder à la lampe un morceau de tube de même diamètre et le recourber à la pointe, puisque cette partie n'a aucune influence sur la graduation. Enfin, on pourrait aussi choisir un nouveau tube parmi des tubes minces calibrés, dont des longueurs égales pèsent le même poids que le fragment du tube brisé, parce que le volume de la masse de verre offre seule de l'importance, tandis que la grandeur de son diamètre intérieur est indifférente. On a ainsi quatre moyens différents pour remplacer un tube de déversement brisé en conservant la burette.

La burette à main offre sur la burette à pince quelques avantages. Elle peut servir pour tous les liquides sans exception, parce que ceux-ci n'y sont jamais en contact avec des corps organiques; on n'est pas

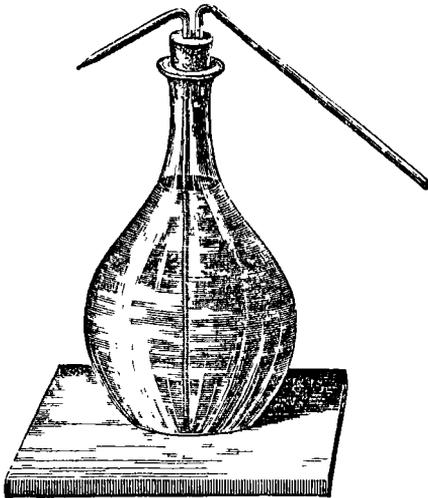


Fig. 37. — Fiole à jet.

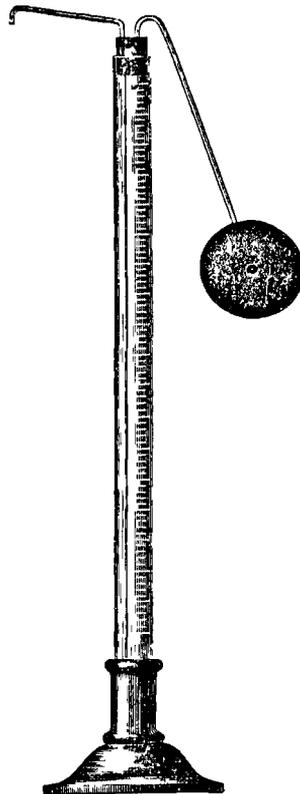


Fig. 38. — Burette à boule.

tenu à l'établir dans un point déterminé, mais elle peut se placer dans le lieu qui convient le mieux pour l'éclairage. Pour la remplir, on soulève légèrement le bouchon, on incline un peu la burette et l'on y verse le liquide soit directement du flacon, soit à l'aide d'une fiole à jet (fig. 37).

Enfin, on peut faire couler le liquide non plus en soufflant avec la bouche, mais en comprimant l'air au moyen d'une boule creuse en caoutchouc, fixée à l'extrémité du tube à pression et que l'on serre plus ou moins entre les doigts (fig. 38). Pour faire une bonne burette, on redresse un peu la partie horizontale du tube à écoulement pour qu'il n'y puisse pas séjourner de liquide et l'on recourbe l'orifice vers le bas. Le tube à

pression passe à frottement dans le bouchon et s'engage par l'extrémité en dehors de la burette dans une boule creuse en caoutchouc. On prend un de ces ballons creux en caoutchouc, qui servent de jouet aux enfants. On le choisit de 60 à 80^{mm} de diamètre suivant la burette. L'opération difficile est d'y percer deux trous à 90 degrés l'un de l'autre. On n'y peut guère parvenir qu'avec un tour sur lequel on monte bien dans l'axe un tube mince en tôle du diamètre du tube de verre, dont les bords sont aiguisés avec une lime comme un perce-bouchon. On fait marcher le tour et l'on appuie contre le bord tranchant circulaire de l'emporte-pièce, mouillé avec de la salive, la partie de la balle en caoutchouc où la paroi a été épaissie par le tampon en caoutchouc qui a servi à fermer la pelote. C'est là qu'on fixera le tube de verre avec de la gomme laque. On fait ensuite de même un second trou à 90 degrés du premier. Pour se servir de cet instrument, on le pose sur la table, comme la figure le montre, la boule à droite; on saisit celle-ci de la main droite, en mettant le pouce sur le trou libre. On pourrait aussi réunir la boule au bouchon par un tube en caoutchouc, de façon que cette boule descende presque jusque sur le pied de la burette. Le maniement de la boule sera alors toujours facile, quelle que soit la position de la burette. Si l'on presse la boule, l'air qu'elle renferme pénètre dans la burette, et le liquide monte dans le tube d'écoulement. On tient dans la main gauche le vase renfermant le liquide à titrer.

On peut faire couler la liqueur titrée aussi bien en un filet continu que goutte à goutte; on peut même aussi faire sortir une fraction de goutte et l'essuyer sur le bord du vase. Dès qu'on abandonne la boule, le liquide redescend dans le tube d'écoulement; la boule reprend son volume en vertu de son élasticité et elle aspire un volume d'air égal à celui du liquide expulsé. Le trou libre de la boule sert donc pour la rentrée de l'air et pour expulser finalement tout le contenu de la burette, et en outre il empêche, lors de la lecture, qu'il se produise une pression sur le liquide. Cette burette est très commode. Il arrive fréquemment que le liquide se divise en descendant dans le tube d'écoulement; mais cela ne peut avoir aucune influence sur la lecture, parce que la somme des parties séparées n'est pas plus grande que si ces parties, réunies en vertu de leur capillarité, formaient une hauteur de 10 à 15^{mm} plus grande que dans la burette elle-même; on a du reste tenu compte de ce fait en graduant la burette. Lorsqu'on est longtemps sans se servir de la burette, on peut aussi fermer les deux ouvertures. Cette modification est commode pour les grandes burettes, mais le tube à insufflation doit être préféré pour les petites. Toutes les parties de ces deux burettes sont facilement accessibles; on peut nettoyer les tubes mécaniquement et chimiquement, ce qui est absolument indispensable avec la solution de caméléon. La burette à boule

offre cet avantage, qu'on peut faire la lecture aussitôt l'expérience terminée, parce que le liquide descend toujours le long de ses parois, et, après avoir placé verticalement la burette tenue inclinée pendant l'expérience, la lecture faite primitivement diminue de 01 à 02 C. C., par suite de l'écoulement du liquide adhérent à sa paroi.

La burette dite anglaise (fig. 39) est tout à fait mauvaise. Lorsqu'elle est à peine à moitié vide, il faut la mettre déjà presque horizontale pour con-

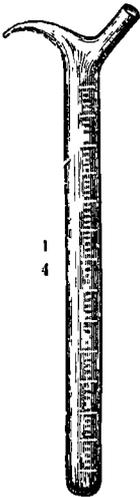


Fig. 39. — Burette anglaise.

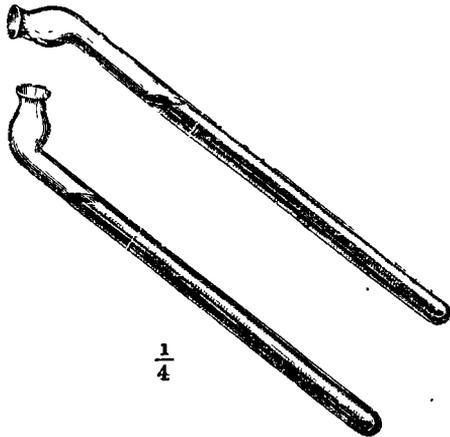


Fig. 40. — Burette de Kersting.

tinuer l'écoulement, et il faut la tenir à pleine main par la partie supérieure pour pouvoir boucher avec le pouce la tubulure latérale.

La burette de *Kersting* (fig. 40) ne vaut pas mieux. Elle ne peut être comparée ni avec la burette à boule ni avec la burette à insufflation. On a proposé dans ces derniers temps différentes formes de burettes analogues aux précédentes, mais que nous pouvons nous dispenser de décrire, parce qu'elles n'offrent aucun avantage sur les autres.

La figure 41 représente une pipette ou une burette dont la pince est à la partie supérieure. Si cette disposition permet l'usage des liquides qui attaquent le caoutchouc, comme le caméléon minéral, elle a des inconvénients qui ne compensent pas cet avantage. Il est difficile de régler facilement l'ouverture, en sorte qu'on a souvent un écoulement continu lorsqu'on ne voudrait que des gouttes. On ne peut guère laisser l'instrument rempli, car, même avec la meilleure fermeture, le liquide coule par l'effet des changements de température ou de pression. Les secousses font tomber des gouttes et monter des bulles d'air. Plus la burette contient d'air, justement vers la fin de l'opération, moins on est maître de régler l'écoulement, parce que l'élasticité de l'air produit alors son plus grand effet. On rend cet instrument un peu plus commode en

prolongeant le tube en caoutchouc jusque vers la pointe inférieure, puis en adaptant à son extrémité un petit tube capillaire, au-dessus duquel on place la pince. Maintenant on a au moins les deux mains près l'une de l'autre.

On remplit cette burette par aspiration, en plongeant la pointe supérieure dans le liquide.

Les traits et les chiffres de la graduation des burettes sont ordinairement blancs, qu'ils aient été gravés avec le diamant ou avec l'acide fluorhydrique. Pour les rendre plus apparents et faciliter la lecture, je les ai frottés avec du cinabre et du blanc de plomb; mais j'ai reconnu qu'ils apparaissent bien plus nettement lorsqu'ils sont noirs et qu'on fait la lecture devant un fond clair. On enduit la burette avec de l'encre d'imprimerie délayée dans un peu d'essence de térébenthine, on essuie légèrement à l'aide d'un petit morceau de linge et l'on frotte avec un peu de noir de fumée sec jusqu'à ce que le verre soit propre. On frotte ordinairement la burette à caméléon et la burette à iode avec du blanc de plomb, mais je préfère encore le noir dans ces cas, parce que, lors de la lecture, on voit mieux les traits au-dessus du liquide devant un papier blanc ou la lumière du jour.

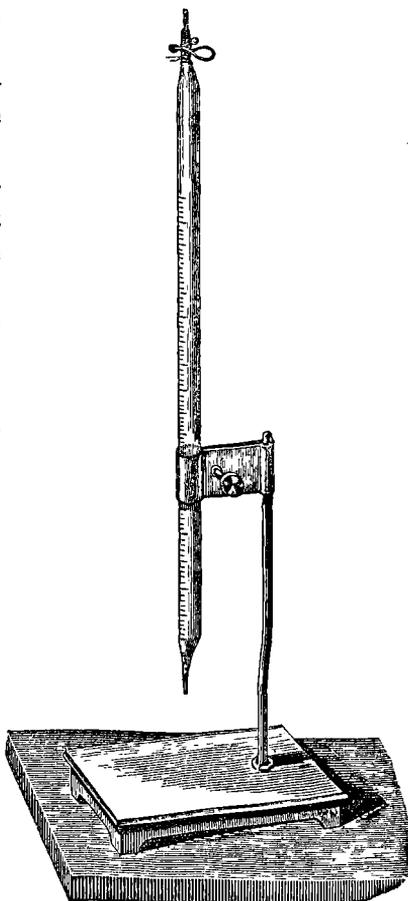


Fig. 41. — Pipette graduée avec fermeture supérieure.

Des pipettes.

Les *pipettes* sont indispensables et abrègent beaucoup le travail; elles servent à puiser le liquide directement dans les flacons, et au moyen de l'index de la main droite on le laisse couler à volonté. Les pipettes doivent avoir des dimensions proportionnées à celles des vases contenant les liqueurs titrées, car elles doivent toutes pouvoir y être plongées presque jusqu'au fond. Rien n'est plus incommode que lorsqu'elles sont plus grosses que les goulots. Il faut alors transvaser les liquides dans des récipients plus larges, d'où il résulte une évaporation, une absorption d'acide carbonique, une perte d'ammoniaque, et toujours du reste de la peine

inutile. Je supposerai donc que la largeur du col des flacons destinés à conserver les liqueurs d'épreuve a de 18 à 20^{mm} de diamètre et que la pipette en a au plus 15, ou bien que sa partie inférieure, avec une longueur de 190 à 200^{mm}, n'a pas plus de 7 à 10^{mm} de diamètre. On pourra dès lors retirer les liquides de tous les flacons dans toute leur pureté. Cela offre les plus grands avantages.

Quand on verse les liquides directement, on s'expose à remuer les précipités; les alcalis caustiques qui restent sur les bords du goulot absorbent l'acide carbonique et sont entraînés par le liquide qui coule ensuite; les dissolutions salines cristallisent autour de l'ouverture et augmentent la concentration des liqueurs que l'on verse plus tard. Tout cela n'arrive pas si l'on puise le liquide en repos dans le flacon immobile.

Les plus petites pipettes, de 20 jusqu'à 25 C. C. de capacité, peuvent être introduites dans les flacons et n'ont pas besoin d'être terminées par un tube plus étroit au-dessous de leur partie élargie.

On distingue les *pipettes à volume constant* et les *pipettes à volume variable*.

Les pipettes à volume constant ne portent qu'un seul trait de repère et sont destinées à mesurer un volume déterminé de liquide. On en a qui peuvent contenir jusqu'à 150 C. C.

Les pipettes à volume variable sont cylindriques et partagées sur toute leur longueur en parties d'égale capacité. Ce sont de véritables burettes dont l'écoulement est réglé par l'action du doigt. Elles diffèrent des premières par la forme.

Les *pipettes à volume constant* sont de 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100 et 150 C. C. Chacune d'elles a des usages particuliers.

La pipette de 1 C. C. est représentée en grandeur naturelle par la figure 42, où l'on n'a laissé qu'une portion de la tige. Le trait indiquant le volume est tracé sur le tube étroit comme dans toutes les pipettes. On l'emploie pour mesurer, au lieu de peser, de petites quantités de liquides concentrés, tels que acide acétique cristallisable, éther acétique, acides divers, ammoniaque, dont la densité connue permet de calculer le poids.

La pipette de 5 C. C. (fig. 43) a la même forme; on l'emploie aux mêmes usages pour les liquides moins concentrés, comme l'acide acétique ordinaire.

Celle de 10 C. C. (fig. 44) peut déjà servir à donner exactement une quantité déterminée de liqueurs d'épreuves. On doit en avoir au moins deux de dimensions bien égales.

Celle de 20 C. C. aura pour un même diamètre une longueur double de la précédente.

La figure 45 représente une forme défectueuse. Le réservoir est déjà trop large pour pouvoir entrer dans la plupart des flacons et le tube effilé inférieur est trop court.

Une forme qu'il faut également rejeter est celle de la figure 46 en demi-grandeur naturelle; le réservoir a 23^{mm} de diamètre et ne peut être introduit dans aucun flacon ordinaire.

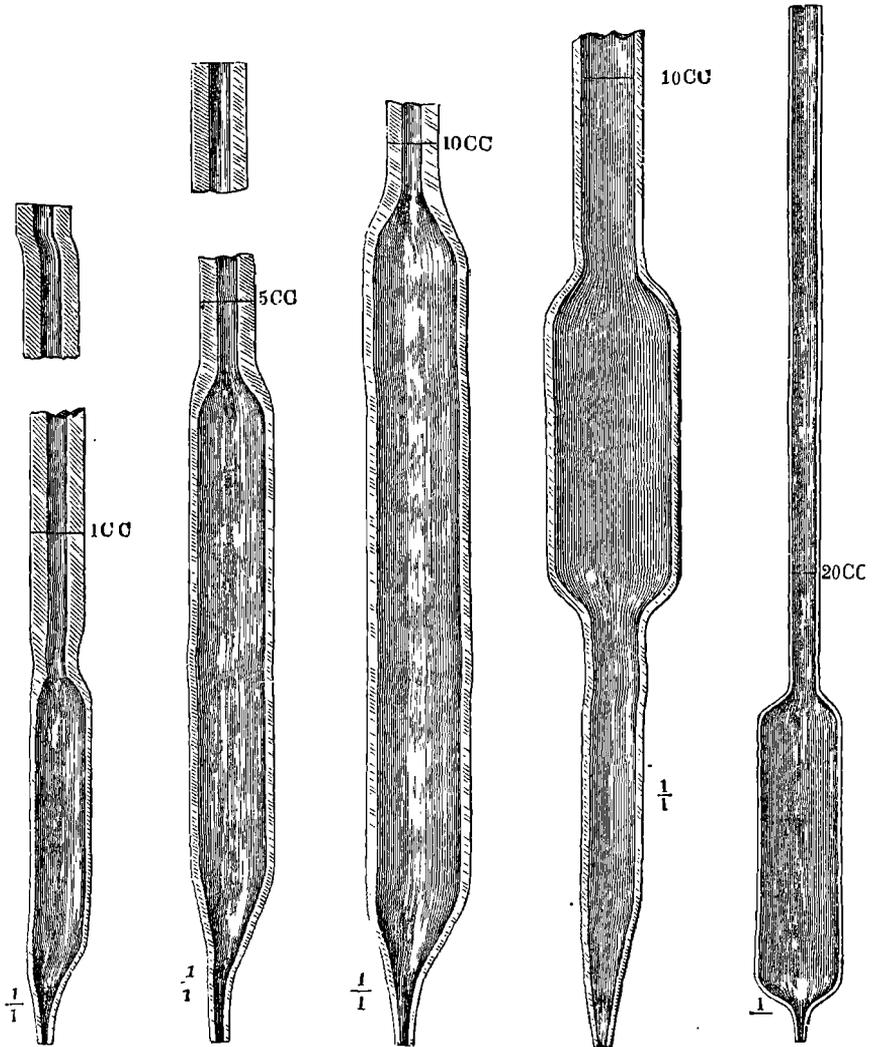


Fig. 42.
Pipette de 1 C. C.
Long. 240 mm.

Fig. 43.
Pipette de 5 C. C.
Long. 256 mm.

Fig. 44.
Pipette de 10 C. C.
Long. 295 mm.

Fig. 45.
Pipette de 10 C. C.

Fig. 46.
Pipette de 20 C. C.

A partir de ces dimensions, les pipettes doivent être toutes terminées par des tubes inférieurs effilés beaucoup plus longs.

Celle de 25 C. C., dessinée dans la figure 47 au tiers de sa grandeur, a un réservoir de 26^{mm} de diamètre et une tige inférieure de 190^{mm} de long.

Celle de 50 C. C. a la même forme; elle est employée pour les liquides plus étendus.

Celle de 100 C. C. a le réservoir proportionnellement plus large et plus long.

Enfin, celle de 150 C. C., qu'on emploie, par exemple, pour doser l'acide carbonique des eaux minérales, est formée d'une boule de 70^{mm} de dia-

mètre, soufflée dans un tube de verre fort et soudée à deux tubes diamétralement opposés (fig. 48).

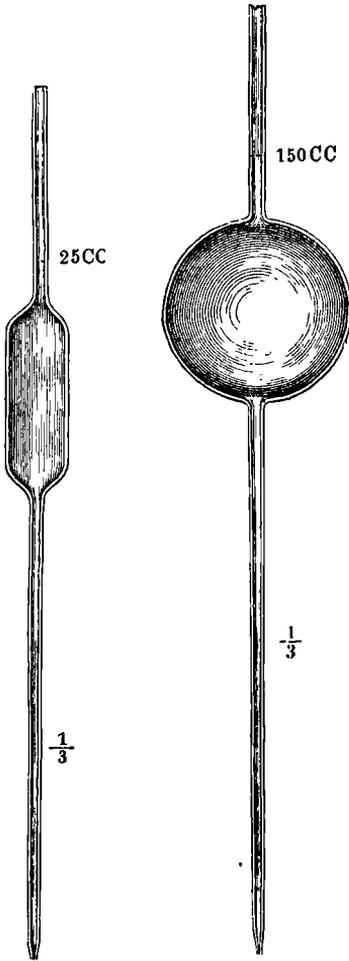


Fig. 47.
Pipette de 25 C. C.

Fig. 48.
Grande pipette.

Toutes ces pipettes servent à prendre une quantité déterminée d'un liquide. Dans beaucoup de cas, le travail se trouve par là considérablement abrégé. Supposons qu'on veuille déterminer un des éléments d'un liquide sans cependant en employer la totalité, parce qu'il y a encore à y doser d'autres substances. On introduira ce liquide dans un flacon jaugé, qui contient par exemple 500 C. C. jusqu'à un certain trait, puis on achèvera de remplir jusqu'au trait avec de l'eau distillée. En puisant avec une pipette 100 C. C., on y trouvera juste le cinquième de la matière contenue dans la masse totale du liquide; on peut y doser cet élément et il restera encore les $\frac{4}{5}$ de la liqueur pour les recherches ultérieures. Pour arriver au même résultat d'une autre manière, il aurait fallu faire au moins deux pesées avec des vases d'ordinaire assez lourds; on connaîtrait bien ainsi, il est vrai, la valeur de la fraction prélevée sur la quantité totale, mais elle ne serait pas avec cette dernière dans un rapport

simple. Les pipettes permettent aussi d'étendre des dissolutions avec certitude, afin de saisir mieux les phénomènes pendant les réactions.

La facilité avec laquelle on peut extraire un liquide d'un flacon sans l'agiter, la netteté avec laquelle on peut le laisser tomber goutte à goutte, ont fait employer depuis longtemps la pipette dans les analyses délicates. Dans ce cas elle ne porte pas de réservoir élargi, mais c'est tout simplement un tube aussi cylindrique que possible, divisé depuis le haut jusqu'en bas (voy. fig. 54).

Quand on fait usage des pipettes, il y a trois manières de les vider :

- 1° Par écoulement libre ;
- 2° Par écoulement libre et en touchant avec le bec effilé la paroi mouillée du vase ;
- 3° En soufflant dans le tube.

La pipette doit toujours être employée suivant la méthode par laquelle elle a été jaugée. Dans le premier des cas précédents, on la tient verticalement et on laisse l'écoulement avoir lieu tranquillement, sans secousses. Les gouttes qui restent adhérentes dans la pipette sont enlevées avec elle et ne doivent pas compter dans le travail. Ce qu'il y a d'incommode dans cette méthode, c'est qu'en éloignant la pipette on peut laisser tomber une de ces gouttes sur la table, et de plus vers la fin l'écoulement se fait très lentement, ce qui tient à la cohésion de la goutte qui se forme à la pointe. Si l'on fait disparaître cet effet de la cohésion en appuyant la pointe de la pipette contre la paroi mouillée du vase ou en la plongeant un peu dans le liquide, l'écoulement final a lieu bien plus vite et on peut retirer la pipette vide sans avoir à craindre de perdre une seule goutte. La figure 49 montre la pointe de la pipette de 10 C. C. après l'écoulement libre ; si l'on touche

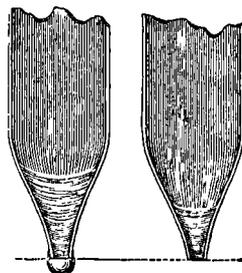


Fig. 49.

Fig. 50.

avec la pointe une lame de verre mouillée, il coule encore une quantité de liquide telle que ce qui reste n'est plus ce que l'on voit dans la figure 50. Dans une expérience, on fit ainsi écouler en plus 0,080 gramme d'eau à 17°,5 et dans une autre 0,0825. Si maintenant on souffle dans la pipette pour chasser les dernières gouttes d'eau qui restent, on trouve dans trois expériences que cette eau pèse 0,0205, 0,0175, 0,0170 gramme. Il faudrait donc, pour avoir toujours la même quantité de liquide, faire sur la pipette trois marques différentes : la plus élevée qui correspondrait à l'écoulement libre, la seconde à l'écoulement en touchant avec la pointe une paroi mouillée, et la plus basse pour le cas où l'on soufflerait dans le tube.

Je me suis toujours arrêté à la deuxième méthode. Il est incommode de souffler, parce que souvent avec de grands vases il faudrait s'élever pour atteindre la pipette avec la bouche, et d'un autre côté l'écoulement libre est trop lent. Je plonge donc la pointe de la pipette dans le liquide et ensuite je l'en retire lentement ; ou bien, quand je puis et pour aller plus vite, je souffle tout le contenu hors de l'instrument, et ensuite je touche la surface du liquide avec la pointe quand le vase ne contient pas d'autre substance que celle qu'on y a fait couler avec la pipette.

A la place des pipettes dont il vient d'être question, on en emploie depuis

quelque temps qui sont pourvues de deux traits, l'un en haut, l'autre en bas; toute espèce de doute est ainsi écarté.

Il nous reste à examiner la manière dont les pipettes se terminent à la partie supérieure. On a adopté trois formes différentes : ou le tube est élargi (fig. 51); ou il reste cylindrique (fig. 52); ou il est rétréci (fig. 53).

La pipette est fermée à la partie supérieure au moyen de l'index de la main droite. Quand on laisse passer l'air entre le doigt et le bord du tube, l'écoulement a lieu. Excepté le cas où l'on voudrait vider complètement, il est inutile d'enlever complètement le doigt pour permettre l'écoulement : il suffit de presser moins contre les bords de l'ouverture. Il faut donc exercer une pression assez grande pour que, malgré l'action de la colonne

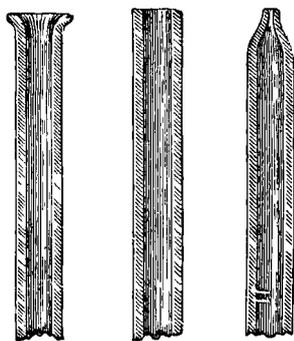


Fig. 51. Fig. 52. Fig. 53.
Orifice supérieur des pipettes.

de liquide suspendue verticalement, l'air ne puisse nullement pénétrer. Mais une pression donnée, répartie sur différents points, s'exerce d'autant plus faiblement sur chacun d'eux qu'ils sont en plus grand nombre. Si donc nous comparons les figures 51, 52, et 53, nous verrons clairement que, pour empêcher l'air de pénétrer, il faudra presser plus fortement sur la forme 51 que sur 52 et sur celle-ci plus que sur 53. En chacun des points du contour la pression nécessaire pour fermer tout passage à l'air est la même, mais dans la figure 51, à cause de la plus grande étendue de la circonférence, il faut l'exercer sur un plus grand nombre de points. Or on tient la pipette entre le pouce et le doigt du milieu; plus donc on appuiera avec l'index contre l'ouverture supérieure, plus aussi il faudra serrer fortement la pipette avec les deux autres doigts, si l'on ne veut pas qu'elle glisse dans la main.

Il est donc plus fatigant de travailler avec une pipette à large ouverture, puisqu'il faut employer plus de force en deux endroits différents. J'ai toujours rétréci la partie supérieure de mes pipettes, comme dans la figure 53, et j'ai trouvé que la manipulation est rendue par là bien plus facile. Même les grandes pipettes ferment dans ce cas hermétiquement et tiennent parfaitement les liquides, sans que la main droite ait d'efforts fatigants à faire. Quand la main est gercée, il n'est plus possible de fermer complètement une pipette à large ouverture; car il y a alors sur le bord une multitude de petites fentes par lesquelles l'air pénètre toujours, quoi qu'on fasse. Si le tube est étroit au contraire, il y a toujours une partie de l'épiderme sans gerçure assez large pour le fermer. Enfin, l'extrémité rétrécie est plus commode pour aspirer le liquide.

Le bout du doigt placé sur l'ouverture de la pipette doit avoir une certaine moiteur. S'il est tout à fait sec, il ne ferme bien que par une pres-

sion forte et fatigante; s'il est bien mouillé, il ferme hermétiquement par le plus léger contact et ne laisse pénétrer l'air que lorsqu'on le lève entièrement; mais dans ce cas on ne peut faire couler le liquide que par intermittence et en jet continu. Ce qu'il y a de mieux, c'est de passer le bout du doigt sur la lèvre humide et de le frotter une fois contre le pouce. Il reste alors assez d'humidité pour pouvoir, à volonté et avec une faible pression, laisser couler le liquide goutte à goutte. On reconnaît cela de suite au moyen de quelques expériences.

Pour remplir la pipette, on la plonge dans le liquide et l'on aspire par en haut. Si on l'enfonce trop peu, il monte avec le liquide des bulles d'air qui gênent. Si l'on aspire trop rapidement, l'air se dégage du liquide et forme à la surface une écume embarrassante; la liqueur peut en outre arriver dans la bouche. C'est surtout dans les pipettes sphériques (fig. 48) que le jet ascendant peut pénétrer dans le tube d'aspiration; mais on n'a plus cet

accident à craindre quand le réservoir est en partie rempli. On aspire le liquide jusqu'au-dessus du trait et, aussitôt qu'on retire la bouche, on pose l'extrémité de l'index sur la pipette; on la tient bien juste devant soi et on laisse couler lentement le liquide, jusqu'à ce que le niveau soit au trait d'affleurement. La figure 54 montre clairement la manière de tenir l'instrument. Quant à ce qu'il faut faire ensuite avec l'index, on ne peut guère le dire; cela dépend de ce que l'on veut obtenir. S'il ne faut laisser tomber qu'une goutte, comme cela arrive toujours à la fin d'une analyse, on n'a pour ainsi dire besoin que d'y penser et déjà la goutte tombe. En tout cas, on amène très légèrement le doigt en avant, mais sans le soulever. Il faut bien s'exercer à pouvoir, quand on le veut, ne faire tomber qu'une seule goutte de liquide, et pour cela on peut faire des essais avec de l'eau jusqu'à ce qu'on soit sûr de son adresse. Il n'y a rien de plus désagréable que de voir un travail presque terminé, perdu par un jet de liquide inattendu.

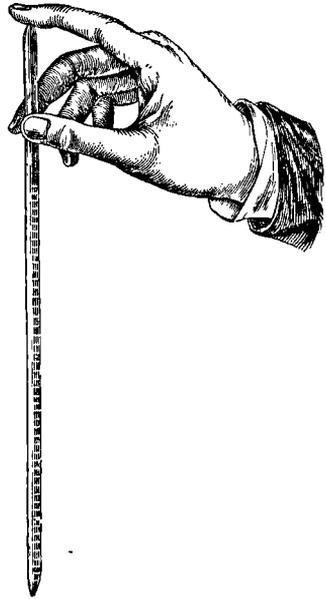


Fig. 54. — Manière de tenir une pipette.

Les *pipettes à volume variable* sont des tubes cylindriques, rétrécis aux deux extrémités. On en a depuis 25 C. C. jusqu'à 1 C. C.

Une pipette de 20 C. C. a 330^{mm} de longueur et est divisée sur une étendue de 205^{mm}. Chaque C. C. occupe 10^{mm} et est partagé en 5 parties. La division est représentée en grandeur naturelle dans la figure 55. Cette pipette sert surtout pour le caméléon.

La pipette de 10 C. C. a 320 à 330^{mm} de longueur et est divisée sur 225^{mm}; de cette façon 1 C. C. a 24^{mm} de long et est partagé en dix parties, de sorte que l'on peut encore facilement évaluer un demi-dixième. Deux de ces pipettes, qui doivent être tout à fait identiques, sont utiles pour beaucoup d'analyses. On achève avec elles les opérations alcalimétriques; elles ser-

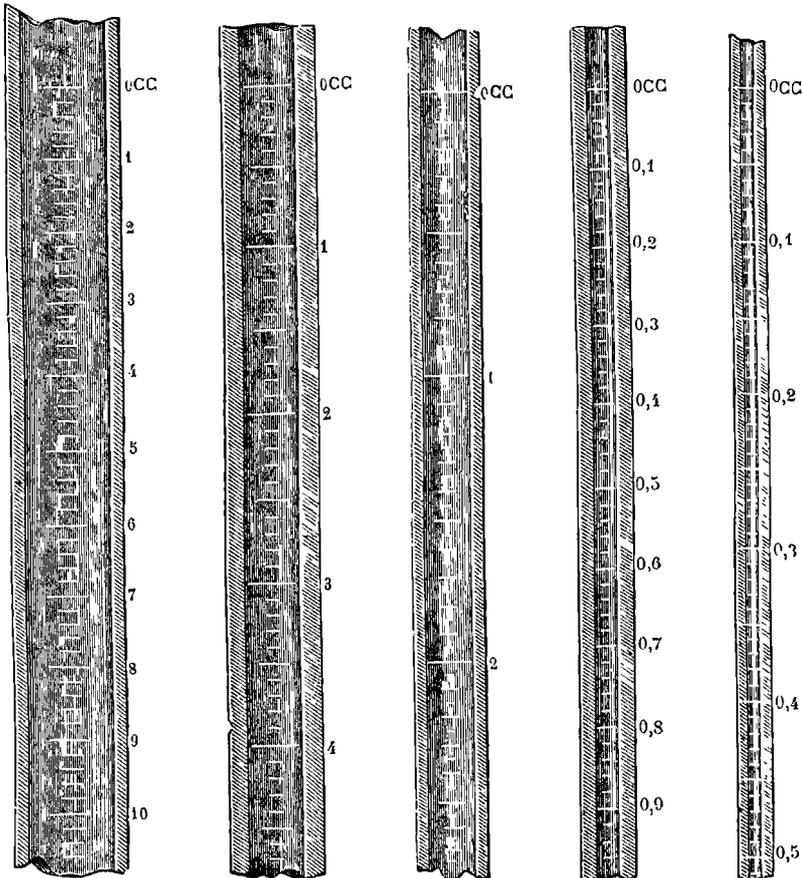


Fig. 55.

Fig. 56.

Fig. 57.

Fig. 58.

Fig. 59.

Pipettes avec divisions en grandeur naturelle.

vent à verser les liqueurs normales. On peut voir la division dans la figure 56.

Pipettes où 1 C. C. occupe 27^{mm}. Voir les subdivisions dans la fig. 57. Les dixièmes de C. C. y sont subdivisés en deux parties. Elles sont incommodes.

Des pipettes où 1 C. C. occupe une longueur de 99 à 100^{mm} (voir fig. 58). Elles sont directement divisées en cinquantièmes de C. C., dont la moitié, soit un centième de C. C., peut être évaluée encore avec exactitude.

Une pipette sur laquelle 1 C. C. occupe 200^{mm}. Elle est directement

divisée en centièmes de C. C. (fig. 59). On lit donc immédiatement les centièmes et on peut évaluer encore le millième. Elle est terminée par une pointe très fine, afin de pouvoir laisser tomber des fractions de goutte.

Ces différentes pipettes seront employées suivant les besoins.

Pour éviter de les casser, pour pouvoir les saisir facilement, et enfin pour les laisser égoutter et sécher, on les place toutes sur une étagère (fig. 60). Celle-ci est formée de deux disques en bois horizontaux réunis

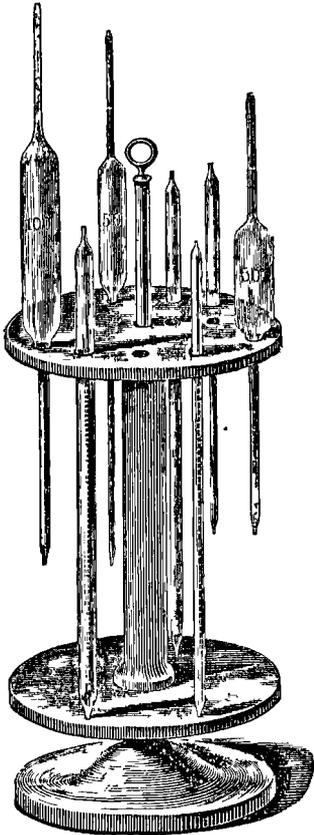


Fig. 60. — Étagère à pipettes.

par un tube en bois. Le disque inférieur n'est pas percé, tandis que le supérieur porte un certain nombre de trous circulaires de différents diamètres. La tige en fer intérieure qui traverse le tube en bois est fixée dans un pied en bois rendu plus pesant en y coulant du plomb; tout l'appareil peut tourner autour de cet axe en fer. Il est inutile ici de pouvoir élever le support à différentes hauteurs.



Fig. 61. — Bouteille pour la conservation des liqueurs titrées.

Pour pouvoir nettoyer les pipettes mécaniquement, on laisse à l'ouverture supérieure sa grandeur naturelle et on la ferme au moyen d'un bouchon traversé par un petit tube de verre.

Après avoir séché les pipettes, on les chauffe un peu vers la pointe par où l'écoulement a lieu et on frotte cette partie avec de l'axonge ou du suif. Les gouttes sont alors plus petites et jamais le liquide ne grimpe le long de la paroi extérieure par suite de la capillarité.

Les bouteilles à eau minérale d'un peu plus de un demi-litre de capacité,

de forme cylindrique et en verre vert très fort, sont tout à fait convenables pour la conservation des liqueurs titrées ; il faut cependant les munir d'un ajutage, qu'on y laisse toujours (fig. 61). Le diamètre du goulot est de 17 à 20^{mm} ; on ferme celui-ci avec un bouchon, dans lequel on adapte un tube de verre courbé à angle obtus. Ce dernier doit avoir au moins 10 millimètres de diamètre intérieur, afin que l'air et le liquide puissent y passer ; il est fermé supérieurement par un petit bouchon. Les deux branches ont environ 50^{mm} de longueur. A l'aide de cet ajutage, on peut verser dans toute burette sans entonnoir, ce qui n'est pas possible avec le flacon en verre blanc dont le bord du goulot est toujours très large. Si l'on a plus d'un demi-litre de liquide, on distribue celui-ci dans plusieurs bouteilles que l'on ferme avec des bouchons, et l'on adapte l'ajutage sur le vase dont on se sert. Les bouteilles étant plus petites, le liquide s'altère moins par évaporation, et la couleur verte du verre empêche l'action de la lumière. Les liquides s'y conservent très bien. On peut naturellement munir aussi des flacons plus grands de l'ajutage précédent, si on en choisit qui n'ont pas de bouchons de verre. Les étiquettes collées sur les bouteilles doivent mentionner non seulement le nom de la liqueur, mais encore sa composition.

Ballons jaugés.

SYSTÈME MÉTRIQUE DES POIDS ET MESURES

Pour préparer les liqueurs normales d'épreuve, de même que pour mesurer rapidement des quantités considérables de substances, pour partager en parties aliquotes déterminées des masses données, on se sert de flacons ou de ballons jaugés. La simplicité du système métrique l'a fait choisir de préférence à tout autre, et, comme les méthodes volumétriques reposent sur son emploi, il est utile d'en dire quelques mots ici.

On sait que la Commission chargée de réformer les mesures anciennes prit, comme point de départ, la grandeur d'un méridien terrestre. Elle voulait en effet baser tout le système sur une mesure primitive naturelle, afin que plus tard, à toutes les époques, on pût retrouver à volonté les étalons qu'on en ferait dériver d'après des conventions bien arrêtées. Or la mesure de ce méridien, qui revient au reste à celle du contour de la terre elle-même, n'est pas une chose qu'on puisse faire directement sur notre globe ; on n'y peut arriver que par des opérations difficiles, longues et dispendieuses. Il y avait une autre longueur absolue bien plus accessible, plus facile à évaluer : c'est celle du pendule qui bat la seconde. On sait en effet que la durée du jour sidéral, c'est-à-dire de la révolution de la terre autour de son axe idéal, étant toujours la même, ainsi que la force attractive de notre globe en un lieu déterminé, puisque sa masse reste

constante, la mécanique apprend, au moyen de ces deux données invariables, à calculer la longueur du pendule à seconde. Si l'on règle un pendule de telle sorte qu'il fasse 86 400 oscillations en un jour sidéral, la distance de son point de suspension à son centre d'oscillation sera dans un même lieu une longueur constante. Le pendule à réversion de *Kater* offre un moyen simple d'obtenir exactement cette longueur; elle est donnée par la distance des deux couteaux d'acier bien trempé de l'appareil. On pouvait donc ainsi comparer nos unités de longueur à une grandeur réellement et directement mesurable. Mais la Commission a rejeté ce procédé, et en a adopté un autre qui ne peut être appliqué par une personne seule et qui de plus présente une foule de causes d'erreur. En effet, *Bessel*¹ a prouvé plus tard que le mètre adopté n'est pas réellement la dix-millionième partie du quart du méridien. Mais on ne songe pas à corriger cette longueur d'après une nouvelle unité mesurée avec plus d'exactitude, et le mètre restera tel qu'on l'a déterminé, encore bien qu'il soit démontré qu'il est faux. Il sera donc pour nous une mesure absolue, dont l'étalon est déposé aux Archives de Paris. On en a fait dériver l'unité de poids. Le poids d'un cube ayant pour arête un dixième de mètre



Fig. 62. — Un décimètre.

(fig. 62) et rempli d'eau distillée à son maximum de densité, c'est-à-dire à 4° centigr., se nomme *kilogramme* et son volume est le *litre*. En partageant ce poids en 1000 parties, chacune d'elles est ce qu'on nomme un *gramme*. Celui-ci est donc le poids d'un cube d'eau dont le côté est un dixième de l'arête du précédent, soit un centimètre. La face du cube formant le gramme est dessinée en grandeur naturelle dans la figure 63, et la figure 64 le représente lui-même. Le gramme est donc le poids



$$\frac{1}{1}$$

Fig. 63.

Un centimètre carré.



$$\frac{1}{1}$$

Fig. 64.

Un centimètre cube.

d'un centimètre cube d'eau distillée à 4° cent. Telle est la relation simple qu'il y a entre la longueur et le poids dans tous les instruments employés dans cet ouvrage. La température de 4° cent. n'est pour nous d'aucune importance et nous choisirons une autre température constante pour laquelle l'eau a une densité tout aussi bien déterminée que pour celle du maximum. On ne peut avoir la température de 4° que pendant peu de jours dans l'année, on ne pourrait donc travailler que dans des circonstances fort rares, ce qui serait tout à fait impraticable. J'ai adopté partout la température de 14° Réaumur = 17°,5 centigr. Dans les plus

¹ *Poggendorff's Annalen*, LV. 529.

grandes chaleurs de l'été, on peut facilement obtenir cette température en plongeant les flacons dans de l'eau de fontaine fraîche; en hiver, dans une chambre bien chauffée, la plupart des objets sont à 17°,5, et enfin, en automne et au printemps, la température ne s'éloigne pas beaucoup de celle-là dans une salle fermée. Du reste une différence de quelques degrés avec la température normale est de peu d'importance. Si nous jetons un coup d'œil sur la table des vrais volumes de l'eau aux différentes températures, dressée par *Rosetti*¹, nous verrons que le volume de l'eau, qui à 17° cent. est 1,001031, est 1,001615 à 20°. La différence est donc 0,000584. Le liquide aurait donc, en négligeant 3°, un volume trop grand de 1/1700 environ, ce qui ferait 1 C. C. sur 1700 C. C. Mais, comme dans la plupart des expériences on n'emploie jamais plus de 100 C. C., l'erreur serait encore moindre. Si l'on voulait faire les corrections relatives aux températures, on pourrait employer la table de *Rosetti*, dont nous donnons ici un extrait :

| CENTIGRADES | VOLUMES | CENTIGRADES | VOLUMES | CENTIGRADES | VOLUMES |
|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| 0 | 1,000000 | 9 | 1,000047 | 18 | 1,001219 |
| 1 | 0,999943 | 10 | 1,000124 | 19 | 1,001443 |
| 2 | 0,999902 | 11 | 1,000216 | 20 | 1,001615 |
| 3 | 0,999880 | 12 | 1,000322 | 21 | 1,001828 |
| 4 | 0,999871 | 13 | 1,000441 | 22 | 1,002094 |
| 5 | 0,999881 | 14 | 1,000572 | 23 | 1,002276 |
| 6 | 0,999901 | 15 | 1,000712 | 24 | 1,002511 |
| 7 | 0,999938 | 16 | 1,000870 | 25 | 1,002759 |
| 8 | 0,999985 | 17 | 1,001031 | | |

1000 C. C. d'eau à 4° centigr., chauffés à 17° centigr., occupent donc un volume de 1001,03 C. C., et à 20° un volume de 1001,61 C. C.

Pour la graduation des flacons et des pipettes, il faut se mettre exactement à la température normale de 17°,5, mais c'est une peine que l'on ne se donne qu'une fois et qui est tout à fait nécessaire et utile.

*Alfred Schulze*² a fait avec beaucoup de soin une série d'expériences, desquelles il résulte que les liqueurs titrées que l'on emploie dans les analyses ne se comportent pas comme l'eau distillée relativement à leur dilatation. Si pour la plupart des dosages volumétriques les chiffres de correction de l'eau distillée sont suffisants, il est cependant important pour certains travaux de pouvoir se servir des corrections exactes. C'est pour cela que parmi les tables contenues dans l'appendice on trouvera

¹ *Annales de chimie et de physique* (4^e série), XVII, 375.

² *Zeitschrift für anal. Chem.*, XXI, 167.

celles qui ont été dressées d'après les observations de *Schulze* pour différentes liqueurs titrées.

L'unité de volume la plus employée est le ballon d'un litre. Son volume est celui d'un cube d'un décimètre de côté (fig. 62). Pour nous, ce sera le volume d'un kilogramme d'eau à 17°,5 centigrades.

Le ballon doit porter le trait de repère sur la partie étroite du col, afin que l'épaisseur d'un cheveu en plus ou en moins ait peu d'influence. Il faut encore qu'au-dessus de ce trait reste un espace vide suffisant pour pouvoir facilement agiter le liquide.

Pour jauger ou contrôler ce ballon d'un litre, il faut avoir à sa disposition une bonne balance et un poids d'un kilogramme bien juste. La balance dont je me sers est assez forte pour pouvoir porter sur chaque plateau 5 kilogrammes et être encore sensible pour cette charge à une différence de 5 milligrammes.

J'eus beaucoup de peine à me procurer un poids bien exact d'un kilogramme. Celui que j'avais rapporté de la Monnaie de Paris s'était beaucoup faussé en s'oxydant à l'intérieur. Je dois à l'obligeance de *Repsold*, de Hambourg, un kilogramme massif qui est une copie parfaite du kilogramme en platine de *Schumacher*, ancien conseiller d'État d'Allona. Par des expériences longues, mais rigoureuses, *Schumacher* avait comparé son kilogramme de platine au poids légal des Archives de Paris. Ce poids étalon, qui est un cylindre de platine, fut porté le 22 juin 1799 par une commission présidée par *Laplace* aux Archives de la République française; là il fut reçu par *Camus*, garde des Archives, et placé aussitôt dans une double armoire en fer, fermée par quatre serrures. C'est à ce kilogramme que fût comparé celui du conseiller *Schumacher* avec le concours d'*Arago*, et la moyenne de 51 pesées fit voir qu'il était de 0,41 milligramme plus léger que le kilogramme légal des Archives. Celui qui est en ma possession fut comparé avec ce kilogramme de *Schumacher* par *Repsold*, de Hambourg; d'après la lettre de *A. et G. Repsold*, datée du 8 avril 1851, il est exact à 0,000001 de son poids, car dans la vérification il s'est trouvé de 1,1 milligramme plus léger. Je n'emploie ce kilogramme qu'une fois tous les deux ans pour corriger mes autres pesées. Une copie aussi exacte que possible de mon poids étalon, augmentée de 1,1^{mm} manquant, me sert à faire mes ballons d'un litre.

On place sur un des plateaux de la balance, à côté du kilogramme, un ballon *bien sec*, préalablement essayé avec de l'eau et trouvé convenable, et l'on fait équilibre de l'autre côté avec un ballon dans lequel on verse de l'eau. De cette façon, on fait disparaître complètement l'inégalité de la perte de poids dans l'air résultant de la différence de température et de pression barométrique. Quand le fléau est rigoureusement horizontal, on enlève le kilogramme et on verse dans le ballon de l'eau distillée à 17°,5.

On achève d'établir exactement l'équilibre au moyen d'une pipette très étroite. La hauteur du baromètre doit se rapprocher de 760^{mm}.

Cela fait, on bouche le ballon avec un bon bouchon de liège traversé par un thermomètre à mince paroi et de façon que la boule plonge au milieu de l'eau. On a soin de mouiller préalablement le bouchon et le thermomètre avec de l'eau distillée. Le ballon est alors fermé et on l'agite jusqu'à ce que le thermomètre marque 17°,5, ce à quoi l'on arrive en plongeant le vase dans de l'eau froide ou dans de l'eau chaude. On peut ensuite, après avoir enlevé le thermomètre et bien séché le vase, placer encore une fois ce dernier sur la balance, afin de voir si rien n'a changé.

Maintenant on pose le ballon sur une table horizontale et l'on colle sur son col une bande étroite de papier gommé, portant un trait délié à l'encre, de façon que, en regardant bien horizontalement, la ligne noire soit tangente à la partie inférieure du ménisque liquide. On transporte ensuite cette ligne sur le verre à l'aide d'un diamant. Il est bon qu'elle entoure tout le col. On ne peut y parvenir bien exactement sans l'emploi d'un tour, sur lequel on monte une pièce creuse destinée à recevoir le fond du ballon. On ferme celui-ci avec un bouchon contre lequel on appuie la pointe du chariot du tour et on centre parfaitement le col, ce que permet l'élasticité du bouchon. Cela fait, on pose sur le trait noir de la bande de



Fig. 65.
Lecture du niveau dans les ballons jaugés.

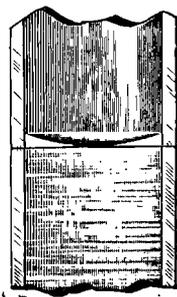


Fig. 66.

papier la pointe du diamant montée à charnière sur l'appui du tour, on fait tourner et, en appuyant légèrement, on fait un trait d'essai pour voir à la loupe s'il répond bien à la marque. Cela étant, on mouille le verre avec un peu de salive, on appuie le dia-

mant et on fait faire plusieurs tours au ballon. Il se forme sur le col un trait net circulaire, tout entier dans un même plan, comme le montre la figure 65. Pour se servir du ballon, on en prend le bord entre les doigts, en lui permettant toutefois d'osciller, on le soulève devant l'œil, de façon que le trait circulaire ne soit vu que suivant une ligne droite horizontale, la partie antérieure recouvrant la partie postérieure. On évite ainsi l'effet de la parallaxe. Le liquide apparaît comme dans la figure 66. Les figures 67 et 68 représentent les ballons de 1 et de 2 litres.

On fait encore usage de ballons plus petits de 100, 200, 300, 500 C. C. que l'on fabrique de la même façon. Ils servent à diviser de petites quan-

tités de substances en parties aliquotes. C'est un excellent moyen et bien exact. Supposons qu'on ait à prendre seulement un milligramme d'iode de potassium : on en pèsera 0,5 gr., on dissoudra dans de l'eau distillée et on complètera le volume à 500 C. C. Chaque centimètre cube pris avec une pipette renfermera exactement 0,001 gr. d'iode. Ou bien s'il s'agit, par exemple, de doser la quantité de carbonate de sodium que renferme un liquide donné que l'on ne veut pas tout employer, on étend d'eau pour

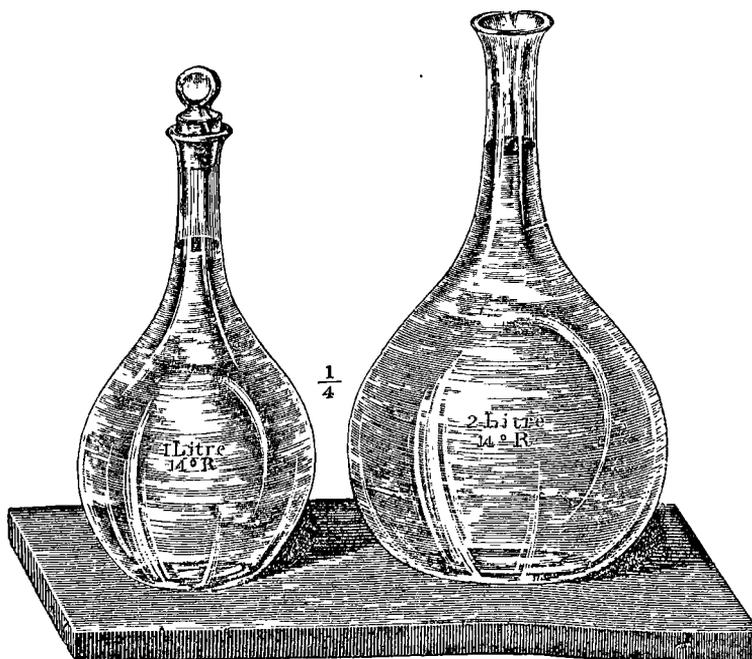


Fig. 67.

Fig. 68.

Ballons jaugés de 1 et 2 litres.

faire 300 ou 500 C. C. ; on en prend 100 avec une pipette, on titre et on multiplie le résultat par 3 ou par 5. Il reste encore assez de liquide pour y chercher les autres substances.

Les flacons d'un litre servent à faire les liqueurs titrées avec la substance pesée et chimiquement pure, par exemple, le carbonate de sodium, l'acide oxalique, le bichromate de potassium, l'acide arsénieux, etc. Pour préparer les autres liqueurs équivalentes à celles-là et ayant une action inverse, on fait usage du flacon ou de l'éprouvette à mélanges (fig. 69 et fig. 70). Le premier est un flacon aussi cylindrique que possible, avec une capacité de 1000 à 1200 C. C., que l'on gradue de 10 en 10 C. C. On peut toujours de cette façon lire la quantité de liquide qu'il renferme et calculer la quantité ajoutée. L'éprouvette à mélanges a exactement le même but : elle ne s'en distingue que par sa forme plus allongée et l'écarte-

ment plus grand de ses divisions. Elle est également graduée de 10 en 10 C. C. et employée de la même manière que le flacon à mélanges. Nous dirons à propos de l'alcalimétrie comment on en fait usage.

Frésenius, dans la cinquième édition de son *Traité d'analyse quantitative*, a fait quelques objections à l'emploi de l'eau à 17°,5 pour la graduation des vases. « Je ne conseille pas, dit-il, de prendre, comme le fait *Mohr*, de l'eau à 17°,5 pour jauger le ballon d'un litre, mais bien d'employer 1000 grammes d'eau à 4°. En opérant avec l'eau à 17°,5, le litre perd la valeur que lui

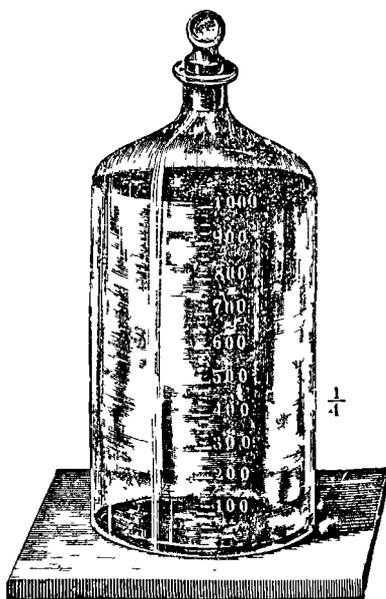


Fig. 69. — Flacon à mélanges.

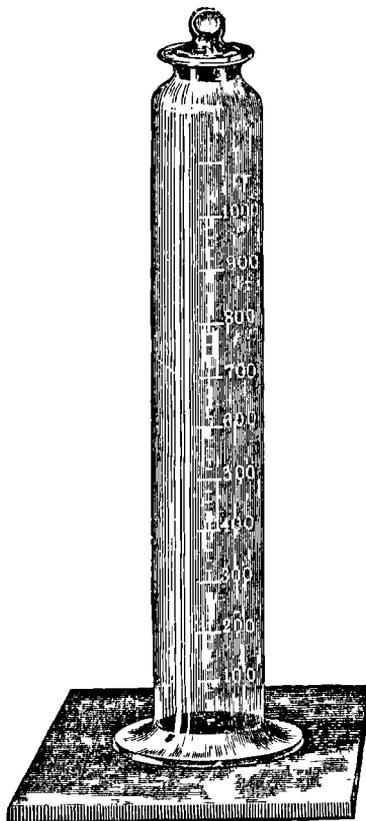


Fig. 70. — Éprouvette à mélanges.

attribue sa vraie définition scientifique et il n'y a plus d'accord entre les vases gradués fournis par les divers fabricants. Le flacon d'un litre de *Mohr* contient 1001,2 vrais centimètres cubes. Il n'est pas bon non plus que le centimètre cube servant à mesurer les liquides n'ait pas la même valeur que celui qui servira à mesurer les gaz, car pour ceux-ci on a souvent à passer des volumes aux poids et on prend dans ce cas les vrais centimètres cubes. » D'après cela, le célèbre analyste conseille de prendre pour le litre 999 gr. (ou plus exactement 998^{gr},981) d'eau à 16° centigr., pour le demi-litre 499^{gr},5, etc. ; de cette façon les ballons jaugés seraient exacts ¹.

¹ Dans la 6^e édition de son livre, *Frésenius* accepte la méthode proposée par *Mohr* et il gradue le ballon d'un litre (et tous les autres vases jaugés) avec de l'eau à 17°,5. A. Cl.

J'accepterais l'objection, si par là la vraie signification scientifique du centimètre cube n'était réellement pas altérée et si l'on ne perdait pas d'autres avantages pratiques.

On sait que le kilogramme est rapporté au vide. Si donc dans le vide on compare le platine au poids du volume de 1000 C. C. d'eau distillée à 4° centigr., c'est celui-ci qui est le poids type, le platine n'en est que la copie. Les deux masses dans les mêmes conditions renferment autant de matière pondérable. Mais, en plaçant dans l'air sur la balance ces deux poids qui flottent en équilibre dans le vide, l'eau perd plus de son poids, et l'équilibre est rompu. Un litre d'air à 0° et à la pression 760^{mm} pèse, suivant *Regnault*, 1,293187 gr. A 4° il pèse 1,274 gr. et le poids de 1 C. C. est de 0,001274 gr.

Le poids spécifique du kilogramme étalon des Archives de Paris est égal à 20,644, comme nous le verrons bientôt; son volume est donc $\frac{1000}{20,644} = 48,4$ C. C., et dès lors il perd $48,4 \times 0,001274 = 0,0616$ gr. dans l'air. Le litre d'eau perd 1,274 gr. L'équilibre est rompu dans l'air et le litre d'eau paraît plus léger de $1,274 - 0,0616 = 1,2124$ gr. Il faudrait donc ajouter ce poids d'eau au litre d'eau pour rétablir l'équilibre; mais alors on n'aurait pas 1000 C. C., mais bien 1001,2134 C. C. Ainsi dans l'air 1001,2124 C. C. d'eau à 4° font le même effet que 1000 C. C. aussi à 4° dans le vide. Par conséquent, pour obtenir avec de l'eau à 4° le vrai volume d'un litre en opérant dans l'air, il ne faudrait pas peser 1000 gr. d'eau, mais bien 998,778 gr. Ou plus simplement mettre à côté du flacon d'eau la perte de poids 1,2124 gr. et achever d'équilibrer le kilogramme de platine avec de l'eau à 4° dans le ballon.

Si, d'après *Frésenius*, l'on prenait 1000 gr. d'eau à 4° tout simplement, le flacon serait de 1,2124 C. C. trop grand.

Mais, en réalité, on n'opère pas avec des poids en platine, car un kilogramme fait avec ce métal coûterait plus de 1250 francs; on se sert de poids en laiton, dont la densité est ordinairement inconnue. Supposons-la égale à 8,1; le kilogramme de laiton occupe alors 121 c. c. A partir de 4°, l'eau, en s'échauffant, diminue de densité en augmentant de volume; à 17°, la densité de l'eau par rapport à celle à 4° est 0,998973, suivant *Hallstroem*; 0,998763, suivant *Stampfer*, et 0,99887, suivant *Kopp*. Prenons ce dernier nombre comme le plus commode, il s'ensuit que 998,870 gr. d'eau à 17° occupent le même volume que 1000 gr. d'eau à 4°. Le kilogramme de laiton perd $121 \times 0,001217 = 0,146257$ gr. dans l'air; le litre d'eau à 17° perd 1,217 gr. Par conséquent, le litre d'eau à 17° perd $1,217 - 0,1462 = 1,0708$ gr. de plus que le kilogramme de laiton. En faisant l'équilibre dans l'air, le litre d'eau à 17° contiendra donc 1,0708 gr. de trop, qu'il faudra retrancher pour se mettre dans la même condition que dans le vide. Il faudra peser seulement $998,870 - 1,0708 = 997,8$ gr. d'eau à 17°

dans l'air pour avoir le même volume que 1000 gr. d'eau à 4° dans le vide. Ainsi ayant mis le kilogramme de laiton dans un plateau, on placera à côté du ballon à jauger les poids correspondants, c'est-à-dire 2,2 gr. pour le ballon de 1 litre, 1,1 gr. pour celui de 1/2 litre, 0,22 gr. pour celui de 1 décilitre, etc.

Si l'on fait usage de la double pesée de *Borda*, il faudra, après avoir enlevé le kilogramme taré, mettre à sa place 2,2 gr., puis établir l'équilibre avec de l'eau dans le ballon. Cette correction se compose de deux quantités : d'abord la différence entre le poids de l'eau chaude plus légère et le poids d'un égal volume d'eau à 4°, ensuite l'excès de la perte de poids de l'eau dans l'air sur celle du morceau de laiton formant le poids étalon. Si l'on a fait le jaugeage avec de l'eau à 17° sans correction et dans l'air, on a un centimètre cube un peu trop grand, mais que l'on ramène à sa vraie valeur en le multipliant par 1,0022 ou en le divisant par 0,9978.

Quoi qu'il en soit, ces centimètres cubes ne sont pas commodes à employer dans les analyses volumétriques, et la méthode que j'emploie, de peser dans l'air le poids brut d'eau à 17° ou 17°,5 sans correction, a toujours un avantage pratique.

1° On peut facilement vérifier tous les vases gradués en comparant avec des poids exacts le poids d'eau qui s'écoule. Si l'on tenait compte des réductions, il faudrait avoir à sa disposition une table de dilatation de l'eau et connaître la densité de la substance formant les poids. Toute détermination plus exacte de la densité de l'eau rendrait inexacts les ballons jaugés avec la réduction.

2° Avec ces ballons ou pipettes, on peut avoir immédiatement la densité des liquides à la température moyenne adoptée, en divisant par 1000, 100, 10 le poids absolu du liquide, c'est-à-dire en reculant la virgule de trois, deux, un rang à gauche. Avec les mesures corrigées il faudrait diviser par 997,8 ou 99,78, ce qui dans tous les cas serait incommode, et on devrait aussi inscrire ces nombres sur les vases.

3° L'inconvénient d'avoir des centimètres cubes différents pour la mesure des liquides et pour celle des gaz n'est pas à craindre, parce que les vases gradués servant pour les analyses volumétriques ne peuvent pas servir à la mesure des gaz. Les flacons, les pipettes et les burettes ont toujours au-dessus ou au-dessous du point où commencent les divisions des espaces vides non gradués, d'une contenance inconnue. De même les eudiomètres, les éprouvettes à gaz, les cloches graduées ne peuvent pas être employés pour mesurer des volumes de liquide, car ils ne sont d'abord pas disposés pour permettre un écoulement facile; en outre, la graduation est faite pour que la lecture se fasse quand la partie fermée est est en haut, et, si on les retourne, les chiffres sont renversés.

Lorsque je gradue des eudiomètres ou des éprouvettes à gaz, je tiens

compte des corrections; outre que par leur forme on ne peut pas les confondre avec les burettes, ou les pipettes, bien que je marque des C. C. sur les uns comme sur les autres, j'ai soin de graver sur les vases servant aux liquides « 1000^{es} eau à 17°,5 ». Il n'y a pas moyen de se tromper. C'est du reste bien rare qu'on ait à faire une analyse de gaz conjointement avec une analyse volumétrique; et dans ce cas, comme les gaz ne sont jamais dans les conditions normales de température et de pression, il n'en coûtera guère plus de faire les corrections relatives aux vases gradués.

On pourrait encore discuter la question de savoir si la Commission française des poids et mesures, au lieu de ramener les pesées au vide, n'aurait pas mieux fait de les faire dans de l'air à des conditions déterminées et facilement réalisables. Il est tout à fait impossible de peser dans le vide absolu; et, lors de la fabrication de l'étalon, le poids d'un litre d'air n'était pas encore connu comme il l'est maintenant, d'après les recherches si délicates de *Regnault*. Enfin, il reste à savoir si la réduction au vide est exactement possible, car on n'a pas déterminé la densité du platine des Archives.

Lorsque *H. G. Schumacher*, en 1835, voulut comparer le kilogramme que *Gambey* lui avait fabriqué avec celui des Archives, il vit à première vue que le sien avait un volume moindre, bien que les deux poids fussent tous deux en platine et de même forme. On ne pouvait pas les comparer dans l'air, puisqu'ils n'avaient pas le même volume, on ignorait la densité du platine de l'étalon des Archives et il ne fallait pas songer à la déterminer de crainte d'altérer le précieux modèle. Il n'y avait d'autre moyen que de mesurer son volume, ce qui fut fait au moyen d'un appareil micrométrique construit par *Gambey*. Le résultat d'un grand nombre de mesures donna 48,6154 C. C. pour le kilogramme des Archives et 47,3144 pour le second, et, en divisant 1000 par ces nombres, on trouve la densité :

$$\begin{array}{rcl} \text{Du kilogramme des Archives} & = & 20,644 \\ \text{— de Schumacher} & = & 21,212 \end{array}$$

Une comparaison à l'aide de la balance était donc maintenant possible. Le kilogramme des Archives avait été fait avec du platine un peu poreux préparé d'après le procédé *Jeannetty*, celui de *Schumacher* avec du platine forgé de *Wollaston*, et il est probable qu'un kilogramme fait avec du platine fondu de *Deville* aurait donné un nombre encore plus élevé.

Le premier litre fabriqué ne fut pas une capacité creuse, mais un cylindre massif de 1 décimètre de hauteur et de 112^{mm},838 de diamètre ou 1 décimètre carré de surface de base, ce qui était plus facile à faire autour qu'un cube creux de 1 décimètre de côté. En plongeant ce cylindre massif dans l'eau à 4°, on détermina sa perte de poids, dont la valeur équilibrée par le morceau de platine fournit le kilogramme. Mais le morceau de pla-

tine flotte dans l'air et perd par là 0,0616 gr.; c'est ce qu'il fallait ajouter; mais la correction était difficile, puisqu'on n'avait pas déterminé la densité du platine et que les subdivisions du kilogramme ne pouvaient pas être faites avant l'unité elle-même. On voit de combien de difficultés était entourée la fabrication de l'unité de poids étalon. Il semble qu'il eût été plus facile de prendre la perte de poids du litre dans l'eau à 4° avec un laiton de composition et de densité connues, à une pression déterminée, et ensuite de copier ce poids en platine pour qu'il ne pût pas s'altérer. Du reste, sans prolonger cette discussion, nous dirons que même dans les recherches scientifiques purement spéculatives et délicates, ce n'est qu'une rare exception quand ces corrections sont nécessaires; le plus souvent ce n'est que par ostentation ou pour se donner des airs de savant qu'on les essaye, car les erreurs commises en les négligeant sont peu de chose à côté de celles inhérentes aux pesées elles-mêmes, à la différence de densité des corps à peser et de la substance des poids, et à ces variables qui dépendent de l'état de l'air atmosphérique.

Principes de la méthode d'analyse volumétrique.

Dans l'origine, les liqueurs titrées étaient faites d'une force telle que, en prenant un nombre entier de grammes de la substance, elles indiquaient immédiatement la proportion en centièmes de l'élément cherché. Il fallait pour chaque corps de la même classe une liqueur différente : celle qui servait pour le carbonate de sodium ne pouvait s'employer pour le carbonate de potassium, pour la chaux et l'ammoniaque; il fallait chaque fois une solution titrée différente. C'est, je crois, *John Joseph Griffin*, de Londres, qui le premier introduisit le système atomique dans ce genre d'analyses. Suivant lui, chaque litre de liqueur titrée renfermera un équivalent ou un dixième d'équivalent évalué en grammes. Les liqueurs qui contiennent, exprimé en grammes, un équivalent de la substance active, se nomment *solutions normales*. Un équivalent en grammes est cette quantité d'un corps qui se substitue à un gramme d'hydrogène, ou s'y combine, ou d'une manière générale donne lieu avec lui médiatement ou immédiatement à une réaction chimique. Si la liqueur contient 1/20 ou 1/100 d'équivalent, on l'appelle *normale décime* ou *normale centime*.

Quelques exemples feront mieux comprendre l'avantage de ce système. L'*acide oxalique* bibasique, qui cristallise avec deux molécules d'eau ($C^2H^2O^4 + 2 H^2O$), a pour poids équivalent $\frac{125,70}{2} = 62,85$ ¹. Si l'on dis-

¹ Le poids équivalent de l'acide sulfurique bibasique est $\frac{97,82}{2} = 48,91$ gr., celui de l'acide chlorhydrique monobasique = 36,37 gr., celui de l'acide azotique = 62,89 gr., celui de l'acide phosphorique tribasique = $\frac{97,80}{3}$ gr., etc.

sout 62,85 gr. d'acide oxalique cristallisé dans un litre, ce litre de liquide sature :

| | | | | |
|---|---|--------------------|---|-----------|
| 1 équiv. de potasse caustique (K ² O) | = | $\frac{94,02}{2}$ | = | 47,01 gr. |
| 1 — de carbonate de potassium (K ² CO ³) | = | $\frac{137,91}{2}$ | = | 68,955 » |
| 1 — de carbonate de sodium (Na ² CO ³) | = | $\frac{105,85}{2}$ | = | 52,925 » |
| 1 — de chaux caustique (CaO) | = | $\frac{55,87}{2}$ | = | 27,935 » |

100 C. C. du même acide oxalique satureront donc 4,701 gr. de potasse caustique, 6,8955 gr. de carbonate de potassium, 5,2925 gr. de carbonate de sodium, etc.

Si maintenant on pèse, par exemple, 4,701 gr. de potasse caustique, il faudra, en supposant que celle-ci soit chimiquement pure, exactement 100 C. C. de solution d'acide oxalique pour la saturation. Si la potasse n'est pas pure, on emploiera moins d'acide oxalique, et il est évident que le nombre des centimètres cubes d'acide oxalique réellement employés doit indiquer la teneur centésimale en potasse.

La potasse caustique n'existe, comme on le sait, que sous forme d'hydrate de potassium (KOH), dont le poids équivalent est égal à 55,99. Si maintenant on pèse le poids équivalent de ce corps, les centimètres cubes d'acide oxalique employés représentent la teneur centésimale en hydrate de potassium. Si l'on prend de l'hydrate de potassium une quantité égale au poids équivalent de l'oxyde de potassium (K²O = 47,01), chaque centimètre cube d'acide oxalique employé indique 1 p. 100 de potasse anhydre.

Si l'on voulait connaître la richesse centésimale du carbonate de potassium, il faudrait en peser 6,8955 gr. ; si l'on voulait déterminer la teneur en potasse (K²O), on devrait en peser 4,701 gr., et si enfin il s'agit de déterminer la teneur en acide carbonique, il faut peser 2,1945 gr., parce que le poids équivalent de l'acide carbonique est $\frac{43,80}{2} = 21,945$.

Si d'autre part on prépare une solution alcaline de 52,925 gr. de carbonate de sodium pur et si on l'étend à 1 litre, 100 C. C. de cette solution satureront 1/10 d'équivalent de chaque acide. Pour connaître la teneur centésimale en anhydride sulfurique (acide sulfurique anhydre, SO³) de l'acide sulfurique, il faudrait peser de ce dernier 3,993 gr., et 4,891 gr. s'il s'agissait de connaître la richesse en acide sulfurique (H²SO⁴). De même, on devrait peser 6,289 gr. ou 5,391 gr. d'acide azotique, pour trouver la teneur en acide azotique (HAzO³) ou en anhydride azotique (acide azotique anhydre, Az²O³). Enfin, pour l'acide chlorhydrique, il faudrait prendre 3,637 gr.

De ce qui précède découlent les règles suivantes :

MOHR ET CLASSEN. — ANALYSE, 3^e ÉDIT.

4

1° Avec les liqueurs normales on pèse de la substance à analyser 1/10 d'équivalent en grammes de l'élément cherché, et les centimètres cubes employés indiquent immédiatement la teneur centésimale en cet élément.

2° Avec les liqueurs décimes on pèse 1/100 d'équivalent en grammes de l'élément cherché, et les centimètres cubes employés indiquent la teneur centésimale en cet élément.

Avec ce système, le nombre des liqueurs titrées est réduit au minimum, et les opérations acquièrent une facilité qui ne laisse rien à désirer.

Pour les fabricants, et dans les opérations où les mêmes analyses doi-

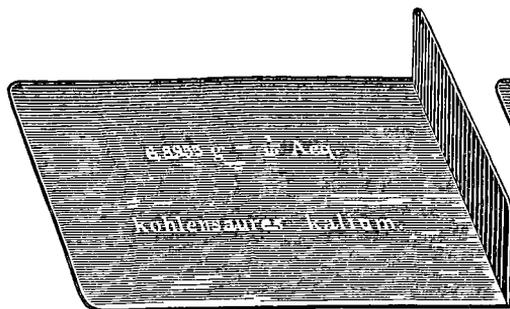


Fig. 71.

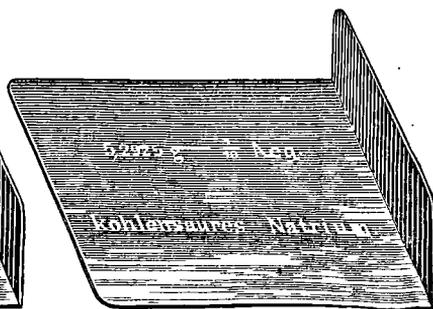


Fig. 72.

vent se répéter souvent, il est très commode de faire d'avance des poids représentant exactement ce que l'on doit peser dans chaque essai. Les lames d'argentan, à cause de leur dureté et de leur résistance à l'humidité, sont très bonnes pour cela; elles sont même préférables aux lames d'argent. Elles peuvent aussi donner à première vue une idée de la valeur relative des poids équivalents en grammes (fig. 71 et 72).

Il arrive souvent qu'on ne peut pas prendre un poids déterminé de la matière, mais qu'on en doit trouver la proportion dans une substance donnée. Dans ce cas, il y a un calcul fort simple à faire au moyen des poids équivalents. Supposons que, pour saturer une quantité indéterminée de carbonate de potassium, on ait employé 45 C. C. d'acide normal, on fera le raisonnement très simple suivant : si 100 C. C. correspondent à 6,8955 de carbonate de potassium, 1 C. C. correspond à $\frac{6,8955}{100}$ et 45 C. C. à $\frac{6,8955 \times 45}{100}$ ou 3,10297 gr. de carbonate de potassium.

Pour n'avoir dans ce calcul que des additions à faire, on peut, dans le cas où l'on aurait souvent à le répéter, faire d'avance les produits avec les neuf premiers nombres. On sait que 1000 C. C. correspondent à 68,955 gr. de carbonate de potassium, soit 0,068955 gr. pour chaque C. C. Pour obtenir la valeur d'un centimètre cube de liqueur d'épreuve, il suffit de transporter les unités au troisième rang des décimales pour les liqueurs normales, et au quatrième pour les liqueurs normales décimes. Donc

nous pourrons établir le tableau suivant pour le carbonate de potassium normal :

| | CENTIMÈTRES CUBES | | | | | | | | |
|---|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Quantité de carbonate de potassium correspondant... | 0,068955 | 0,13791 | 0,20686 | 0,27582 | 0,34477 | 0,41373 | 0,48268 | 0,55364 | 0,62059 |

Pour nos 45 C. C. de l'exemple précédent, on calculera ainsi :

$$\begin{array}{rcl}
 40 \text{ C. C.} & = & 2,7582 \text{ (en avançant dans la colonne 4 la virgule} \\
 & & \text{d'un rang à droite).} \\
 \hline
 5 \text{ C. C.} & = & 0,34477 \\
 45 \text{ C. C. représentent} & = & 3,10297 \text{ gr. comme plus haut.}
 \end{array}$$

Le calcul est donc, dans tous les cas, réduit à une simple addition, qui est tout aussi exacte que le calcul proportionné, si l'on prend dans les tables placées à la fin de l'ouvrage les poids équivalents entiers.

Des différentes méthodes volumétriques.

En parcourant ce traité, on remarquerait bientôt que tous les procédés analytiques ne sont pas conduits de la même façon. Tout d'abord on distinguerait deux méthodes, l'une qu'on peut appeler *directe*, l'autre *par reste*.

Dans la méthode *directe*, on dose une substance en agissant directement sur elle, ou sur une quantité équivalente d'un autre corps séparé par la substance elle-même. Lorsque la réaction est terminée, un phénomène bien apparent, visible se produit. Par exemple, la couleur rouge du caméléon persiste lorsque tout le protoxyde de fer est peroxydé; le tournesol bleu vire au rouge quand l'alcali est saturé, et qu'il y a un léger excès d'acide. Théoriquement, le procédé direct est le plus exact, et *à priori* on doit lui donner la préférence; la quantité de liqueur titrée employée est proportionnelle à celle du corps à doser. Le cas où l'on n'agit pas sur la substance elle-même, mais sur une quantité équivalente d'une autre substance que la première a mise en liberté, se présente lorsque le corps ne peut pas être dosé immédiatement à cause de son insolubilité. Tous les peroxydes, beaucoup d'acides (chromique, chlorique, iodique, etc.) dégagent avec l'acide chlorhydrique bouillant une quantité de chlore en rapport parfaitement déterminé avec la quantité d'oxygène qu'ils renferment. Si donc on dose

directement le chlore mis en liberté, on en déduira la quantité du corps qui l'a fourni, et on peut encore regarder ce moyen comme une méthode directe, bien qu'on ait fait un certain détour pour y arriver. Le chlore ne se dose pas si facilement que l'iode, et dans le cas précédent on peut encore, au lieu de mesurer directement la quantité de chlore, le faire agir sur de l'iodure de potassium, et alors doser, au moyen de l'hyposulfite de sodium, l'iode mis en liberté. Mais nous appellerons encore ce moyen un procédé direct par rapport à la substance primitive, parce que la quantité de liqueur titrée correspond proportionnellement à la quantité du corps cherché.

Fréquemment on nomme aussi dosage indirect le deuxième cas qui vient d'être mentionné (chlore), ainsi que le troisième (iode), ce qui est correct relativement au corps analysé, tandis que nous n'employons ici l'expression de directe que par opposition à l'analyse par reste.

Dans l'analyse *par reste* ou *par résidu*, on ne dose pas le corps lui-même, mais le reste d'une autre substance qu'on a fait agir en quantité connue et en excès sur le corps à analyser. Par exemple, on ne peut pas dans un essai de manganèse arriver directement à prendre juste la quantité d'acide oxalique ou de sel de protoxyde de fer nécessaire pour la décomposition; on en met un excès. En mesurant ce dernier, on en conclut alors la quantité décomposée par le corps soumis à l'analyse.

Après la décomposition du manganèse par l'acide oxalique ou le sel de protoxyde de fer, on n'a plus à agir sur une substance donnant de l'oxygène, mais sur un désoxydant dont la quantité se mesure par un oxydant, par le caméléon. Le spath calcaire, la strontianite, la withérite ne peuvent pas être dissous par une quantité d'acide chlorhydrique exacte ajoutée peu à peu, il faut chauffer avec un excès d'acide dont on mesure le volume; mais on dose l'excès de cet acide avec l'ammoniaque, la potasse ou la baryte, et on en conclut la quantité exacte d'acide neutralisée par les bases des minéraux. La méthode par résidu, comme dans les derniers exemples cités pour la méthode directe, permet de doser un grand nombre de substances différentes par la réaction entre deux corps qui restent toujours les mêmes. Tous les composés cédant de l'oxygène ou du chlore, capables de peroxyder le protoxyde de fer, peuvent se doser de la même façon en mesurant la quantité de protoxyde de fer non peroxydé.

Souvent on peut faire un dosage en suivant l'un ou l'autre des procédés. Fait-on bouillir du manganèse avec de l'acide chlorhydrique pour mesurer le chlore ou l'iode mis en liberté, on opère directement. Décompose-t-on le manganèse par une quantité connue et en excès de sel de protoxyde de fer ou d'acide oxalique, et mesure-t-on l'excès de ces derniers, on fait une analyse par reste.

Les plus belles opérations volumétriques sont celles qui se terminent

par un phénomène bien apparent, se produisant au sein du liquide même. On n'a après chaque addition de liquide qu'à regarder le vase où se passe la réaction, il n'y a pas d'autres manipulations à faire. Aussitôt que tout le protoxyde de fer, ou tout l'acide oxalique a été oxydé par le caméléon, la couleur rouge du permanganate apparaît, l'opération est terminée.

Souvent il faut ajouter un corps qui indique par un changement sensible la fin de l'analyse. La complète et exacte saturation des alcalis par les acides n'est accusée par aucun phénomène visible; mais si l'on ajoute, par exemple, du tournesol, la couleur de ce dernier fait connaître l'état de la liqueur et la fin de l'opération. Le corps qu'on ajoute se nomme *indicateur*.

La solution d'iode est, il est vrai, colorée en jaunâtre; mais, quand elle est très étendue, la couleur est à peine visible. Si l'on met quelques gouttes de solution d'amidon, on obtient, par suite de formation d'iodure bleu d'amidon, une coloration bien plus prononcée; l'amidon est ici l'indicateur. Le chromate de potassium joue le même rôle dans la précipitation des chlorures par la dissolution normale d'argent.

Nous avons dit qu'en général il faut que le phénomène, qui marque la fin de l'opération, se produise dans le liquide lui-même. Cependant dans beaucoup de cas cela est impossible. Alors on met une goutte du liquide sur une assiette en porcelaine, et l'on y ajoute une goutte d'un réactif convenable avec une baguette en verre; c'est une réaction spéciale que l'on fait en petit, et on nomme cette manière de procéder *analyse à la touche*.

L'acide chromique peroxyde le protoxyde de fer dans les solutions acides, et on dose alors le protoxyde de fer avec une dissolution de bichromate de potassium. Mais on ne peut pas saisir à la simple vue le moment où la peroxydation est juste achevée. Il est vrai que le prussiate rouge produit un précipité bleu avec les sels de protoxyde de fer; mais on ne peut pas tout d'abord verser du prussiate rouge dans la liqueur, puisqu'on veut précisément saisir le point où il n'y aura plus de coloration bleue, et en tout cas il donne dès le commencement de l'expérience une réaction très intense. Il faudra donc faire l'essai en dehors de la liqueur même, sur une assiette. Ce cas est encore un des plus avantageux, car il arrive parfois qu'il faut avant chaque essai faire une filtration, quand par exemple le liquide renferme un précipité qui altérerait les résultats que doit donner l'indicateur. Ainsi, veut-on doser l'acide phosphorique par l'acétate de fer, l'opération sera terminée quand tout l'acide sera précipité, et qu'il y aura un très léger excès de peroxyde de fer. Celui-ci pourra bien être indiqué par le prussiate jaune, mais on ne peut pas ajouter le réactif dans le liquide même, parce que le phosphate de fer serait aussi coloré en bleu. Il faut une filtration préalable.

Les *analyses à la touche* sont plus ennuyeuses et généralement moins

exactes que celles dans lesquelles la réaction finale se produit au sein du liquide même. On perd toujours une portion de la substance, que l'on ne peut pas calculer; on est exposé à dépasser le point précis où tout est terminé exactement. Lorsqu'une petite quantité du liquide donne la réaction finale, il y a déjà dans la masse un excès assez notable du réactif, dont l'excès absolu est d'autant plus grand qu'on opère sur une plus grande masse. Il faut une certaine habileté et beaucoup d'attention pour compenser les défauts de cette méthode, tandis qu'un bon procédé, comme le dosage de l'iode avec la solution d'amidon, du chlore par l'argent avec le chromate de potassium, réussit toujours, même entre des mains inexpérimentées.

Quant aux liqueurs titrées, on peut distinguer les liqueurs préparées *systématiquement* et les liqueurs *empiriques*. Les premières renferment dans un litre un équivalent ou $\frac{1}{10}$ d'équivalent de substance, évalué en grammes. Chaque centimètre cube renferme donc $\frac{1}{1000}$ ou $\frac{1}{10000}$ d'équivalent de substance et correspond à la même fraction en gramme de l'équivalent du corps cherché. Les liqueurs systématiques se préparent en pesant la substance *pure*, et n'ont pas besoin d'être soumises à un essai. En général, il est plus facile de s'assurer qu'une substance est pure, que de s'assurer qu'elle sature une quantité équivalente d'une autre substance. Si l'on essaye une solution normale ou normale décime fraîchement préparée, on met en doute la pureté de la substance, ce qui, à vrai dire, ne devrait pas être. Si l'on essaye la force d'une liqueur normale fraîchement préparée avec des quantités pesées d'une autre substance et si l'on obtient des résultats qui sont impossibles avec le système, c'était une substance impure. Mais on ne peut pas déterminer quelle était cette substance par l'analyse volumétrique; on doit avoir recours pour cela à l'analyse chimique qualitative. Lorsqu'une liqueur titrée est préparée depuis longtemps, elle peut se modifier par évaporation, oxydation ou toute autre cause. Il faut s'assurer alors si elle a conservé son titre par un nouvel essai, analogue à ceux que l'on fait pour titrer les liqueurs empiriques. On détermine dans ce cas le facteur par lequel il faut multiplier la quantité employée pour la ramener à la vraie valeur normale ou à la valeur décime.

Les *liqueurs empiriques* sont celles qui renferment un poids quelconque, par exemple, 10 grammes d'une substance dans un litre, par conséquent 0,010 gr. dans un centimètre cube, ou bien qui correspondent à 10 milligrammes d'une substance déterminée par centimètre cube. On en fait surtout usage dans les établissements industriels, où l'on n'a souvent à doser qu'une seule substance ou un petit nombre de corps toujours les mêmes. On évite de cette façon l'emploi de tables, les pesées se font en nombre exact de grammes, et on a immédiatement la quantité pour cent

du corps cherché. Si par exemple on a un acide dont 100 C. C. saturent juste 1 gr. de carbonate de sodium pur, et si l'on pèse 1 gr. d'une soude de richesse inconnue, le nombre de centimètres cubes de l'acide employé pour la saturation donnera la quantité pour cent de carbonate de sodium pur. Mais cette liqueur titrée ne pourra plus servir pour le carbonate de potassium, à moins d'agir sur un poids autre qu'il faudra calculer, et l'on rentrera dans le cas des liqueurs préparées systématiquement. Avec ces dernières, il ne faut qu'un acide pour toutes les bases, une base pour tous les acides ; avec les liqueurs empiriques, il en faut une pour chaque acide et une pour chaque base. La liqueur empirique ne convient par conséquent que pour les cas dans lesquels on n'a à opérer qu'avec une seule substance. Dans les fabriques de soude il n'y a pas de potasse et par suite on peut se servir de la solution empirique.

Enfin, on a quelquefois les liqueurs préparées sans règles, à titre indéterminé ; c'est un poids quelconque de substance dans un volume quelconque. On en détermine la valeur avec un poids connu d'une substance pure et on calcule le facteur par lequel il faut multiplier chaque volume employé pour en faire un volume normal. Si le corps à doser est toujours le même, on calcule la valeur d'un centimètre cube pour ce corps, et on la note sur le flacon. C'est ce qu'on appelle *prendre le titre*. Si l'on change la valeur du liquide en le diluant ou ajoutant de la substance, jusqu'à ce qu'il remplisse une condition déterminée, on dit que l'on *met au titre*.

Analyses sans burettes.

On peut aussi faire toutes les analyses sans burettes, ni ballons jaugés, ni pipettes : il suffit de peser les liqueurs titrées au lieu d'en mesurer le volume.

L'opération tout entière reste la même, seulement on pèse la liqueur titrée. Il faut pour cela un vase duquel on puisse faire couler la liqueur en un filet et goutte à goutte, sans en perdre.

Le mieux est de prendre un ballon à minces parois, de 300 C. C. environ de capacité et muni d'un bouchon traversé par le tube de déversement et un autre tube auquel est adaptée une boule en caoutchouc (fig. 73). Si l'on presse sur cette dernière, le liquide s'écoule et l'opérateur peut diriger son écoulement de façon qu'il lui soit possible de n'obtenir qu'une fraction de goutte, qu'il essuie sur le bord du vase contenant le liquide analysé. La fixation du titre et l'analyse ont lieu de la

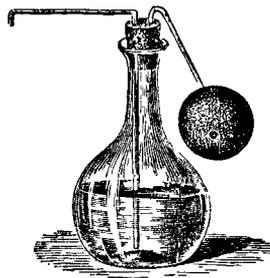


Fig. 73. — Ballon-burette.

même manière. On détermine le poids du ballon avec son contenu sur une balance sensible un peu grande, on produit la réaction finale et l'on pèse de nouveau. La différence des deux pesées fait connaître, et cela très exactement, la quantité employée. On est ainsi à l'abri des changements que le liquide éprouve par échauffement ou refroidissement, mais non de ceux qu'il peut subir par évaporation, oxydation et décomposition. Si l'on se sert de cette méthode, on s'apercevra bientôt que l'on perd complètement l'un des plus grands avantages de l'analyse volumétrique, c'est-à-dire la rapidité d'exécution. Autant une pesée exige de temps de plus qu'une lecture sur la burette, autant on en perd à chaque opération, et ces pertes s'ajoutent, si l'on travaille beaucoup.

Nous ne recommandons pas cette méthode, nous l'indiquons seulement, dans le cas où certaines circonstances particulières forceraient d'y recourir.

Analyses sans poids.

Déterminer la quantité d'une substance en poids, sans faire usage de poids, semble quelque chose d'extraordinaire, et cependant rien de plus simple et de plus exact avec les liqueurs titrées. Il suffit d'avoir une bonne balance et la substance qui sert à fixer le titre de la liqueur.

Dans le plateau de gauche d'une balance à bras égaux on met une quantité quelconque du corps pur servant à fixer le titre et dans le plateau de droite un poids égal de la substance à essayer. On fait la réaction avec une liqueur volumétrique d'une force quelconque. Le nombre des centimètres cubes employés pour la substance à analyser divisé par le nombre des centimètres cubes employés pour la substance pure représente la fraction de cette dernière que renferme la première.

Supposons qu'on ait pris deux poids égaux de carbonate de sodium chimiquement pur et de soude du commerce, que le carbonate pur ait exigé 48 C. C. d'un acide quelconque et la soude ordinaire 36 C. C. du même acide; on en conclut naturellement que le sel essayé renferme $\frac{36}{48} = 75$ p. 100 de carbonate de sodium pur.

Autre exemple : Sur un plateau de la balance on met un petit anneau en fil de fer, et on lui fait équilibre de l'autre côté avec du sulfate double de fer et d'ammonium. On dissout le fer dans l'acide sulfurique et on l'oxyde avec une solution de bichromate de potassium jusqu'à ce qu'en touchant une goutte avec le prussiate rouge il n'y ait plus de coloration bleue. Il faut pour cela 59,4 C. C. de bichromate. On traite de même le poids égal de sulfate double, et il faut 8,5 C. C. de solution de chrome. Le sel double renferme donc $\frac{8,5}{59,4}$ ou 14,28 p. 100 de fer, d'après la formule :

$$x : 100 = \text{Fe} : \text{FeSO}_4 + (\text{AzII}^+)^2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 5388 : 391,3, x = 14,28.$$

Le volume de liqueur employé pour la substance pure représente 100 p. 100; en prenant un poids *égal* du corps impur, il faudra d'autant moins de la liqueur titrée qu'il y aura moins de matière pure. On n'a pas du tout à s'inquiéter du titre du liquide et l'on évite ainsi l'erreur qui peut être due à l'inexactitude des poids. Il importe seulement de peser deux quantités absolument égales, ce que l'on peut faire sur le même plateau à l'aide de la méthode de la double pesée. Dans ce cas, la balance n'a pas besoin d'avoir les bras égaux, seulement elle doit être sensible.

En procédant comme il vient d'être dit, chaque expérience suppose une prise de titre spéciale. Mais on peut aussi éviter cela, si l'on charge le plateau de gauche de la balance avec un objet quelconque restant toujours le même, un bouton, par exemple, et si maintenant on établit l'équilibre en plaçant sur le plateau de droite d'abord la substance servant à fixer le titre et ensuite la substance à essayer. Le nombre des centimètres cubes trouvés pour le poids de la substance pure convient pour toute la quantité de la liqueur volumétrique dont la force est tout à fait inconnue et pour la substance qui a servi à fixer le titre. Il suffit donc d'inscrire sur le flacon la nature du liquide qu'il renferme, puis celle de la substance servant à fixer le titre et le nombre des centimètres cubes qui correspondent au poids constant. Ce nombre est toujours le diviseur des centimètres cubes pour un poids égal d'une substance impure, dans laquelle on cherche la teneur centésimale en la substance pure.

L'application de cette méthode suppose seulement que l'on puisse avoir la substance à titrer à l'état pur. Si l'on ne pouvait pas se la procurer ou si l'on ne voulait pas s'en donner la peine, on pourrait faire usage d'une substance pure autre, pourvu que celle-ci ait un rapport chimique bien déterminé avec la première.

Si l'on avait du peroxyde de manganèse pur et anhydre, on le prendrait comme substance servant à fixer le titre pour l'analyse des manganèses de commerce, et l'on pourrait en mesurant des quantités égales de MnO^2 et de poudre de manganèse trouver la teneur de ce dernier en MnO^2 . Mais MnO^2 ne peut pas être préparé à l'état anhydre. On peut prendre à sa place, par exemple, du bichromate de potassium, parce que le corps est décomposé par la même substance, le sulfate de protoxyde de fer, et parce que tous les deux, chauffés avec de l'acide chlorhydrique, dégagent du chlore, qui, après absorption dans de l'iodure de potassium, peut être mesuré avec l'hyposulfite de sodium. La méthode à suivre est indifférente, mais il faut que ce soit la même pour les deux substances. Les centimètres cubes obtenus avec le bichromate de potassium doivent subir une correction, avant de pouvoir servir. En effet, le bichromate de potassium cède en se décomposant 6 équivalents d'oxygène, tandis que le peroxyde de manganèse n'en cède que 2. Mais nous devons savoir combien d'oxygène

céderait un poids de peroxyde de manganèse égal au bichromate de potassium, puisque, à la place de MnO^2 , nous avons pesé le bichromate de potassium. La proportion $43,36 : 7,92 = 147,34 : 26,91$ montre que 147,34 de peroxyde de manganèse abandonneraient 26,91 d'oxygène, tandis qu'un poids égal de bichromate de potassium n'en cède que 23,94. Les centimètres cubes de solution de fer ou d'hyposulfite de sodium employés pour la réduction sont dans le même rapport que les quantités d'oxygène à peser. Un poids égal de MnO^2 pur exigerait 26,91 C. C., tandis que le bichromate de potassium n'en exigerait que 23,94; par conséquent :

$$\begin{aligned} 23,94 \times x &= 26,91 \\ x &= \frac{26,91}{23,94} = 1,12. \end{aligned}$$

Il faut donc multiplier par 1,12 les centimètres cubes trouvés pour le bichromate de potassium, et l'on obtient alors le même nombre que si l'on avait pesé et mesuré de la même manière un poids égal de MnO^2 pur. Si l'on avait pesé des poids égaux d'iode et de manganèse, il faudrait multiplier les centimètres cubes d'hyposulfite de sodium pris pour l'iode par $\frac{126,54}{43,36} = 2,918$.

Si l'on mesurait le carbonate de sodium avec le carbonate de calcium, il faudrait multiplier par

$$\frac{49,88}{52,92} \text{ c'est-à-dire par } \frac{1 \text{ équiv. carb. de calcium}}{1 \text{ équiv. carb. de sodium}}$$

Si l'on veut doser le chlore combiné dans un composé neutre, on prendra poids égaux de celui-ci et de chlorure de sodium pur et on titrera les deux avec une solution quelconque d'azotate d'argent, en ajoutant un peu de chromate de potassium comme indicateur. On connaîtra la proportion pour cent de chlorure de sodium, d'où l'on conclura le chlore. Peu importe la nature du chlorure que renferme la substance.

On voit par ces exemples que, pour faire une analyse volumétrique, on pourrait se contenter des objets suivants :

Une balance;

Une substance pure pour fixer le titre;

Une burette partagée en parties d'égal volume (quelle que soit du reste la valeur des divisions);

Et un bouton ou une pièce de monnaie.

L'emploi de cette méthode est le moyen le plus simple et le plus sûr pour faire une analyse exacte, surtout lorsqu'il s'agit d'essais décisifs. Il faut, en effet, beaucoup moins de temps pour effectuer l'analyse tout entière que pour essayer des liqueurs titrées anciennes ou les ramener au

titre. Supposons que, après une longue interruption dans le travail, on ait à exécuter une analyse de soude contestée, et qu'on n'ait plus confiance dans l'acide normal préparé depuis longtemps ou qu'on n'en ait pas de préparé d'avance : on prend une pleine cuillère de bicarbonate de sodium chimiquement pur, on le calcine dans un creuset de platine, on met celui-ci sur le plateau gauche de la balance et sa tare sur celui de droite, puis dans les deux plateaux des verres de montre de même poids. Le plateau gauche présente maintenant un excès de poids égal au poids du carbonate de sodium pur; on établit l'équilibre avec l'échantillon de soude. On titre ensuite les deux substances avec un acide chlorhydrique étendu séance tenante avec de l'eau et l'on procède comme plus haut.

Enfin, en 1860, j'avais proposé la question suivante : « Trouver des procédés d'analyses sans employer de poids, avec des liqueurs à titre arbitraire qu'il ne faudrait même pas mesurer. » Le chimiste anglais *Ph. Pauli*, du Lancashire, donna une solution; deux autres furent encore proposées. Mais j'avais déjà traité la question sans m'en apercevoir dans la première édition de cet ouvrage.

Ce n'est que dans des cas fort rares que l'on peut faire des analyses sans poids et sans balance. Il faut d'abord savoir que la matière ne renferme que deux substances et deux substances que l'on peut séparer analytiquement et doser avec la même liqueur. Ainsi le laiton, par exemple, ne renfermant que du cuivre et du zinc, on le dissoudra dans de l'acide azotique et on précipitera le cuivre par l'hydrogène sulfuré. On redissoudra le sulfure de cuivre dans l'acide azotique, on sursaturera avec de l'ammoniaque et on mesurera combien il faut de centimètres cubes d'une solution quelconque de sulfure de sodium pour précipiter le cuivre. Du liquide filtré contenant le zinc, on chassera l'acide sulfhydrique par ébullition, on précipitera par l'ammoniaque et on redissoudra le précipité dans un excès d'alcali, pour reprécipiter par le même sulfure de sodium. Les nombres de centimètres cubes employés dans les deux cas, multipliés respectivement par les poids atomiques des métaux correspondants, donnent le rapport des poids des métaux dans l'alliage, par conséquent sa composition en centièmes. Ce procédé a été indiqué par *F. de Schaffgotsch*; c'est une solution toute particulière, qui ne saurait avoir la généralité et la rigueur de la méthode précédente des analyses sans poids.

Balances et poids.

Les balances d'analyse ordinaires avec long fléau évidé et des petits plateaux (40 à 45^{mm} de diamètre), qui ne doivent pas être chargés de plus de 100 gr., ne sont pas suffisantes pour les opérations volumétriques.

Il est indispensable d'avoir deux balances différentes : 1° une balance pour peser les substances ; 2° une grande balance d'analyse.

La première a un petit fléau, très léger, de 170 à 180^{mm} de longueur et munie des deux côtés, à partir du milieu jusqu'aux couteaux, d'une division décimale. Elle indique encore nettement 1/10 de milligr. Elle sert pour peser avec une très grande précision les petites quantités des substances qui doivent être analysées, ainsi que pour celles des substances pures (fil de fer, sel double de fer, etc.), avec lesquelles on doit essayer ou fixer le titre des liqueurs d'épreuve. La majorité des chimistes pense qu'on ne peut pas peser des poids déterminés de corps pulvérulents sans erreur hygroscopique. Cela est tout à fait exact, si l'on opère avec les balances à long fléau de la plupart des laboratoires, lesquelles trébuchent très lentement. On gagne cependant beaucoup de temps en prenant pour l'analyse 1 ou 2 gr. de substance, puisqu'alors le résultat obtenu donne sans calcul ou après une simple division par 2 la teneur centésimale.

Mais si l'on a pris pour l'analyse une quantité indéterminée, pesée à trois décimales, il faut plus tard diviser tous les résultats par quatre ou cinq nombres, opération qui peut aussi donner lieu à des erreurs. Pour peser rapidement sur une petite balance à fléau très mobile, il faut que celle-ci soit munie de deux très bons arrêts, placés tout près l'un de l'autre, de façon qu'on puisse les manœuvrer tous les deux avec la main gauche.

La figure 74 représente, sans la balance, ce dispositif, qui peut être adapté à toutes les balances. Les plateaux sont des segments de sphère, dont le centre est au milieu des couteaux, auxquels sont suspendus les plateaux. Une tige *a*, en acier ou en laiton, repose par ses deux extrémités sur des coussinets *b*, *b* de même hauteur. Sur cette tige sont fixés du côté des plateaux de la balance deux appendices terminés par des disques plats en laiton *c*, *c*. Du côté de l'expérimentateur se trouve un bras *d*, dont l'extrémité libre est traversée par une vis à tête convexe. Si l'on appuie sur cette tête, jusqu'à ce que la pointe de la vis touche la table, les disques *c*, *c* se relèvent en position horizontale et touchent les plateaux de la balance dans leur point le plus bas. Si l'on abandonne la vis, les disques *c*, *c* retombent sur la table dans la position ponctuée et les plateaux sont libres. Si l'on veut les tenir arrêtés, on tourne sur la tête de la vis le petit appendice *e*, que porte la colonne *f*, et les plateaux reposent sur les disques *c*, *c*. En élevant ou en abaissant plus ou moins la vis qui traverse le bras *d*, on peut atteindre exactement la position dans laquelle les disques *c*, *c* ne font que toucher les plateaux, sans les soulever trop, afin que lorsqu'on l'abandonne à elle-même, ceux-ci ne se mettent pas à osciller. Ce dispositif est excellent. La balance obéit toujours immédiatement, parce que les deux disques, fixés invariablement au même axe,

abandonnent les plateaux exactement au même moment. Chaque fois que l'on veut enlever ou mettre un poids avec la main droite, on n'a qu'à appuyer l'index de la main gauche sur la tête de la vis, ce qui est bien plus commode que de tourner le disque molleté des anciens dispositifs, pendant que la balance est en oscillation. La figure 74 montre en même temps une forme tout à fait convenable d'arrêts pour le fléau ; il passe sous l'arrêt des plateaux et pénètre dans le pied de la colonne qui porte la balance.

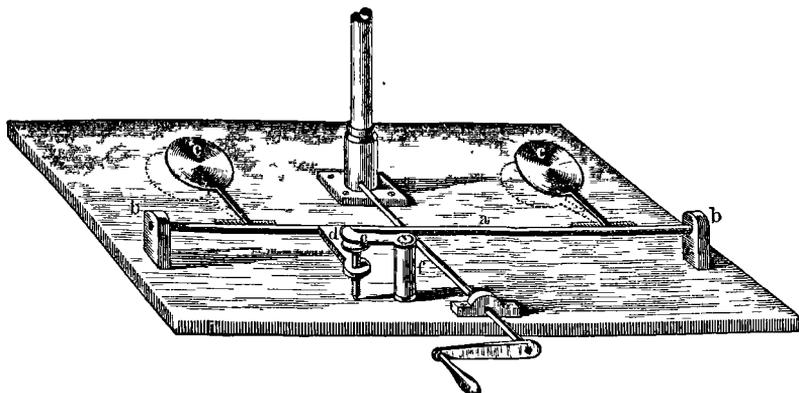


Fig. 74.

Il ne faut pas que l'arrêt du fléau soit manœuvré à l'aide d'un disque, mais bien avec une poignée excentrique, adaptée à un bras fixé lui-même perpendiculairement à l'axe. Pour rendre le mouvement très doux, je donne à ce bras une longueur de 45 à 50^{mm}. J'appelle cette balance *balance à substances*, parce qu'elle n'est pas destinée à porter des vases. Elle est assez forte pour 30 grammes, mais il est rare que l'on ait besoin de peser plus de 5 grammes de substances. La rapidité avec laquelle on peut peser sur une pareille balance offre, indépendamment du temps que l'on gagne, ce précieux avantage de permettre de peser des substances même assez hygroscopiques dans un état de siccité complète. Sans une balance à substances, un laboratoire de chimie ne peut pas être considéré comme bien installé.

Une grande balance remplace la *balance d'analyse* ordinaire. Elle réunit une grande légèreté à une grande force. La figure 75 représente au quart de sa grandeur naturelle une pareille balance. Le fléau est une pièce d'acier carrée, de 3 et 4^{mm} de côté, dont les deux extrémités, soutenues par des fils d'acier, ont été forgées et ensuite trempées, de façon à leur donner une forme convenable pour y suspendre les plateaux. Les montures du couteau moyen et des pointes sont en laiton. La longueur du fléau, de couteau à couteau, est égale à 325^{mm}, et le poids de l'instrument à 55,5 gr. Il indique très nettement 1 milligr. avec une charge moyenne ;

il peut aussi porter 500 gr. dans chaque plateau, par conséquent une charge totale de 1 kilogr. ; dans ce cas, il est encore sensible à 10 milligr., et, une fois la charge enlevée, il n'a pas varié. Les fils de soutien du fléau sont en acier, leur diamètre égal à 1^{mm}. Les plateaux ont un diamètre de 100^{mm} et ils peuvent recevoir un appareil. Les extrémités du fléau, auxquelles sont suspendus les plateaux, sont percées d'un trou conique de

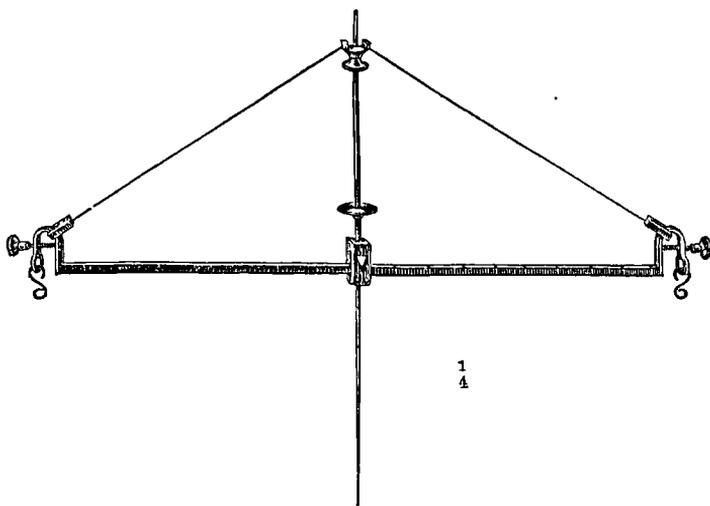


Fig. 75. — Balance d'analyse.

dehors en dedans, de façon que le couteau soit en dedans et non au milieu ; on a ainsi l'avantage de pouvoir nettoyer et affiler le couteau des deux côtés, en dedans avec un morceau de bois plat enduit de peroxyde de fer, en dehors avec un morceau de bois conique. La pièce de laiton qui se trouve au milieu du fléau et à laquelle sont fixées l'aiguille et la tige verticale où viennent s'attacher les fils de soutien, est formée de deux parties réunies par des vis.

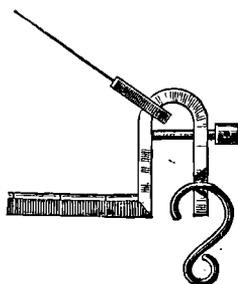


Fig. 76.

Sur la balance précédente on peut peser avec une très grande précision les quantités de substances nécessaires pour le titrage, comme l'acide oxalique, les carbonates de potassium et de sodium, etc. ; elle peut aussi supporter un grand appareil à acide carbonique, et elle est alors sensible au milligramme. On ne peut pas prétendre pouvoir peser des fractions de milligramme lorsqu'il s'agit d'un creuset de platine, d'une cendre de filtre, d'un précipité non absolument insoluble, d'un vase occupant un grand volume, etc.

Mais comme un grand nombre de poids atomiques sont incertains dans les premières décimales, il n'est pas raisonnable de vouloir préciser les quatre décimales.

Relativement aux poids, il y a à considérer, indépendamment de leur exactitude parfaite, la matière qui les compose et leur forme.

Le meilleur métal pour faire les poids est l'argentan ; le plus mauvais est l'argent, parce qu'il se ternit et noircit toujours. Les poids de 1 à 50 gr. sont en forme de cylindres, façonnés sur le tour et munis d'un petit bouton sur le haut pour pouvoir les saisir. Leur base est convexe et munie d'une saillie circulaire, sur laquelle ils reposent. Grâce à cette disposition, les poids ne peuvent pas tomber, et même sans les toucher ils se dressent d'eux-mêmes. Les poids cylindriques sont incommodes, parce qu'il faut trop de précaution pour les placer dans les trous de la boîte où on les renferme. La forme conique est bien meilleure, seulement les trous destinés à les recevoir sont difficiles à faire, parce qu'on ne peut percer que cylindriquement.

Les petits poids de 1/2 gr. à 10 milligr. sont ceux qui dans les séries ordinaires laissent le plus à désirer. Ce sont des lames généralement carrées, dont un angle est à demi relevé pour qu'on puisse le



Fig. 77.



Fig. 78.

Poids.



Fig. 79. — Cavalier.

saisir. Si le plateau de la balance tourne un peu, on ne peut plus prendre l'angle relevé avec la pince, et, lorsqu'enfin on est parvenu à le saisir, il faut pour remettre le poids dans la boîte prendre exactement la position exigée par le trou carré. Depuis quelques années, je me sers de poids ronds faits par le constructeur *Reymann*, de Berlin.

Ce sont des disques d'argentan, munis au centre d'une petite tige de même métal (fig. 78). Cette tige est rivée en dessous et soudée en dessus avec un petit grain d'étain pur. Avant l'ajustage, on frappe sur les poids les nombres 0,5, 0,2, etc. Ces poids peuvent être saisis convenablement à l'aide de la pince dans toutes les positions, et il suffit, pour cela de regarder l'endroit où ils se trouvent, puisque la tige est toujours dans le milieu. Il est bon dans les analyses de prendre le milligramme pour unité ; les poids sont alors marqués 500, 200 et 100. Le point devient par suite inutile, et, au lieu de 1.500 gr., on écrit 1500. Si le fléau de la balance est divisé en 100 parties au lieu de 10, on peut avec un petit crochet ou cavalier pesant un décigramme (fig. 79) peser les milligrammes, ou bien, si le fléau ne porte que 10 divisions, on pèse les centigrammes avec le crochet de 1 décigr. et les milligrammes avec celui de 1 centigr. Dans ce but, le cavalier de 1 décigr. est recourbé inférieurement, pour qu'on puisse, si c'est nécessaire, y suspendre le petit cavalier.

Le cristal de roche doit être considéré comme la matière la meilleure et la plus convenable pour la confection des poids. *Mohr*¹ avait déjà fait remarquer que cette substance, abstraction de sa grande dureté, convient particulièrement pour cet usage, à cause de son faible poids spécifique (2,65). Depuis cinq ans, je me sers de pareils poids fabriqués dans d'excellentes conditions par *H. Schickert*, de Dresde, qui les livre à un prix relativement plus élevé.

Préservation contre les vapeurs.

Dans les travaux chimiques il se dégage très fréquemment des vapeurs désagréables et nuisibles à la santé : c'est ce qui a lieu, par exemple, dans les désagréations par l'acide chlorhydrique, les dissolutions des métaux dans l'acide azotique, les précipitations par le chlore, l'hydrogène sulfuré, etc. Un espace clos, muni en avant d'un châssis vitré et communiquant avec une cheminée, préserve bien contre les vapeurs ; il est même indispensable pour les traitements dans des capsules en porcelaine ouvertes.

Mais on peut avoir souvent à faire des dissolutions dans des vases en

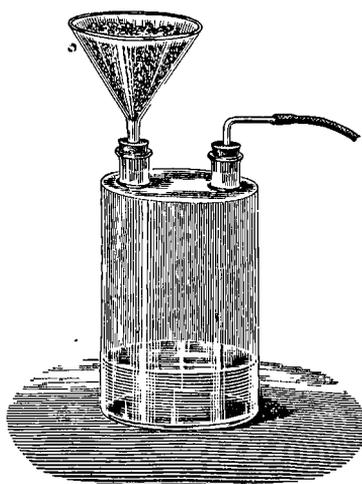


Fig. 80.

verre ; dans ce cas, on peut parfaitement se mettre à l'abri du danger que présentent les vapeurs qui se dégagent à l'aide de l'appareil représenté par la figure 80. A l'une des tubulures d'un flacon de *Woulf*, de 1 litre 1/2 à 2 litres de capacité, on adapte un grand entonnoir rempli de charbon de bois bien cuit en fragments gros comme une noisette ; l'autre tubulure est munie d'un tube recourbé, sur lequel on adapte un tube en caoutchouc de 4 à 5^{mm} de diamètre intérieur. Ce dernier est mis de la même manière, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, en communication avec le vase où a lieu la dissolution. Pour que le vase ne se renverse pas, on le fixe à l'aide d'un support à cornue. Comme la plupart des vapeurs sont de nature acide, on verse au fond du flacon une couche de lait de chaux. Le charbon absorbe le reste de l'acide chlorhydrique, du chlore, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque. Avec cet appareil on peut travailler dans n'importe quel local, sans qu'on remarque le moindre dégagement de gaz. On

¹ *Liebig's Annalen*, VIGC, 44.

peut aussi se servir de cet appareil lorsqu'il s'agit de saturer un liquide par le chlore ou l'hydrogène sulfuré. Les portions qui échappent à l'absorption sont retenues, soit par la chaux, soit par le charbon.

Dessiccation.

Des corps cristallisés, comme l'acide oxalique, le sulfate de fer et d'ammonium, l'hyposulfite de sodium, le chlorure de baryum, etc., ne doivent être desséchés ni au moyen de la chaleur, ni sous une cloche de verre à l'aide d'une substance hygrométrique. Ils doivent être employés séchés à l'air. On reconnaît cet état lorsque, mis en contact avec le verre et le papier, ils n'y laissent aucune particule adhérente.

Des corps pulvérulents peuvent être obtenus secs à l'air dans l'appareil représenté par la figure 81. C'est un vase en fonte, au fond duquel est adaptée une capacité plus étroite (destinée à être placée dans le trou d'un fourneau) et qui est muni d'un couvercle fermant bien ;

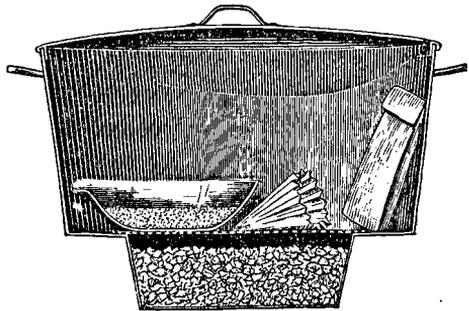


Fig. 81.

la solution de chlorure de calcium y est évaporée à siccité sur un feu vif, et vers la fin on pique la masse en différents endroits afin de lui donner plus de surface.

Sur la banquette circulaire repose une toile métallique, sur laquelle on place les objets. Lorsque le chlorure de calcium est assez hydraté pour fondre lorsqu'on le chauffe, on le dessèche de nouveau sur un feu vif.

Comme le fer se couvre de rouille, qui salit facilement le corps à dessécher, il est plus convenable d'effectuer la dessiccation dans des exsiccateurs en verre. Les figures 82 et 83 représentent des appareils de ce genre.

L'appareil représenté par la figure 82 renferme, à la place du chlorure de calcium, un cristalliseur rempli d'acide sulfurique concentré.

Un grand nombre de corps pulvérulents ne peuvent pas être complètement déshydratés à la température d'ébullition de l'eau ; il faut les chauffer jusqu'à 110 ou 120°, ce à quoi l'on arrive en les plaçant sur un bain de sable dans une capsule en porcelaine ou en platine, où on les brasse avec la boule d'un thermomètre, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la température voulue. On se sert comme bain de sable d'une cuillère hémisphérique en fer, chauffée sur une flamme. Le bain de sable permet une distribution uniforme de la chaleur ; on ne doit jamais placer la capsule avec la substance immédiatement sur la flamme.

Évidemment ce procédé ne peut être employé que lorsqu'il n'importe pas d'observer exactement la température et que le corps à dessécher n'est pas décomposé à une température plus élevée. Dans ce dernier cas, il faut effectuer la dessiccation dans une étuve munie d'un thermomètre.

Les corps fixes, qui doivent être complètement déshydratés, peuvent être facilement calcinés dans un creuset de platine, lorsqu'on n'a pas à craindre de perte par oxydation.

Les corps organiques qu'il faut déshydrater complètement sont chauffés

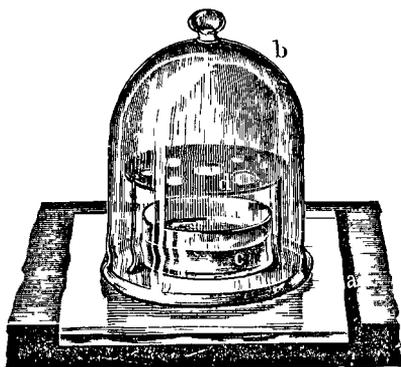


Fig. 82.

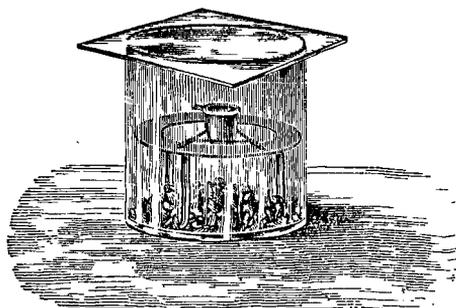


Fig. 83.

à 130° dans une capsule placée sur un bain de sable, jusqu'à ce qu'une plaque de verre à glaces épais, placée pendant quelques instants au-dessus de la capsule, ne se recouvre plus d'humidité. Cette manière de s'assurer de la dessiccation complète est excellente, surtout lorsqu'on a à sa disposition plusieurs plaques, qui se refroidissent alternativement. Lorsqu'il ne se condense plus d'humidité sur la plaque de verre, on peut être certain qu'il n'y a plus d'eau. On peut aussi enfoncer avec précaution un thermomètre dans le sable entre les deux vases et le fixer par sa partie supérieure, afin qu'il ne puisse arriver aucun accident. La substance organique contenue dans la capsule reste toujours à quelques degrés au-dessous de la température observée dans le sable. La capsule est aussi beaucoup plus commode pour la pesée qu'un tube de verre avec deux ajutages plongeant dans l'eau bouillante.

On peut aussi, suivant la nature de la substance organique à dessécher, se servir d'une étuve.

Séparation des précipités sans papier à filtre.

Il y a plusieurs opérations volumétriques dans lesquelles des précipités doivent être titrés à l'aide du caméléon. Des fibrilles de papier à filtrer

qui se trouvent en suspension dans une solution acide n'agissent que très peu sur le caméléon; il se produit cependant au bout de quelque temps une décoloration. On est alors dans l'incertitude de savoir si l'on doit attribuer la décoloration à des particules de la substance encore retenue par les fibres ou au papier lui-même. Pour éviter toute espèce de doute, et aussi pour obtenir une réaction plus nette, on se sert pour la filtration d'amiante ou de laine de verre. Dans un tube de verre (fig. 84) avec un diamètre extérieur de 15^{mm} environ et une longueur de 200^{mm}, et étiré à une de ses extrémités, on introduit l'amiante calcinée et lavée avec un peu d'acide chlorhydrique, ou la laine de verre, qu'on humecte et qu'on tasse légèrement en l'arrosant avec un peu d'eau. On fixe ce tube hermétiquement dans l'une des tubulures d'un flacon, et à l'autre tubulure on adapte un tube à aspiration muni d'un robinet. On y verse d'abord le liquide surnageant le précipité, et ensuite ce dernier. La filtration et surtout le lavage, qui est fait avec de l'eau bouillante, ont lieu avec une rapidité et une perfection tout à fait remarquables. En aspirant avec la bouche ou à l'aide d'une pompe par le tube fixé dans la dernière tubulure, on peut accélérer beaucoup le travail. On enlève le tube contenant le précipité, on l'introduit par sa grosse extrémité dans le col du flacon destiné à recevoir le précipité et, en soufflant et versant un peu d'eau bouillante, on fait tomber le précipité avec l'amiante dans le flacon, qui ordinairement renferme du sulfate de protoxyde de fer. De cette façon, le protoxyde de cuivre, le cuivre métallique, le sulfure de zinc, le sulfate de cadmium, l'oxalate de plomb, les chromates des terres et des oxydes métalliques, tous les peroxydes, etc., peuvent être isolés et titrés très facilement et sans mélange avec des corps organiques. L'amiante et la laine de verre peuvent servir de nouveau après lavage.

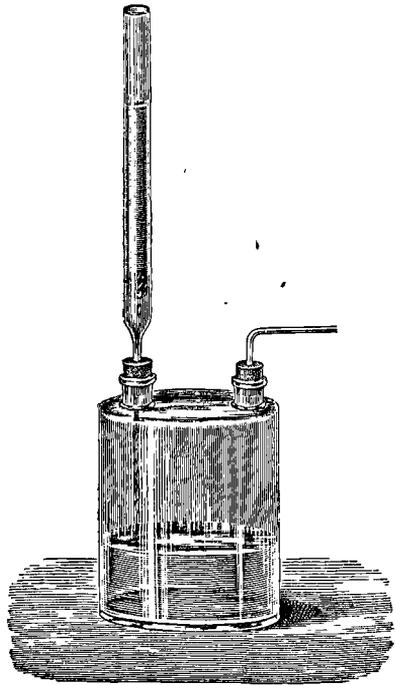


Fig. 84. — Filtre d'amiante.

Calculs.

Tous les calculs que l'on a à faire dans les opérations chimiques peuvent être effectués à l'aide des quatre règles ordinaires. Mais, comme on peut

commettre des erreurs, il faut examiner quelle est la méthode la plus sûre pour les éviter et aussi la plus rapide. Si d'un côté les calculs sont inévitables et indispensables, d'un autre côté c'est aussi du travail perdu, et l'on est par suite autorisé à les effectuer par la voie la plus courte et la plus sûre. Pour l'addition et la soustraction il n'y a rien à changer, mais on a le choix entre la multiplication et la division. Il est évident que la multiplication peut être faite bien plus facilement et plus sûrement que la division, car il suffit de connaître la petite table de multiplication, et l'on n'a pas à tâtonner comme dans la division, lorsque le premier chiffre du diviseur est petit et le second grand. Mais on peut transformer toute division en une multiplication, en prenant comme facteur le quotient de cette division. Ainsi, par exemple, diviser un nombre par 25 revient à le multiplier par $\frac{4}{5} = 0,8$. Les quotients de tous les nombres avec trois chiffres se trouvent tout calculés, par exemple dans l'*Ingénieur* de *Jul. Weisbach*. Le cas est encore plus compliqué lorsqu'on doit multiplier par un nombre et diviser par un autre. On a essayé une liqueur titrée, et pour une quantité de substance pure on a employé 20,9 C. C., lorsqu'avec la liqueur normale on aurait dû employer 20 C. C. Le liquide est par conséquent devenu plus faible, et son titre peut être rétabli non par dilution, mais par une addition de la substance active. Mais cela est beaucoup plus compliqué que d'employer ce liquide sans changement, parce qu'après avoir ajouté la substance il faudrait répéter l'essai encore une fois et peut-être même plusieurs.

En pareil cas, il est plus sûr et plus facile d'éliminer l'erreur par calcul que de rétablir le titre du liquide. Dans l'exemple précédent, il faudrait diviser par 20,9 tous les nombres obtenus avec ce liquide et ensuite multiplier par 20. Pour abrégé ce travail, on se sert des tables de *A.-L. Crelle*. Ces tables ne sont autre chose qu'une grande table de multiplication, qui contient tous les produits de tous les nombres de 1 à 999, par conséquent tous les produits des nombres de un à trois chiffres. Elles consistent en deux gros volumes, de chacun 450 feuilles, dont le premier renferme les produits de 1 à 499, et le second ceux de 500 à 999. Les nombres terminés par un zéro sont naturellement supprimés. L'emploi de cette table est très simple et très sûr. Pour le cas précédent, dans lequel on doit diviser par 20,9 et multiplier par 20, on cherche à la page 209, et l'on trouve sans calcul pour le produit de 20 le diviseur 0,957. C'est ce que je nomme le *facteur constant* pour ce liquide, facteur avec lequel tous les nombres doivent être multipliés, pour les rendre normaux. Si l'on ne veut pas non plus effectuer cette multiplication, on passe à la page 957, où sont tous les produits par les nombres de un à trois chiffres, et, comme les nombres lus sur les burettes ont rarement plus de trois chiffres, on évite ainsi tout calcul. Pour les divisions

par des nombres avec trois chiffres on lit immédiatement les trois premiers chiffres du quotient, et lorsqu'on veut aller plus loin, rien n'est plus facile avec la table, parce qu'avec les produits simples par les neuf premiers nombres on voit immédiatement quel est le chiffre le plus rapproché qu'il faut prendre. L'emploi de ces tables est de beaucoup préférable à celui des tables de logarithmes, des règles à calcul et des machines à calculer. Je repousse pour cet usage les tables de logarithmes, même les circulaires, parce qu'on peut facilement commettre des erreurs grossières et qu'il n'est guère facile de calculer les décimales. Les produits avec les tables précédentes sont absolument exacts, tandis qu'avec les logarithmes il manque toujours des chiffres à la fin. On ne doit se servir des tables de logarithmes que pour les cubes et les racines, qui d'ailleurs ne sont point usités en chimie ¹.

¹ La première édition des tables à calculer a paru en 1820 à Berlin, chez Maurer. La troisième édition stéréotype a été publiée en 1869, par les soins de C. Bremiker, à Berlin, chez E. Reimer. Gr. in-4, 20 francs.

CHAPITRE II

ALCALIMÉTRIE

L'alcalimétrie embrasse toutes les questions qui se résolvent par la saturation des alcalis ou des acides. Elle traite donc tout aussi bien de l'acidimétrie, puisqu'en sursaturant un acide par un excès d'alcali on est ramené au dosage de ce dernier.

Les essais alcalimétriques reposent sur les changements de couleur apparents qu'éprouvent certaines matières colorantes organiques sous l'influence des alcalis ou des acides. Deux substances différentes peuvent servir de point de départ pour la fixation du titre des liqueurs : 1° le carbonate de sodium anhydre chimiquement pur, employé d'abord par *Gay-Lussac*; 2° l'acide oxalique cristallisé ($C^2H^2O^4, 2H^2O$), proposé par l'auteur même de cet ouvrage dans sa première édition. Toutes deux conduisent au même résultat.

PREMIÈRE MÉTHODE, SELON GAY-LUSSAC.

Le carbonate de sodium, point de départ de l'alcalimétrie.

Comme l'alcalimétrie fut imaginée pour essayer les sodes du commerce, il est tout naturel qu'elle fût basée tout d'abord sur l'emploi du carbonate de sodium comme point de départ. Outre cette circonstance, ce sel a sur le carbonate de potassium des avantages qui doivent le faire préférer. Le carbonate de sodium cristallise très facilement et peut dès lors se purifier facilement; le bicarbonate est difficilement soluble dans l'eau et on peut par lavage le débarrasser de bien des matières étrangères; le bicarbonate par une simple calcination au rouge se change en carbonate neutre. Le carbonate neutre pur attire médiocrement l'humidité et peut très bien se conserver anhydre dans des flacons bien bouchés. Au contraire, le carbonate de potassium cristallise très difficilement, son bicarbonate est trop soluble pour qu'on puisse le purifier par des lavages et le sel neutre déshydraté est déliquescent.

La liqueur normale se prépare en dissolvant un équivalent de carbonate de sodium récemment calciné dans de l'eau à 17°,5 et en faisant juste un litre. Avec cette liqueur on fait une solution acide qui la neutralise exactement volume à volume. Mais, avant d'indiquer la façon de la préparer, il est bon que nous disions quelques mots des phénomènes qui se produisent lors de la saturation des carbonates alcalins par les acides, en présence d'indicateurs.

Indicateurs employés dans l'alcalimétrie.

On se sert dans l'alcalimétrie de substances végétales et de matières colorantes artificielles qui indiquent par leur changement de couleur la prédominance d'un alcali ou d'un acide. Une des plus employées est le *tourne-sol*. On le trouve dans le commerce sous forme de petits morceaux cubiques, de couleur bleue, dans lesquels la matière colorante est mêlée à une grande quantité de carbonate de calcium. Pour préparer la teinture, il est préférable de prendre les morceaux entiers.

La solution de tournesol est beaucoup plus sensible et plus sûre, lorsqu'on fait bouillir d'abord trois ou quatre fois les morceaux avec de l'alcool à 85° et qu'on sépare ce liquide par filtration. Il se dissout une matière colorante particulière d'aspect sale et d'une vilaine nuance violette, que les acides rendent un peu plus rouge et qui ne bleuit pas au contact des alcalis, mais reste violette. Lorsque cette substance est éliminée, les morceaux de tournesol donnent avec l'eau distillée une solution bleu pur, dont les changements de couleur sous l'influence des acides et des alcalis sont beaucoup mieux définis par suite de l'absence du pigment violet inaltérable. L'alcali libre n'est pas enlevé par l'alcool et l'on peut par suite ultérieurement l'éliminer de la solution bleue limpide avec de l'acide chlorhydrique dilué. Le tournesol ainsi traité offre de grands avantages et la solution peut aussi être employée dans le procédé de *Pettenkoffer*, où le changement de couleur avec l'eau de baryte est d'une netteté parfaite, à cause de l'absence d'acide carbonique. — La matière colorante violet sale est également soluble dans l'eau lorsqu'on l'a isolée de l'extrait alcoolique par évaporation à siccité au bain-marie. Les extraits alcooliques, recommandés autrefois à cause de leur conservation plus facile, sont naturellement les plus mauvais.

On n'emploie guère non plus le premier extrait, parce qu'il contient beaucoup d'alcali libre et est par suite moins sensible. Comme, en outre, il est bon pour certains travaux d'avoir une teinture de tournesol exempte d'acide sulfurique et de chlore, on fait aussi ce premier extrait afin d'éliminer complètement les traces de ces corps que le tournesol renferme souvent. On verse donc de l'eau distillée, on laisse reposer pendant la nuit,

et le lendemain on décante le liquide clair. On peut ainsi, en répétant ce traitement plusieurs fois, épuiser les morceaux de tournesol de façon à n'avoir plus qu'un résidu de carbonate de calcium seulement coloré en bleu clair. On a aussi proposé d'éliminer les carbonates alcalins par digestion avec du gypse en poudre, mais cela ne remplit pas plus le but que d'ajouter du chlorure de baryum ou de l'acétate de calcium. La liqueur bleue filtrée exige encore pas mal d'acide pour prendre une teinte rouge permanente. Voici une expérience à ce sujet : 25 C. C. d'un extrait aqueux exigèrent 11,3 C. C. d'une solution d'acide chlorhydrique au dixième pour virer au rouge. On fit bouillir la même quantité de la même teinture avec du chlorure de baryum, et après filtration il fallut encore 10,4 C. C. du même acide pour faire passer au rouge. Il ne s'était donc produit que peu de changement. 25 nouveaux C. C. évaporés et incinérés dans une capsule en platine donnèrent avec de l'eau un liquide qui exigea 19,5 C. C. de l'acide au dixième pour sa neutralisation. On voit d'après cela que dans le tournesol une partie de l'alcali est combinée à une matière organique qui le sature.

La teinture de tournesol acquiert son plus haut degré de sensibilité si l'on y verse goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce que la couleur soit violette. Dans cet état, elle prend immédiatement la teinte bleue avec un alcali, la teinte pelure d'oignon avec un acide. L'extrait aqueux de tournesol contient un carbonate alcalin neutre. En le faisant bouillir après filtration avec de l'acétate de calcium, on a un précipité bleu de carbonate de calcium, qui se dissout avec effervescence dans un acide. Des pains de tournesol distillés avec de l'eau ne donnèrent pas de liqueur ammoniacale, tandis que l'extrait filtré distillé avec du sel ammoniac donna un liquide très ammoniacal, dont les premières portions recueillies neutralisèrent 32 C. C. d'acide chlorhydrique au dixième. Il est très important que la teinture de tournesol ne renferme pas de carbonates alcalins. Pour l'en débarrasser, on la sursature avec de l'acide sulfurique pur dilué et l'on expulse l'acide carbonique par une longue ébullition, puis on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte pure, jusqu'à ce que le liquide reprenne une teinte bleue tirant sur le violet. Elle a maintenant son plus haut degré de sensibilité. On colore une partie de ce liquide en rouge pelure d'oignon avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et une autre partie en bleu avec de l'eau de baryte, et alors on emploie la solution rougie pour les opérations qui se terminent par virage au rouge, et la solution bleue pour celles qui se terminent par virage au bleu. De cette façon le petit excès de liquide titré impossible à éviter se trouve corrigé. La solution de tournesol rougie par l'acide chlorhydrique ne se couvre pas de moisissures.

Stolba recommande pour préparer la teinture de tournesol d'imprégner

un morceau de linge bien propre avec une solution aqueuse de tournesol et de plonger ensuite le linge dans de l'acide sulfurique à 5-10 p. 100. La matière colorante bleue est de cette façon fixée sur les fibres du tissu. Si maintenant on lave ce dernier d'abord avec de l'eau de pluie, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau ne se colore plus, et si ensuite on le plonge dans de l'eau rendue alcaline par quelques gouttes de lessive de soude, la matière colorante bleue (azolithmine) se dissout immédiatement et donne un liquide coloré en un beau bleu foncé. Ce dernier est neutralisé, comme il a été dit précédemment, avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu.

On croit généralement que la teinture de tournesol ne peut pas se conserver longtemps. Le moyen de la garder indéfiniment sans altération est bien simple : il suffit de la mettre *dans un vase ouvert plus large que haut et qu'on ne remplit qu'à moitié*. Un peu de coton ou un couvercle en papier suffit pour la préserver de la poussière. En la mettant dans des vases bien fermés et complètement remplis, ou bien dans des vases ouverts de façon à remplir jusqu'au goulot étroit, elle ne tarde pas à perdre sa couleur bleue et à répandre une odeur infecte. En versant cette teinture altérée sur une assiette, elle reprend bientôt sa couleur bleue, ce qui indique que celle-ci n'a pas été détruite, mais seulement modifiée par une désoxydation. Si donc on donne au principe réducteur la facilité de prendre de l'oxygène à l'air, il respecte la matière colorante. Il est tout à fait inutile de chauffer, de filtrer, d'ajouter de l'alcool. L'acide salicylique ne peut pas être employé pour rendre la teinture de tournesol inaltérable, car la solution rouge n'est pas sujette à moisir, et dans le liquide bleu l'acide salicylique est saturé et inactif. La solution alcoolique d'acide salicylique colore en rouge vif la teinture de tournesol.

On a recommandé¹ pour obtenir une teinture de tournesol inaltérable d'évaporer à siccité à environ 90° la solution préparée d'après la prescription de *Mohr* et de dissoudre le résidu dans un peu de glycérine. Pour se servir de cette solution on y plonge une baguette de verre et avec celle-ci on agite le liquide à colorer.

Il est difficile de dire si la couleur du tournesol est primitivement bleue, violette ou rouge, car dans les pains il y a déjà de l'alcali libre. Si l'on admet qu'un carbonate alcalin est complètement saturé par un sel neutre de calcium, de baryum ou de strontium, on sera tenté de regarder la matière colorante comme primitivement bleue, parce qu'en traitant la teinture par un sel neutre de baryum, de calcium ou de strontium, la couleur ne change pas. Mais comme l'extrait aqueux exige, pour passer au bleu, moins d'acide qu'il n'en faut pour l'alcali contenu dans ses cendres, il faut

¹ *Pharm. Centralhalle*, N.-F. III, 171.

en conclure que dans la teinture l'alcali est déjà en partie saturé et que la matière colorante est de sa nature même une sorte d'acide faible. La couleur primitive serait alors rouge; une saturation partielle la ferait passer au violet, une saturation complète la rendrait bleue. Cela expliquerait aussi comment le chlorure de baryum augmenterait si peu la sensibilité de la teinture.

Le tournesol est rendu violet par les acides faibles, comme l'acide carbonique et l'acide borique, tandis que les acides forts lui donnent la couleur pelure d'oignon claire. Les bicarbonates de potassium et de sodium bleuissent au bout de quelque temps le papier de tournesol rougi. En ajoutant à la teinture un carbonate alcalin, la couleur bleue n'est pas changée. En ajoutant peu à peu et en agitant un acide étendu, on est longtemps avant de remarquer un changement de couleur. Ce n'est que lorsque 60 à 64 pour cent du carbonate sont saturés que la couleur violette apparaît. Et, en effet, tant que l'acide carbonique chassé par l'acide fort rencontre du carbonate neutre pour former un bicarbonate, la couleur ne change pas. Cela indique la neutralité des bicarbonates alcalins à l'égard de la couleur du tournesol, ce que l'on peut du reste reconnaître aussi directement. Même quand la moitié du carbonate alcalin est neutralisée par l'acide fort, on ne remarque pas encore de changement de teinte; il faut que l'acide carbonique ait été chassé dans la proportion que nous indiquons plus haut. A partir de là, la couleur reste violette pendant qu'on achève l'opération. Si la liqueur a un certain degré de concentration ou si l'on chauffe, l'acide carbonique se dégage avec effervescence quand on ajoute l'acide normal peu à peu. Au point où tombe l'acide, le liquide prend passagèrement la couleur pelure d'oignon, parce que là pendant un temps fort court l'acide puissant domine. Mais, en agitant, cette couleur disparaît de nouveau, tant qu'il y a encore du bicarbonate alcalin. En chauffant et en agitant ce liquide violet, on chasse l'acide carbonique, et la couleur bleue pure reparait. On reconnaît ainsi que, tant que le liquide redevient bleu en bouillant, tout l'alcali n'est pas saturé par l'acide fort. En continuant à verser l'acide goutte à goutte, la tache rouge claire qu'il produit devient de plus en plus étendue, et enfin, aussitôt que l'acide fort domine un tant soit peu, le liquide prend la couleur pelure d'oignon que l'ébullition n'altère plus, et l'on ne distingue plus de différence de nuance au contact des deux liquides. Ce dernier phénomène est l'indice le plus certain de la fin de l'opération.

Voici d'après cela ce qu'il y a de mieux à faire pour opérer le plus facilement et le plus exactement.

1° Comme la teinture est d'autant plus foncée qu'elle est plus bleue et par conséquent qu'elle contient moins d'acide carbonique, il sera bon de chauffer les liquides lorsqu'il n'y aura pas d'alcali volatil. En maintenant

l'ébullition et en agitant, tout l'acide carbonique est chassé et le passage du bleu ou du violet faible à la couleur pâle pelure d'oignon est on ne peut pas plus net à saisir.

2° On place au-dessous du gobelet de verre, dont le fond doit être très propre, une feuille de papier blanc ou une assiette en porcelaine et on tient le vase à quelques millimètres au-dessus. Le pied en porcelaine du porte-burettes est fort commode pour cela. Il ne faut pas poser directement le vase sur le fond blanc, parce que le liquide assombrit ce dernier. On peut aussi opérer dans une capsule en porcelaine peu profonde.

3° On colorera, en les préparant, l'acide normal et le carbonate de sodium normal avec du tournesol. Cela aura d'abord l'avantage de faire éviter des confusions; en outre, cela rend bien plus facile à saisir les différences de nuances au point de contact des liquides, et sous ce rapport les opérations alcalimétriques acquièrent une rigueur extrême.

Les essais suivant *Gay-Lussac* se terminent toujours avec un léger excès d'acide normal. Cela n'a pas d'inconvénient, puisque l'acide normal est préparé de la même manière avec le carbonate de sodium normal. Toutefois, pour éliminer toute cause d'erreur qui pourrait provenir de ce qu'on n'emploie pas toujours la même quantité de tournesol, on prendra dans les deux cas de la teinture préalablement rougie. On prépare bien facilement celle-ci en ajoutant avec précaution à la totalité de teinture bleue de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide étendu offre la même teinte pelure d'oignon que celle obtenue avec de la teinture bleue étendue d'eau et traitée par très peu d'acide libre. Pour cela, au moyen d'une burette on verse goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu dans la teinture bleue et de temps en temps on fait tomber une goutte de cette teinture acidifiée dans une capsule en porcelaine pour en observer la teinte en l'étalant en couche mince. On fait usage de ce tournesol rougi quand l'expérience doit se terminer par un virement au rouge, et on prend la teinture bleue si l'on doit s'arrêter quand la couleur passe au bleu.

Dans le titrage des alcalis caustiques et des terres et de leurs carbonates, ainsi que des sulfures ¹ et des silicates alcalins, la teinture de tournesol donne, d'après les expériences de *Rob. T. Thomson* ², une réaction finale très nette, tandis que celle-ci est incertaine avec les borates alcalins et de magnésium, les sulfates et les phosphates alcalins. En présence de sulfites, il se produit facilement, comme l'a montré *Lunge* ³, des teintes mixtes par suite de la formation de sels acides; cependant, lorsque la saturation est complète, le virement est très net.

¹ Lors du titrage des sulfures alcalins, il faut après chaque addition d'acide expulser le gaz hydrogène sulfuré par ébullition.

² *Chem. News*, II, 32 et 38.

³ *Dingier's polyt. Journ.*, CCL, 530.

La *teinture de cochenille* a été proposée par Luckow ¹ comme un précieux indicateur pour l'alcalimétrie. On la prépare avec 3 grammes de cochenille et un quart de litre d'un mélange de 3 à 4 volumes d'eau avec 1 volume d'alcool. Une longue macération dans l'alcool étendu suffit pour épuiser la cochenille sans qu'il soit nécessaire de la pulvériser, ce qui est préférable, parce que, lorsqu'elle est réduite en poudre, la filtration est très longue. Avec les grains entiers on peut se contenter d'une simple décantation. L'extrait aqueux pur se putréfie trop promptement, et l'extrait alcoolique concentré renferme une matière grasse qui trouble le liquide quand on étend d'eau. Le pouvoir colorant de la cochenille est très grand. L'extrait frais avec de l'eau distillée a une réaction nettement acide sur le papier de tournesol, c'est pourquoi on donne le nom d'acide carminique au principe colorant. Sa solution dans l'eau pure est rouge jaunâtre et elle passe au violet par l'action des alcalis et des terres. Réciproquement, avec les acides cette couleur violette passe au rouge jaunâtre. C'est surtout à la lumière artificielle que le changement de couleur est le plus net, parce qu'alors la couleur jaune est plus pâle et la teinte rouge bien plus vive. Comme le liquide final a une réaction nettement acide au moment du passage du violet au jaune, il faut que le réactif coloré ait la même réaction avant son addition dans l'alcali à mesurer; dans ce cas, l'acide ajouté mesure exactement l'alcali saturé, puisque la réaction du liquide est la même avant et après l'expérience. Si au contraire on titre des acides avec un alcali normal ou avec l'ammoniaque, on donne à la teinture de cochenille, en la touchant avec un agitateur trempé dans l'ammoniaque, la même teinte violette qu'elle devra avoir à la fin du titrage.

La cochenille présente quelques avantages sur le tournesol. Ainsi elle dénote très nettement les carbonates terreux dissous et peut même servir à les mesurer, ce que ne peut pas faire le tournesol. Cela tient à sa nature acide qui lui permet de se combiner à la totalité de la chaux, malgré la présence de l'acide carbonique. A l'ébullition, l'acide carminique chasse l'acide carbonique; si l'on colore en rouge jaunâtre de la teinture de cochenille avec une goutte d'acide et si on l'agite avec du marbre pilé, au bout de quelque temps la couleur violette apparaît, ce qui dénote nettement la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau. Il en est de même avec les carbonates de magnésium, de baryum, de strontium, et avec l'oxyde rouge de mercure, ce qui prouve que ces corps se dissolvent aussi dans l'eau.

L'acide carminique en solution alcaline est très sensible à l'action de l'oxygène de l'air. Si on l'additionne d'un alcali pur ou carbonaté et si on l'étale sur une assiette, au bout de peu de temps la couleur s'altère et elle disparaît bientôt. Il ne faudrait donc pas abandonner longtemps les liqueurs

¹ *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, I, 386.

alcalines avec cette teinture, mais les soumettre immédiatement à l'opération analytique qu'on doit leur faire subir.

Le dosage des carbonates alcalins avec un acide normal peut se faire à chaud, bien que ce ne soit pas indispensable. Il arrive ici, comme avec le tournesol, que par l'action de la chaleur la couleur violette peut reparaitre plusieurs fois de suite, bien qu'on ait déjà fait virer au jaune. Cela arrive plus vite à chaud qu'à froid. La présence de l'acide carbonique n'a pas autant d'inconvénients que lorsqu'on emploie le tournesol. Le phénomène avec les alcalis ou les terres caustiques est très net. Quelques gouttes de potasse ou de soude pure colorées en violet par la cochenille deviennent un peu plus pâles par l'action de l'acide carbonique, mais bien moins que lorsqu'intervient une trace d'acide minéral. On peut faire les opérations alcalimétriques dans un vase en porcelaine et arrêter le dosage quand on ne distingue plus de tache au point où tombe la goutte du liquide ajouté. On peut aussi prendre des vases en verre avec des liqueurs très étendues et regarder la réaction comme terminée quand la couleur passe au rouge jaunâtre sans teinte violacée.

La teinture de cochenille ne peut pas servir avec les acides faibles. L'acétate de potassium et celui de sodium produisent la coloration violette, comme les carbonates alcalins, et par l'addition d'un acide le changement de couleur n'est plus net. Il ne faut pas non plus qu'il y ait de sels de fer, de cuivre, d'aluminium, en général de sels des métaux proprement dits, parce que les changements de couleur sont tout différents.

Le phosphate de sodium fait virer au violet et la couleur disparaît avec l'acide chlorhydrique normal décime. Il en faut employer autant que si un équivalent de soude avait été mis en liberté. Pour 1,474 gr. de phosphate de sodium, il fallut 41 C. C. d'acide chlorhydrique normal décime = 0,1270 gr. Na^2O ; calculé 0,1271 gr. Un C. C. d'acide correspond donc à $\frac{1,474}{41} = 0,0359$; théoriquement il faudrait 0,03573. 1,140 gr. de phosphate de sodium exigent 31,8 C. C. HCl normal décime, ce qui donne exactement $\frac{1,140}{31,8} = 0,0358$. Le pyrophosphate exigea autant d'acide que le sel non calciné. Le phosphate de potassium se conduisit de même avant et après la calcination.

Le bois de Fernambouc et la rhubarbe fournissent aussi des couleurs alcalimétriques, mais elles n'offrent pas d'avantages.

*Wildenstein*¹ emploie de préférence le papier à l'hématoxyline et la dissolution de cette matière colorante. Au lieu de prendre l'hématoxyline même, à cause de sa cherté, il fait un extrait alcoolique de bois de Campêche, ou un extrait aqueux préparé à l'ébullition au moment de s'en servir. Il ne faut pas faire usage du bois de Campêche en poudre du commerce, parce que, pendant l'opération mécanique qu'on lui fait subir pour

¹ *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, II, 9.

le moudre, on l'humecte avec de l'eau de fontaine généralement calcaire, ce qui lui enlève la matière colorante rouge que l'on recherche. Il faut prendre un morceau de bois massif sans fissures, enlever la couche extérieure et faire des copeaux qui devront avoir une couleur jaunâtre semblable à celle de l'acajou neuf. La matière colorante du campêche est très sensible à l'action de l'air et de la lumière, c'est pourquoi l'extrait alcoolique est préférable; encore ne peut-on pas le garder longtemps. En faisant bouillir les copeaux avec de l'eau, on a un liquide violet même avec l'eau distillée, et qui, au contact d'une baguette de verre trempée dans un acide dilué, devient aussitôt jaune. En solution alcaline, la matière colorante est aussi oxydable que les acides tannique et gallique, et c'est là son grand défaut. Si, dans une solution très étendue, on verse un alcali pour colorer en bleu ou en noir bleu, la couleur disparaît au bout de peu de temps par suite d'une oxydation, et le liquide prend une teinte sale non définie. La sensibilité avec l'ammoniaque est très grande, tellement qu'il est presque impossible de préparer du papier à l'hématoxyline dans un laboratoire, parce qu'en se desséchant sa couleur passe déjà au bleu. Il faut avant la préparation traiter le papier avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis de l'eau distillée pour le débarrasser du carbonate de calcium qu'il contient toujours plus ou moins. Ordinairement le papier à filtre, que l'on emploie pour filtrer la décoction de campêche, se colore en bleu.

Quant à l'usage de cette teinture pour reconnaître de petites quantités de métaux, je renvoie au travail de *Wildenstein* dans le journal cité précédemment. On ne peut pas en faire usage dans les opérations alcalimétriques proprement dites, parce qu'en la chauffant avec les carbonates alcalins sa nature est altérée, et elle ne reprend plus, après la neutralisation, la même teinte qu'auparavant. En général, toutes les matières colorantes sont très sensibles quand on en met quelques gouttes dans de l'eau distillée et qu'ensuite on fait agir sur elles un acide ou un alcali; mais cela ne suffit pas, il faut encore étudier la manière dont elles se comportent en présence d'une grande quantité de sels neutres, ce qui modifie considérablement cette sensibilité.

La teinture de cochenille et la décoction de bois de Campêche sont rapidement colorées en violet par le carbonate de calcium pur, la craie, le marbre en poudre; le basalte ordinaire lui-même, qui contient parmi ses éléments un peu de carbonate de calcium, colore en violet la cochenille quand on chauffe ou quand on abandonne le mélange. Les principes colorants de la cochenille et du campêche se conservent surtout dans les liquides un peu acides, tandis que, dans les solutions neutres ou alcalines, ils sont promptement oxydés par l'oxygène de l'air.

Bættger s'est servi dans ses recherches alcalimétriques de l'extrait alcoolique des feuilles rouges du *Coleus Verschaffelti*. La matière colo-

rante étant insoluble dans l'eau, on la transporte sur le papier au moyen de l'alcool. Mais elle ne convient pas pour nos méthodes et en outre n'offre aucun avantage sur la cochenille.

La *cyanine*, que l'acide carbonique suffit pour décolorer, n'est applicable pour ainsi dire dans aucun cas, à cause de cela.

L'*acide rosolique* (coralline) a été aussi recommandé comme pigment alcalimétrique. On le prépare en chauffant pendant longtemps à 150° parties égales d'acide carbonique, d'acide oxalique cristallisé et d'acide sulfurique concentré. On étend avec de l'eau, on sature l'acide sulfurique libre avec de la craie et on évapore à siccité. On épuise par l'alcool la masse solide, et l'on obtient un liquide violet rouge foncé, que l'on sépare par filtration. On essaye ce liquide avec le papier de tournesol rouge. Il faut laver ce dernier pour reconnaître la réaction, parce que le liquide est lui-même coloré. S'il a une réaction alcaline, on ajoute un peu d'acide sulfurique sur une baguette de verre, jusqu'à disparition de la réaction alcaline. L'acide rosolique présente les mêmes phénomènes de coloration que la teinture de cochenille, seulement il n'indique pas le carbonate de calcium de la même manière. Au contact des acides il devient jaune pâle¹, il prend une très belle couleur rouge rose avec les alcalis purs et carbonatés, ainsi qu'avec l'eau de baryte. Le changement de couleur est très net et une seule goutte des liqueurs normales suffit pour le produire.

D'après *Thomson (loc. cit.)*, l'acide rosolique donne comme la teinture de tournesol une réaction finale nette, même en présence de grandes quantités de sulfates, d'azotates et de chlorures alcalins, ainsi que des combinaisons correspondantes de baryum, de calcium et de magnésium (si celles-ci sont solubles). Mais l'acide rosolique ne peut pas être recommandé en présence de sels ammoniacaux. A l'aide de l'acide rosolique comme indicateur, on peut déterminer très exactement l'alcalinité totale, si l'on titre à l'ébullition, afin d'expulser l'acide carbonique, qui fait passer la couleur rouge au jaune. Pour les raisons qui viennent d'être mentionnées, la teinture de tournesol est beaucoup plus convenable que l'acide rosolique pour le dosage de l'ammoniaque.

Quand on ajoute de l'acide rosolique à des sulfures alcalins solubles, etc., il se produit une coloration rouge, qui disparaît lorsque le sulfure alcalin est transformé par addition d'un acide en sulfure sulfuré. La coloration rouge réapparaît, si l'on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition. On ajoute donc un acide jusqu'à décomposition complète du sulfure alcalin et le liquide demeure incolore même à l'ébullition.

Pettenkofer a fait usage, dans un cas particulier de dosage de l'acide

¹ L'acide rosolique ne peut pas être employé pour le titrage de l'acide acétique, parce que l'acétate de sodium ou de potassium qui prend naissance réagit comme un alcali sur l'acide rosolique.

carbonique, de la matière colorante de la racine de curcuma. Comme elle est de nature résineuse, on ne peut l'extraire que par l'alcool, et, en ajoutant de l'eau, la liqueur se trouble. Sa sensibilité est moindre que celles de la cochenille et du campêche, elle n'indique pas la présence du carbonate de calcium dans l'eau de fontaine. Les alcalis la colorent en brun, les acides en jaune pâle, mais ces deux teintes ne se distinguent pas aussi nettement que le jaune et le violet ou bien le rouge et le bleu. C'est pour ces raisons qu'on n'emploie que rarement le curcuma en alcalimétrie.

Pettenkofer se sert du papier de curcuma pour reconnaître si un liquide n'a plus de réaction alcaline. On prend avec une pipette un certain volume d'eau de baryte pure et un peu étendue, on y verse peu à peu de l'acide oxalique ou mieux chlorhydrique normal décime. De temps en temps on plonge le bout d'une baguette en verre dans le liquide et on touche le papier de curcuma. On voit alors se former dans le point touché une tache colorée en brun intense principalement sur son bord externe. Il se produit ici une sorte de filtration, que favorise la nature résineuse de la matière colorante, parce que celle-ci reste non dissoute et ne peut pas par suite changer de place. Tout le liquide alcalin doit en s'étalant traverser le bord externe de la tache, et de chaque côté de ce bord il se produit une couronne humide sans coloration. Par suite de cette circonstance, le changement de couleur est limité à un anneau très étroit, et par cela même il apparaît d'autant plus nettement. Vers la fin de la saturation, le milieu de la goutte ne se colore pas du tout et le bord seul montre une ligne brune étroite. C'est une des réactions les plus sensibles que l'on connaisse, et elle offre cela de particulier qu'elle se termine avec un petit excès de la liqueur titrée, comme dans tous les autres essais alcalimétriques. Ce point sera traité plus loin avec plus de détails.

La racine de curcuma contient deux matières colorantes jaunes, l'une soluble dans l'eau, l'autre dans l'alcool. Celle qui est soluble dans l'eau est insensible aux alcalis, tandis que l'autre y est très sensible. C'est pour cela que le papier de curcuma est beaucoup plus sensible, lorsqu'on élimine d'abord la substance soluble dans l'eau au moyen d'un traitement avec beaucoup d'eau. On fait macérer les tubercules dans une grande quantité d'eau, en décantant celle-ci jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus, et on dessèche ces tubercules en les plaçant à la fin dans un endroit obscur ou du moins à l'ombre. Les tubercules que l'on destine à la préparation de la teinture peuvent être mis dans l'alcool lorsqu'ils sont encore humides; on les laisse en contact pendant longtemps avec ce liquide dans un lieu chaud, puis on décante la teinture et on la filtre si c'est nécessaire.

Pour préparer le papier de curcuma, on prend du papier à filtrer bien blanc, mou et pas trop mince, on verse l'extrait alcoolique dans une

assiette, on y fait passer, en les glissant, des bandes de papier, on laisse un peu égoutter et l'on fait sécher dans un endroit obscur. On conserve dans des boîtes ou des flacons à l'abri de la lumière.

On ne peut pas l'employer avec les carbonates de potassium ou de sodium, mais seulement avec les alcalis ou les terres alcalines caustiques, surtout avec l'hydrate de baryum. Si l'on fait l'essai sur le papier de curcuma avec 10 C. C. de carbonate de sodium normal et l'acide chlorhydrique normal, la coloration ne se produit déjà plus avec 6,6 à 7 C. C. d'acide, tandis qu'il en eût fallu 10. Avec le tournesol, le changement de couleur a lieu juste quand on a versé les 10 C. C. d'acide. Le papier de tournesol donne le même résultat que la teinture; il n'en est pas de même avec la teinture et le papier de curcuma.

*Weiske*¹ recommande l'acide salicylique comme indicateur alcalimétrique. L'acide salicylique en solution donne avec le perchlorure de fer une coloration violet foncé, en déplaçant une partie de l'acide chlorhydrique. Cette couleur est complètement détruite par les acides minéraux, ainsi que par l'acide oxalique, pour la même raison que les acides enlèvent les taches d'encre. Au contact des alcalis, la couleur passe au brun, au jaune rouge et au jaune suivant la concentration. On mélange un peu de la solution alcoolique de l'acide salicylique avec de l'eau et l'on ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer, puis, avec une baguette de verre; de petites quantités de potasse caustique, jusqu'à apparition de la coloration rouge brun. Dans l'acide à titrer, on verse quelques gouttes de ce liquide; le mélange prend d'abord une coloration violette, puis se décolore, si c'est un acide fort, mais non avec l'acide acétique. Au contact d'un alcali caustique, le violet reparait d'abord, puis il passe subitement au jaune, en même temps qu'il se précipite du peroxyde de fer. Le phénomène est loin de se produire avec une netteté aussi grande qu'avec le tournesol.

*Bornträger*² fait remarquer que la plupart des indicateurs, en présence de grandes quantités de sels ammoniacaux, donnent des nombres peu concordants, et c'est pour cela qu'il propose comme indicateur la *teinture d'oranges*. Celle-ci, mélangée avec de l'eau, donne un liquide incolore, qui n'est pas modifié par les acides, mais coloré en jaune citron par les alcalis. Pour préparer cette teinture, on épuise à froid par l'alcool absolu des écorces d'oranges fraîches, coupées en morceaux. Au bout de vingt-quatre heures, on agite avec un égal volume d'éther, afin d'éliminer les essences, on décante l'éther et on emploie comme indicateur le liquide jaune qui se trouvait au-dessous de l'éther. *Bornträger* a comparé cet indicateur avec le tournesol, la coralline et la phénolphthaléine, et il a trouvé

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, XV, 324.

² *Ibid.*, XVII, 459.

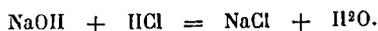
qu'en présence des sels ammoniacaux elle donnait des résultats plus certains que les autres.

Dans ces derniers temps, on a proposé comme indicateurs pour l'alcalimétrie un grand nombre de *matières colorantes*. Quelques-unes ont, pour certains usages, sur les indicateurs déjà mentionnés des avantages tels qu'on ne peut guère s'en passer.

Krüger a proposé pour le titrage des liquides troubles ou colorés la *fluorescéine*. On emploie une solution alcoolique fortement étendue d'eau et l'on en ajoute au liquide à titrer une quantité telle que le mélange offre une fluorescence verte nettement apparente. La fluorescence disparaît momentanément au contact des acides libres et la couleur de la solution passe au jaune.

La *phénolphthaléine*, découverte par *v. Baeyer*¹, est, d'après les expériences de *Luck*², beaucoup plus sensible. On emploie une solution alcoolique de la matière colorante *pure* (1 partie de phénolphthaléine dans 30 parties d'alcool à environ 90°) et on ajoute une ou deux gouttes de la solution par 100 C. C. environ du liquide à titrer. La moindre trace d'un alcali *fixe* communique au liquide une coloration que la moindre trace d'un acide (même d'acide carbonique) fait disparaître. Ce changement de couleur a lieu encore très nettement, d'après *Luck*, dans les solutions les plus diluées (1 partie de phénolphthaléine dans 100000 parties d'eau), de sorte que cette matière colorante peut être employée avec avantage pour le titrage de liquides troubles ou très colorés (que l'on doit préalablement étendre avec une quantité d'eau convenable). Les sels des alcalis fixes n'exercent aucune influence sur la sensibilité de la réaction, mais il n'en est pas de même des *sels ammoniacaux*. C'est pour cela qu'on ne peut guère recommander la phénolphthaléine pour le dosage de l'ammoniaque. En présence des sulfures alcalins, cet indicateur se comporte comme l'acide rosolique (voy. plus haut).

Comme la phénolphthaléine est aussi décolorée par l'acide carbonique, il faut, lors du titrage des carbonates alcalins, faire bouillir les liqueurs après chaque addition d'acide, afin d'expulser l'acide carbonique. Les bicarbonates alcalins ne colorent pas l'indicateur en rouge³; il peut par suite être employé pour le dosage des alcalis caustiques en présence de carbonates alcalins, ainsi que pour celui des carbonates alcalins en présence des bicarbonates. Si, par exemple, on ajoute à la solution d'un mélange de soude caustique et de carbonate de sodium un acide titré, celui-ci neutralise d'abord l'hydrate de sodium en donnant naissance à un sel normal :

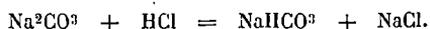


¹ *Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft*, IV, 638.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVI, 322.

³ *Warder, Amer. chem. journ.*, III, n° 1.

Une nouvelle addition d'acide agira maintenant sur le carbonate de sodium, en formant du bicarbonate de sodium :



Cette réaction achevée, le liquide doit se décolorer, parce que le bicarbonate n'agit pas sur la phénolphtaléine ¹.

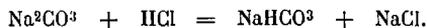
Pour transformer le bicarbonate de sodium en mon carbonate, il faut maintenant une quantité d'acide égale à celle employée dans le premier cas et que, pour éliminer l'acide carbonique, on ajoute en faisant bouillir le liquide :



On ajoute donc peu à peu l'acide titré, jusqu'à ce que le liquide reste incolore même après une longue ébullition.

Si, par exemple, on a employé pour la première décoloration du liquide 30 C. C. d'acide chlorhydrique et en tout 50 C. C., la différence est égale à $50 - 30 = 20$ C. C. d'acide chlorhydrique. $20 \times 2 = 40$ C. C. d'acide chlorhydrique correspondant par conséquent au carbonate de sodium et $50 - 40 = 10$ C. C. à l'hydrate de sodium.

En ajoutant à froid de l'acide titré à la solution d'un mélange de mon carbonate et de bicarbonate de sodium, la moitié du premier est d'abord transformée en bicarbonate :



Dès que cette transformation est achevée, le liquide doit donc être décoloré. Si maintenant on ajoute de l'acide chlorhydrique au *liquide bouillant*, il est évident que le bicarbonate de sodium formé et celui qui existait primitivement seront décomposés avec formation de chlorure de sodium (voy. plus haut).

S'il a fallu pour la première transformation, par exemple, 20 C. C. d'acide chlorhydrique et en tout 50 C. C., $2 \times 20 = 40$ C. C. HCl correspondent au mon carbonate et $50 - 40 = 10$ C. C. HCl correspondent au bicarbonate.

F. Lux ² avait, avant *Warder*, déjà utilisé de la même manière un autre indicateur, la *flavescine*.

D'après les expériences de *Thomson* ³, les résultats donnés par cette méthode sont bons et ils concordent avec ceux que fournissent d'autres

¹ Il est évident que jusqu'à ce point le titrage doit être fait à *froid* et en agitant légèrement le liquide, parce qu'autrement l'acide carbonique se dégage.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIX, 457.

³ *Ibid.*, XXIV, 222.

méthodes; cependant elle ne convient pas lorsqu'il s'agit de doser de petites quantités d'alcalis caustiques à côté de grandes quantités de carbonates alcalins.

W. v. Miller ¹ recommande la *tropéoline* (n° 000 du commerce), qui est soluble aussi bien dans l'eau que dans l'alcool. Une solution aqueuse saturée à froid est ce qu'il y a de plus convenable comme indicateur; cette solution colore à peine en jaunâtre le liquide acide à titrer. On verse la solution alcaline normale jusqu'à ce que le liquide vire subitement au rouge.

Comme l'acide carbonique est sans action sur la matière colorante, on peut, à l'aide de celle-ci, titrer à froid les carbonates alcalins, propriété que la *tropéoline* partage avec d'autres matières colorantes plus faciles à se procurer.

L'*orange de méthyle* (connu autrefois dans le commerce sous le nom d'*orangé Poirrier*, n° III), proposé et étudié avec beaucoup de soin par *Lunge* ², offre de nombreux avantages. On emploie une solution aqueuse contenant par litre 1 gramme de la matière colorante et on en ajoute au liquide à titrer environ quatre gouttes pour 100 C. C. La solution aqueuse colorée en jaunâtre n'est pas altérée par les alcalis fixes et leurs carbonates, mais au contact des acides la couleur passe d'abord au rouge pelure d'oignon, puis au rouge d'œillet. La matière colorante n'est pas altérée par l'acide carbonique, de sorte qu'on peut l'employer pour le dosage direct des carbonates alcalins. Mais il ne faut pas oublier qu'avec l'orange de méthyle le titrage doit avoir lieu à la température ordinaire. Toutefois cette substance ne peut pas être employée pour le dosage des alcalis avec l'acide oxalique ou acétique. L'orange de méthyle convient aussi très bien pour le dosage des sulfures alcalins à froid, parce que le gaz hydrogène sulfuré mis en liberté n'empêche pas le passage au rouge d'œillet de se produire. L'orange de méthyle est l'indicateur le plus convenable pour le dosage du sodium, du potassium, de l'ammonium, du calcium et du magnésium sous forme de borates. La réaction finale est très nette, et l'acide borique qui devient libre n'exerce aucune action sur la matière colorante (*Thomson*) ³.

En présence d'autres sels, par exemple de sulfates, d'azotates et de chlorures, la sensibilité diminue, suivant *Thomson*. Ce dernier recommande en pareil cas de considérer un changement de couleur bien défini comme la réaction finale. En présence de sulfites alcalins, l'orange de méthyle doit au contraire être préféré à tous les autres indicateurs. Le tournesol, l'acide rosolique et la phénolphtaléine ne peuvent être employés pour ces dosages.

¹ *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, XI, 460.

² *Chemische Industrie*, 1881, 348.

³ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 222.

La présence d'azotites alcalins empêche la coloration rouge de l'orange de méthyle par les acides libres ou amène promptement la disparition de la coloration. Les hyposulfites sont sans action sur la matière colorante. *Gawalovski*¹ propose une solution alcoolique fraîchement préparée de phénolphthaléine et d'orange de méthyle pour reconnaître directement le point final neutre dans les titrages alcalimétriques. La solution est rougie par une goutte d'alcali normal et elle est colorée en rouge rose par une égale quantité d'acide normal. S'il n'y a ni acide ni alcali en excès, si par conséquent le liquide est neutre, il offre une coloration jaune citron clair.

La *phénacétoline*, proposée par *Degener*² comme indicateur, a été également étudiée par *Lunge* et *Thomson*. Pour la préparer, on chauffe pendant longtemps dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant des molécules égales d'acide phénique, d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique cristallisable. On épuise plusieurs fois le résidu avec de l'eau froide, jusqu'à élimination complète de l'acide libre, et la phénacétoline, facilement soluble, reste avec une substance verte difficilement soluble. *Degener* sépare d'abord celle-ci, ce qui toutefois, d'après *Lunge*³, n'est pas nécessaire. On dissout le résidu dans l'eau bouillante, on évapore à siccité et on redissout dans l'eau.

La phénacétoline se dissout avec une couleur jaune pâle dans les alcalis caustiques; avec les carbonates alcalins et alcalino-terreux elle forme des combinaisons colorées en rouge intense. Ces combinaisons avec les premiers sont solubles dans l'eau, celles avec les terres sont insolubles. Les acides colorent le pigment en jaune. Elle ne peut pas être employée comme indicateur pour le dosage des alcalis avec l'acide oxalique, ou celui de l'acide acétique avec un alcali normal.

D'après les expériences de *Lunge*, la phénacétoline convient non seulement pour le dosage de la chaux caustique en présence de carbonate (CaCO_3), mais encore pour celui de l'hydrate de sodium en présence de carbonate de sodium, en supposant que la quantité du premier ne soit pas trop faible⁴. Pour effectuer cette dernière détermination, on mélange la solution avec quelques gouttes de l'indicateur, de façon que le liquide soit à peine coloré en jaune, et on fait couler l'acide titré. Aussitôt que l'alcali caustique est neutralisé, la couleur jaune passe au rose faible. Les centimètres cubes d'acide employés correspondent par conséquent à l'hydrate de sodium. Si maintenant on ajoute encore de l'acide à l'aide de la burette, la couleur rouge devient d'abord plus intense, mais elle vire finalement

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 397.

² *Zeitschr. d. Vereins für die Rübenzucker-Industrie*, 1881, 357.

³ *Chemische Industrie*, 1881, 341.

⁴ *Thomson*, qui a essayé la méthode, n'a pas pu dans un mélange contenant 2,65 gr. de carbonate de sodium et 0,04 gr. d'hydrate de sodium déterminer ce dernier.

au jaune d'or, en passant par le rouge jaune. La neutralisation du carbonate est maintenant achevée et les centimètres cubes employés pour produire le dernier changement de couleur correspondent à la teneur en carbonate alcalin.

Avec les sulfures alcalins, ainsi qu'avec l'*ammoniaque*, la phénacétoline se comporte comme avec les carbonates alcalins : tous les deux donnent naissance à des combinaisons rouges. Pour cette raison, on ne peut pas employer l'indicateur pour le dosage d'alcalis caustiques à côté de carbonates alcalins en présence d'ammoniaque.

D'après les observations de *Thomson*, la réaction finale n'est pas influencée par la présence d'azotates, de sulfates et de chlorures alcalins, ainsi que des combinaisons correspondantes du baryum, du calcium et du magnésium. En présence de sulfites, il se produit facilement des couleurs mixtes par suite de l'action des sels acides qui se forment; cependant, lorsque la saturation est complète, le passage au rouge se produit avec netteté (*Lunge*¹).

F. Mohr a expliqué par la théorie mécanique de l'affinité les changements de couleur que les acides et les alcalis font subir aux *pigments végétaux*. Dans les acides, le mouvement moléculaire n'est pas le même que dans les oxydes. Dans les premiers, les vibrations sont moins nombreuses et leur amplitude est plus grande; dans les seconds, elles sont plus rapides et ont une moindre amplitude. *Mohr* admet que l'acide et l'alcali communiquent leur mouvement propre aux matières colorantes sensibles à leur action, et, comme les couleurs sont dues à un mouvement vibratoire, on voit la conséquence. Dans le spectre solaire, la plus grande somme de mouvement est du côté du rouge et au delà. Comme il est démontré en optique qu'aux rayons rouges correspond un moins grand nombre de vibrations que dans les rayons violets, les vibrations doivent avoir plus d'amplitude pour pouvoir expliquer l'excès calorifique de cette partie du spectre. Il en résulte alors que, dans les corps qui changent les couleurs en les rapprochant de l'extrémité rouge (les acides), les vibrations doivent être peu nombreuses et à grande amplitude et réciproquement. La saturation n'est autre que l'acte par lequel des vibrations différentes s'égalisent en nombre et en amplitude, tandis qu'une partie du mouvement se transforme en chaleur par le fait de la saturation.

Préparation de la solution normale de carbonate de sodium.

La dissolution normale de carbonate de sodium doit contenir par litre 52,925 gr. de carbonate anhydre chimiquement pur. Cette condition est

¹ *Dingler's polyt. Jour.*, CCL, 330.

facile à remplir. Il faut d'abord préparer du carbonate pur cristallisé. On peut prendre celui du commerce qu'on purifie par plusieurs cristallisations; ensuite, on le laisse effleurir à l'air. On fait sécher la poudre blanche dans une étuve, puis on la chauffe fortement, en la remuant avec une spatule, dans une capsule en platine ou en porcelaine, jusqu'à ce qu'elle n'émette plus de vapeur, ce qu'on reconnaît à ce qu'une lame de verre froide placée au-dessus ne se ternit pas. On laisse refroidir le sel sous une cloche à côté de chlorure de calcium. Pendant ce temps, on a placé sur la balance dans le plateau droit une capsule en porcelaine vide et 52,925 gr., puis rétabli l'équilibre en mettant une tare à gauche. Maintenant on enlève les 52,925 gr. et l'on remplace rapidement ce poids par le carbonate de sodium sec.

On dissout le sel dans un grand vase à précipité, parce que ce ne serait pas facile d'introduire cette poudre dans le ballon jaugé d'un litre sans en perdre. On verse la solution dans le ballon, on lave plusieurs fois le vase où s'est faite la dissolution et, versant les eaux de lavage dans le ballon, on ajoute 150 à 200 C. C. de teinture de tournesol juste rougie avec précaution et l'on achève de remplir au trait de jauge avec de l'eau, en mettant le tout à la température de 17°,5. On agite bien pour mélanger.

Il y a dans ce procédé de préparation une légère cause d'inexactitude. Le sel desséché dans la capsule de porcelaine peut conserver un peu d'eau; en outre, pendant la pesée, il absorbe un peu d'humidité. On peut, si le carbonate de sodium était pur, contrôler la liqueur, en évaporant avec précaution 50 C. C. dans une capsule en platine, puis chauffant avec soin au rouge faible. On doit alors trouver 2,64625 gr. de sel sec. S'il en manque, on peut rétablir le titre à l'aide de l'éprouvette à mélanges.

Je ne conseillerai pas de faire usage du sel cristallisé avec 10 molécules d'eau, parce qu'il contient toujours de l'eau mère interposée, même quand il est chimiquement pur. La teneur en sel anhydre est par suite incertaine. Il est difficile aussi d'y doser la quantité d'eau sans perte, parce que, le sel étant fondu dans son eau de cristallisation, il y a des projections au-dessus des bords de la capsule. On n'essayera pas non plus de le sécher et de le chauffer au rouge dans un creuset en platine, parce que le sel se dilate beaucoup au préjudice du creuset.

Il est bon pour les usages industriels, afin de pouvoir à tout instant préparer la liqueur normale, de faire provision de sel pur effleuré, passé au tamis fin de fil de fer et conservé dans un flacon à large goulot bien fermé. Comme à cet état il ne fond plus dans son eau de cristallisation, on peut déterminer la quantité d'eau qu'il renferme en le chauffant au rouge dans un creuset de platine. Si l'on a trouvé qu'il contient 10 p. 100 d'eau, on en pèsera 58,8055 gr. pour avoir 52,925 gr. de sel anhydre, car 58,8055 renferment 5,8805 d'eau, par conséquent $58,8055 - 5,8805 = 52,925$

de sel anhydre. En général, si m gr. de sel effleuri contiennent n gr. de sel anhydre, il en faudra peser $\frac{52,925}{n} m$ gr. pour avoir 52,925 gr. de sel anhydre.

Il est clair que toute erreur commise dans la préparation de cette liqueur type entache tous les essais ultérieurs. C'est pour cela que dans la première édition de cet ouvrage l'acide oxalique avait été pris pour point de départ.

On trouve assez généralement le bicarbonate de sodium chimiquement pur dans le commerce. On peut s'en servir pour obtenir par calcination du carbonate neutre pur. 83,85 gr. de bicarbonate de sodium donnent par calcination 52,925 gr. de monocarbonate. Si donc on pèse dans un creuset en platine ou en argent 84,5 gr. de bicarbonate et si on les calcine, puis si on laisse refroidir en présence de chlorure de calcium, on n'a plus après le refroidissement qu'à enlever une petite quantité de sel pour qu'il reste le poids exact de 52,925 gr.

Pour les fabriques de potasse, on pourrait recommander une liqueur normale préparée avec 68,955 gr. de carbonate de potassim pur, obtenu en chauffant du bicarbonate. Mais on emploie ordinairement dans ces fabriques des solutions empiriques, contenant par litre 10 gr. de carbonate de potassium pur.

Préparation de l'acide normal.

L'acide chlorhydrique pur doit être préféré à tout autre acide, bien que dans un grand nombre de fabriques de soude on emploie encore l'acide sulfurique, comme le faisait *Gay-Lussac*.

Nous supposons que l'on a entre les mains une solution normale de carbonate de sodium ou de potassium, 10 C. C. de carbonate de sodium normal ont exigé 1,4 C. C. d'acide chlorhydrique pur du commerce; on étendra par conséquent dans l'éprouvette à mélanges 140 C. C. de cet acide à 1000 C. C. 9,5 C. C. sont maintenant nécessaires pour saturer 10 C. C. de carbonate de sodium normal. Les 990 C. C. restant d'acide chlorhydrique seront donc (d'après la proportion $9,5 : 10 = 990 : 1042$) étendus à 1042 C. C., et maintenant 10 C. C. d'acide satureront exactement 10 C. C. de carbonate de sodium normal. Mais, comme on n'a opéré qu'avec le petit volume de 10 C. C., on ne peut pas encore considérer cet acide comme parfaitement exact, parce qu'en employant de plus grandes quantités l'erreur serait multipliée. On mesure donc encore 50 C. C. de carbonate de sodium normal et l'on titre au rouge avec l'acide; si le résultat concorde avec celui obtenu précédemment, l'acide est exact.

Avec l'acide sulfurique il faudrait étendre à 1 litre 50 gr. ou 27,5 C. C. de l'acide concentré et effectuer les mêmes essais que précédemment.

Opération alcalimétrique d'après la première méthode.

On pèse l'alcali à essayer, on le dissout et on filtre si c'est nécessaire en lavant le résidu. On colore le liquide en bleu bien net avec du tournesol préalablement rougi ¹, on le chauffe dans une capsule en porcelaine plate ², et on laisse couler l'acide normal de la burette jusqu'à ce que, après une assez vive effervescence, la coloration violette apparaisse nettement. On chauffe maintenant presque à l'ébullition, on secoue le liquide, on laisse les bulles disparaître et l'on achève l'opération avec soin. Les bulles d'acide carbonique qui nagent dans le liquide empêchent de juger exactement de la fin de l'opération, parce que l'on ne voit pas bien le fond de la capsule. En jetant dans le liquide un petit morceau de paraffine, cet inconvénient disparaît.

On peut observer très nettement le changement de couleur dans des vases en verre cylindriques peu élevés et avec fond uni, comme ceux dont on se sert pour la cristallisation des sels. Ils peuvent avoir 120 à 130^{mm} de diamètre et 70 à 80^{mm} de hauteur. On les saisit par le bord et on produit le mélange du liquide avec l'acide en leur imprimant un léger mouvement d'oscillation. La couche de liquide n'est pas haute, 10 à 12^{mm} environ, et une goutte d'acide qui tombe colore jusqu'au fond. On les tient à 30 ou 40^{mm} au-dessus d'une feuille de papier blanc ou d'une assiette en porcelaine. La clarté du phénomène ne laisse rien à désirer.

Gay-Lussac colorait ses liquides avec de la teinture de tournesol, mais il terminait l'opération avec du papier de tournesol. L'acide carbonique libre dans la liqueur rougit le papier; mais, en laissant celui-ci sécher, il devient bleu, tandis que la coloration rouge persiste si elle est produite par l'acide normal. Ce moyen est long; c'est une sorte de méthode à la touche, qu'il vaut toujours mieux remplacer par le procédé direct. En outre, l'action de la petite quantité de liquide très étendu est très inégale sur du papier fortement bleu ou faiblement rougi. Ainsi, dans un essai, du papier bleu pur est resté bleu après dessiccation, tandis que du papier violet était nettement rougi; en outre, le point de neutralité, déterminé par l'observation de ce qui se passe là où tombe la goutte de liqueur normale dans le liquide, était déjà dépassé de plusieurs gouttes d'acide normal. En ajoutant le tournesol à l'acide et à l'alcali, on atteint toute la

¹ Il est évident qu'à la place du tournesol on peut employer d'autre indicateur. Avec l'orange de méthyle (voy. p. 84), le titrage peut se faire à froid, parce que l'acide carbonique mis en liberté est sans influence.

² Lorsqu'on fait des opérations alcalimétriques dans des *vases en verre*, il ne faut pas oublier que différentes sortes de verres du commerce cèdent aux liquides que l'on y fait bouillir des principes à réaction alcaline qui peuvent souvent influencer le résultat. Tollens, Kreisler et Henzold ont attiré l'attention sur ce point en citant des expériences à l'appui (voy. *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, XVII, 34).

rigueur désirable. *Gay-Lussac* opérait avec de l'acide sulfurique incolore, en sorte que le point où tombait la goutte d'acide lui paraissait seulement un peu plus faiblement coloré, et c'est pour éviter cette incertitude qu'il faisait usage du papier de tournesol.

Il est bon toutefois de ne s'en rapporter qu'à ce qu'on voit; aussi, pour une série d'essais semblables, on fera bien de prendre trois petits flacons contenant chacun environ 100 C. C. d'eau colorée avec 2 C. C. de teinture de tournesol. On en garde un avec sa couleur bleue propre, on en colore un autre en violet par un courant d'acide carbonique, et l'on donne au troisième la teinte pelure d'oignon avec une goutte d'acide normal. On a de cette façon devant les yeux des types qui font juger du point où en est arrivée l'opération. Finalement la couleur passe du violet dû à l'acide carbonique au rouge pelure d'oignon par l'addition d'une goutte d'acide normal, avec des quantités égales, par celle de deux ou trois gouttes avec des quantités plus grandes. Dès que l'essai est semblable au troisième flacon, on observe avec attention le point où tombe la goutte, et là se termine l'opération.

La coloration préalable exacte de la teinture de tournesol qui est ajoutée à la soude normale indique que l'on ne veut pas mesurer en même temps l'alcali de la solution de tournesol; au contraire, l'addition de l'acide dans la teinture de tournesol de l'acide titré n'a que peu d'importance, parce que l'acide coloré est titré d'après la soude normale, et plus tard aussi la couleur reste rouge pelure d'oignon.

Contrôle exact du titre des liqueurs.

Préparé comme nous l'avons dit, l'acide normal n'a certainement qu'une exactitude approchée, et on reconnaîtrait l'erreur en opérant sur une quantité un peu considérable de liquide. On pourra de temps en temps le comparer à la soude normale par une simple opération alcalimétrique; mais cet essai suppose que la soude elle-même ne s'est pas altérée quant à son titre. Il faudra donc pour les analyses exactes vérifier ses liqueurs et chercher le coefficient par lequel il faut multiplier les résultats pour les ramener à l'état normal, et tenir compte aussi des erreurs dues aux divisions de la burette et à la température.

On fait d'abord l'essai avec l'acide, puis, le titre de celui-ci bien établi, on s'en sert pour corriger l'alcali. Il faut faire usage d'une bonne balance et de substances chimiquement pures. Prenons un exemple particulier, avec un acide chlorhydrique normal préparé avec soin.

On calcine dans un creuset de platine du bicarbonate de sodium chimiquement pur. On pourrait ne le peser qu'après la calcination; mais, pour s'assurer de sa pureté, on en prit le poids avant et on le trouva de 4,1015 gr.

Après calcination, il ne pesait plus que 2,590 gr. Comme 83,85 gr. de bicarbonate cristallisé pur doivent donner 52,925 gr. de monocarbonate anhydre, les 4,1015 gr. correspondent à 2,588 gr.; l'expérience a donné 2,59 gr. Le bicarbonate employé avait donc bien la composition voulue. Traités alcalimétriquement, les 2,59 gr. de monocarbonate neutralisèrent 49,1 C. C. de l'acide à essayer. Rigoureusement, il faudrait 48,93 C. C. d'acide normal pour 2,59 gr. de carbonate anhydre, puisque 1000 C. C. doivent neutraliser 52,925 gr. d'acide normal. Ainsi nos 49,1 C. C. d'acide n'en devraient représenter que 48,93; il faudrait donc les multiplier par le facteur x , tel que $x \times 49,1 = 48,93$, d'où $x = \frac{48,93}{49,1} = 0,9965$.

Un second essai, fait avec 2,947 gr. de carbonate de sodium anhydre provenant de la calcination de 4,6725 gr. de bicarbonate hydraté, donne le facteur 0,9960. La moyenne des deux est 0,99625 ou plus simplement 0,996.

Il faudra donc multiplier par 0,996 le nombre des C. C. employés de cet acide pour le ramener à la vraie valeur normale et pouvoir calculer ses indications d'après les tables systématiques. Il est de 1/2 p. 100 trop faible, et sans la correction il donnerait des résultats alcalimétriques de 1/2 p. 100 trop forts. Comme on ne peut pas corriger le liquide lui-même d'une aussi faible différence, il vaut mieux le garder tel quel et faire le calcul de correction.

On voit, en outre, qu'en opérant à la même température que celle à laquelle l'essai est fait et avec les mêmes burettes, on évite l'erreur produite par les changements de température, et aussi par l'inexactitude absolue de la burette. Par *inexactitude absolue*, nous entendons la différence qu'il y a nécessairement entre les divisions de la burette et la valeur du litre vrai. Ainsi les divisions d'une burette peuvent être parfaitement exactes entre elles, mais il est rare qu'une burette de 50 C. C. soit contenue exactement 20 fois dans un litre. Cela n'empêche pas cependant de faire des analyses exactes, tout comme on le peut avec des poids qui sont proportionnellement exacts entre eux, mais qui ne sont pas individuellement d'accord avec le kilogramme. On doit donc effectuer le contrôle du titre de l'acide avec la burette que l'on veut employer pour les analyses. On corrige ainsi l'inexactitude absolue de la burette.

L'acide normal exactement vérifié servira maintenant de contrôle pour la solution de carbonate de sodium; on prendra exactement 50 C. C. de cette dernière, et on les dosera alcalimétriquement avec l'acide.

Exemple : On avait préparé depuis quelque temps une grande provision de carbonate de sodium normal. Pour 50 C. C., il fallut dans deux essais 48,5 d'acide chlorhydrique. Ceux-ci en représentent $48,5 \times 0,996 = 48,306$ d'acide réellement normal. Donc le facteur par lequel il faudra multiplier la soude sera $\frac{48,306}{50} = 0,966$.

Ainsi 1000 C. C. de cette soude n'en représentent que $1000 \times 0,966$ ou

966 de soude vraiment normale et ne contiennent que $0,966 \times 52,925 = 51,1255$ gr. de carbonate de sodium anhydre. En ajoutant $52,925 - 51,1255 = 1,7995$ gr. de carbonate anhydre à 1000 C. C. de la solution alcaline, on devait avoir une liqueur exacte. Et, en effet, l'addition faite, 50 C. C. de liquide alcalin furent neutralisés par 50,2 C. C. d'acide chlorhydrique, qui en représentent $50,2 \times 0,996 = 49,999$ d'acide vraiment normal. Le facteur par lequel il faudrait modifier la soude rectifiée sera donc maintenant $\frac{49,999}{50}$ ou 0,9999; il n'y a donc que $\frac{1}{100}$ p. 100 de différence.

On note les facteurs de correction sur une étiquette collée au flacon. Il est évident que l'on peut par ce procédé travailler avec n'importe quel liquide, puisque le contrôle exact permet de les ramener tous à l'état normal. On peut certainement déterminer plus facilement l'erreur et en tenir compte que l'éliminer réellement. Cependant il faut faire en sorte de ne pas trop s'éloigner des liqueurs normales, parce qu'alors les colorations peuvent se produire inégalement. Dans l'industrie, les calculs sont toujours ennuyeux; il sera donc préférable que le chimiste se donne la peine de préparer ses liqueurs avec le titre exact, afin que les résultats puissent être lus immédiatement sur la burette. La petite peine que donne la multiplication par un nombre à trois chiffres est beaucoup aplanie par l'emploi des tables de *Crelle*, dont il a déjà été question précédemment (p. 68).

DEUXIÈME MÉTHODE (DE MOHR)

Acide oxalique comme point de départ de l'alcalimétrie.

L'acide oxalique cristallisé ($C^2H^2O^4 + 2H^2O = \frac{126,70}{2} = 62,85$) se présente en cristaux transparents, incolores, d'une saveur acide prononcée, et agissant fortement sur les couleurs végétales. Il se trouve sensiblement pur dans le commerce, et par de nouvelles cristallisations on peut l'amener à un degré de pureté encore plus grand.

Si l'on dissout dans l'eau l'acide brut du commerce, il reste une poudre blanche insoluble qui est de l'oxalate de calcium. Chauffée au rouge dans un creuset de platine fermé, cette poudre devient grise, fait effervescence avec les acides et offre toutes les réactions du calcium. Elle provient évidemment de l'eau de fontaine employée pour faire les cristallisations.

L'acide oxalique retient toujours un peu d'oxalate acide de potassium. Si l'on sublime l'acide recristallisé dans un creuset de platine pour le faire disparaître complètement, il reste une petite quantité d'un corps blanc, qui a tous les caractères du carbonate de potassium. Il est soluble dans l'eau, a une forte réaction alcaline, et donne avec le chlorure de platine le précipité cristallin bien connu. Dans une expérience, 50 gr. d'un acide

crystallisé deux fois ont donné 0,418 gr. de carbonate de potassium, qui s'y trouvaient à l'état d'oxalate acide de potassium. On pourrait donc, si l'on voulait, avoir un coefficient de correction pour cet acide; mais il vaut mieux le préparer tout à fait pur.

Quand on fait dissoudre de l'acide oxalique, on remarque toujours un résidu salin qui fond difficilement et qui ne disparaît complètement qu'à l'aide de la chaleur. Si on laisse ce résidu au lieu de le dissoudre en chauffant, on a une solution qui laisse déposer des cristaux presque tout à fait purs. Voici dès lors comment il convient d'opérer : On pulvérise l'acide brut et on le verse dans une capsule avec de l'eau distillée tiède, en quantité telle qu'il reste une grande partie de l'acide non dissous. On filtre immédiatement et on abandonne le liquide à cristallisation. On laisse égoutter les cristaux dans un entonnoir, puis ensuite sécher à l'air libre sur du papier à filtre, jusqu'à ce qu'ils n'offrent plus la moindre adhérence entre eux et avec le papier.

C'est aussi de cette façon qu'opère *Mauméné*¹; il laisse cristalliser incomplètement la solution filtrée, puis il décante les eaux mères dans une autre capsule où la cristallisation s'achève. Les sels étrangers sont surtout dans le premier dépôt. Ce chimiste recommande donc le procédé suivant : On dissout l'acide ordinaire dans une quantité d'eau telle qu'elle donne environ 10 à 20 p. 100 de cristaux, suivant le degré de pureté primitive. On met de côté les premiers cristaux. On évapore les eaux mères, et, quand on a fait recristalliser deux ou trois fois l'acide, il est complètement débarrassé des oxalates alcalins. Mais, comme les gros cristaux peuvent facilement retenir de l'eau mère, il est convenable d'agiter continuellement la solution, afin d'obtenir une bouillie cristalline. On a aussi recommandé, pour purifier l'acide oxalique, de le dissoudre à l'ébullition dans de l'*acide chlorhydrique* très étendu (à 4 et 6 p. 100), de filtrer et d'agiter continuellement pendant le refroidissement, afin qu'il ne se forme que de petits cristaux, qui sont lavés et ensuite essorés à l'aide de la pompe à air. Pour éliminer l'eau, on lave finalement les cristaux purs avec de l'éther et on les dessèche entre des feuilles de papier à filtrer. On a également proposé de dissoudre l'acide dans l'alcool étendu qui ne dissout pas les sels. L'acide oxalique ainsi purifié sert pour l'alcalimétrie. Voici les propriétés qui le font préférer pour cet usage :

1° Il est fortement acide, et le cède peu à l'acide sulfurique quant à l'action sur les couleurs végétales.

2° Lorsqu'il est sec, il est inaltérable. Il n'est ni déliquescent ni efflorescent. On peut donc en toute confiance, et sans peine, en peser telle quantité qu'on voudra. Et en cela il a un avantage incontestable sur l'acide

¹ *Comptes rendus*, LVIII.

sulfurique, qui ne peut, attendu qu'il est liquide, se peser facilement et qui en outre absorbe rapidement l'humidité de l'air pendant la pesée.

La pureté de l'acide sulfurique à son premier état d'hydratation est difficile à obtenir, et encore, y fût-on parvenu, comme le flacon doit être souvent ouvert, et que souvent aussi il est mal fermé, la préparation contiendrait bientôt plus d'eau qu'il ne faut, et on ne pourrait plus l'employer en toute sécurité. D'après les recherches de *Marignac*, l'acide sulfurique concentré par distillation n'est pas le premier hydrate, il contient généralement une quantité d'eau plus grande; tandis que l'acide oxalique ne change ni dans les flacons ni à l'air libre.

3° L'acide oxalique ne se décompose pas quand il est dissous, il ne moisit pas comme l'acide tartrique et l'acide citrique, avec lesquels il partage la propriété d'être solide.

4° Il n'y a pas à craindre qu'il se volatilise quand on le verse dans des liqueurs chaudes ou bouillantes.

L'emploi de l'acide oxalique comme liqueur alcalimétrique a été indiqué en novembre 1854 par *Astley Price* ¹. Je ferai la remarque que j'avais déjà proposé cette méthode en septembre 1852, dans la réunion des naturalistes allemands à Wiesbaden, et je l'ai publiée en 1853 ².

Pour préparer l'acide normal décime, on dissout 6,285 gr. d'acide oxalique dans un litre. *Erdmann* emploie l'acide réduit à une molécule d'eau par efflorescence. Je ne vois à cela aucun avantage, car il y a peu de corps offrant des cristaux aussi brillants et aussi peu efflorescents que l'acide oxalique. En outre, le poids équivalent élevé de l'acide ordinaire cristallisé est encore un avantage dans la pesée. Disons toutefois que la dissolution n'est pas tout à fait insensible à l'action de la lumière, surtout quand elle est étendue au degré de la solution décime. Elle s'affaiblit peu à peu par suite d'une oxydation et de formation d'acide carbonique; il sera bon de la conserver dans une cruche en porcelaine ou de recouvrir le flacon d'une enveloppe opaque.

Hampe a recommandé pour l'essai de contrôle (spécialement pour le permanganate de potassium) l'acide oxalique *anhydre*, que l'on obtient par sublimation de l'acide cristallisé desséché à 100°. Pour les raisons précédemment indiquées, cette substance est encore moins convenable que l'acide proposé par *Erdmann*, abstraction faite de ce que l'acide anhydre est *fortement hygroscopique* et qu'on ne peut même pas en peser des quantités déterminées.

¹ *Chemical-Gazette*.

² *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 129.

Préparation de l'acide oxalique normal.

On pèse exactement 62,85 gr. (= 1 équiv. en gr.) d'acide oxalique cristallisé pur; à l'aide d'un morceau de papier glacé, on les introduit dans le ballon jaugé d'un litre rempli aux deux tiers d'eau distillée, et on fait dissoudre en imprimant au vase un mouvement giratoire; on achève de remplir jusqu'au trait, en opérant à la température de 17°5. Si l'on doit faire usage du tournesol comme indicateur, on fera bien de colorer en rouge avec 150 à 200 C. C. de teinture de tournesol. On ferme le ballon et on agite pour bien mélanger. Si l'acide n'est pas coloré, il est bon de coller sur ce flacon une large bande de papier rouge pour éviter les erreurs.

Préparation de l'alcali normal.

La solution alcaline normale est un alcali pur exempt d'acide carbonique, de force égale à celle de l'acide oxalique normal. On peut choisir entre la potasse, la soude ou l'ammoniaque. La soude caustique agit fortement sur le verre des burettes; c'est pourquoi il vaut mieux prendre la potasse, dont l'action est bien moindre. L'ammoniaque a jusqu'à un certain point contre elle sa volatilité, ce qui diminue son titre quand on ouvre souvent le flacon. Elle a toutefois l'avantage de pouvoir se préparer facilement chimiquement pure et d'attirer moins fortement l'acide carbonique que les deux autres alcalis.

On prépare la potasse caustique pure par le procédé ordinaire. On dissout le carbonate de potassium pur dans dix fois son poids d'eau, on fait bouillir dans une capsule en fer poli ou mieux en argent, et l'on y ajoute peu à peu, en maintenant l'ébullition, un lait de chaux clair fait avec un poids de chaux égal à la moitié du poids du carbonate employé, jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide filtré ne fasse plus effervescence avec un excès d'acide. On laisse déposer et, après refroidissement, on décante le liquide clair au moyen d'un siphon de verre dans des flacons en verre. On reprend le dépôt par une nouvelle quantité d'eau et l'on a ainsi deux solutions alcalines qu'on peut mélanger pour faire la liqueur normale.

Pour cela, quand le liquide bien mélangé a été amené à 17°5, on verse avec une pipette 10 C. C. d'acide oxalique normal ¹ dans un vase en verre à fond plat, et avec la burette graduée on y fait couler la lessive de potasse

¹ Richter (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 205) a proposé de prendre le bichromate de potassium pour la fixation du titre de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque, en se servant de la phénolphthaléine comme indicateur. Thomson (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 226), qui a fait des expériences à ce sujet, a trouvé que le bichromate convient pour la potasse et la soude, mais non pour l'ammoniaque.

jusqu'à coloration bleue. Le changement de couleur doit se faire tout d'un coup, sans passer par la teinte violette. Si cela arrivait, c'est qu'il y aurait encore de l'acide carbonique, et l'expérience ne serait pas nette.

Il faudrait dans ce cas prendre l'apparition de la teinte violette comme indice de la fin de l'opération, et on pourra regarder la solution alcaline comme bonne, s'il ne faut qu'une ou deux gouttes de potasse pour faire virer du violet au bleu. Supposons l'alcali un peu trop fort et que pour 10 C. C. d'acide oxalique il ait fallu 7,5 C. C. de potasse; il faudrait donc à ceux-ci ajouter 2,5 C. C. d'eau pour égaliser les volumes; par conséquent, à 750 C. C. on devra ajouter 250 C. C. d'eau. Pour cela, on prend l'éprouvette à mélanges divisée de 10 en 10 C. C. On y verse de la solution de potasse jusqu'au trait 750, et on achève jusqu'au trait 1000 C. C. avec de l'eau distillée bouillie, exempte d'acide carbonique. Après avoir bien agité, on fait un essai en reprenant 10 C. C. d'acide normal; en y versant la potasse nouvelle, la dernière goutte du dixième centimètre cube doit faire virer la couleur au bleu. Si cela n'arrivait pas, si la teinte bleue apparaissait trop tôt, l'alcali serait encore trop fort, on rajouterait un peu d'eau et on recommencerait l'essai. S'il réussit, il faut faire une deuxième expérience avec 50 C. C., qui permettront d'apprécier une différence qu'on ne saisirait peut-être pas avec des volumes moindres de liquide. On mesurera 50 C. C. de liqueur acide et 50 C. C. de potasse avec deux pipettes bien égales ou mieux avec les burettes qui doivent servir dans les expériences. S'il n'y a pas égalité parfaite, on corrigera avec de l'eau ou de la lessive caustique plus forte. Avec un peu d'habitude, les corrections se font plus rapidement en tâtonnant qu'en calculant les quantités d'eau ou de lessive à ajouter.

On peut faire une liqueur normale avec deux lessives, une trop forte, l'autre trop faible.

On prend dans deux vases 10 C. C. d'acide oxalique normal, et l'on verse dans l'un de la lessive forte, dans l'autre de la lessive faible jusqu'au changement de couleur. Supposons qu'on ait pris a C. C. de la lessive forte, et b C. C. de la lessive faible. Dans quelle proportion faut-il les mélanger pour faire de la potasse normale?

Soit x C. C. de la plus forte; ils neutraliseraient $\frac{10x}{a}$ d'acide normal, et les y C. C. de la plus faible en neutraliseraient $\frac{10y}{b}$. Les $(x + y)$ C. C. mélangés neutraliseraient donc $\frac{10x}{a} + \frac{10y}{b}$ C. C. d'acide normal. Or, les liqueurs devant se neutraliser à volume égal pour être normales, on aura :

$$x + y = \frac{10x}{a} + \frac{10y}{b}, \text{ d'où } \frac{x}{y} = \frac{a(b - 10)}{b(10 - a)}$$

Application : pour 10 C. C. d'acide normal il a fallu 6,2 C. C. (= a) de la potasse forte et 14,3 C. C. (= b) de la potasse faible, on aura :

$$\frac{x}{y} = \frac{6,2}{14,3} \times \frac{4,3}{3,8} = \frac{26,66}{54,34}$$

Il faudra donc mélanger 26,66 C. C. de la potasse forte avec 54,34 de la potasse faible, ou 266,6 C. C. de la première avec 543,4 de la seconde. Le mélange fait, on vérifiera et on corrigera la petite différence, s'il y en a une, par tâtonnement, soit avec de l'eau pure, soit avec la lessive forte.

On peut, bien entendu, au lieu de faire la liqueur parfaitement normale, calculer le coefficient de correction. Pour le liquide le plus concentré on le trouvera en posant :

$$6,2 \cdot x = 10, \text{ d'où } x = \frac{10}{6,2} = 1,613.$$

Pour le liquide faible ce sera $\frac{10}{14,3} = 0,7$.

La liqueur normale bien préparée, il faut la conserver sans altération. On sait que la potasse caustique absorbe l'acide carbonique de l'air avec avidité, même dans les vases les mieux fermés, parce que les changements de température et de pression déterminent des courants d'air qu'on ne saurait arrêter. Il m'a paru préférable de laisser l'air circuler librement dans le flacon en prenant la précaution de lui enlever son acide carbonique. Pour cela, on ferme le flacon avec un bouchon traversé par un tube à chlorure de calcium (fig. 85), rempli d'un mélange desséché de sulfate de sodium et de chaux caustique et fermé en haut par un tube ouvert aux deux bouts. Ce mélange, recommandé par *Graham*, absorbe l'acide carbonique avec une grande avidité. On pulvérise dans un mortier des poids égaux de sulfate de sodium cristallisé et de chaux vive, on laisse le mélange se gonfler complètement et on le dessèche à feu nu. On remplit le tube avec de petits fragments sans poussière, en ayant soin de garnir la base du tube avec un tampon de coton ou d'amiante. On s'assure que l'air peut circuler librement. On conserve de la même façon à la cave la provision d'alcali ou de terre alcaline caustique. Jamais, de cette façon, on ne voit la quantité d'acide carbonique augmenter

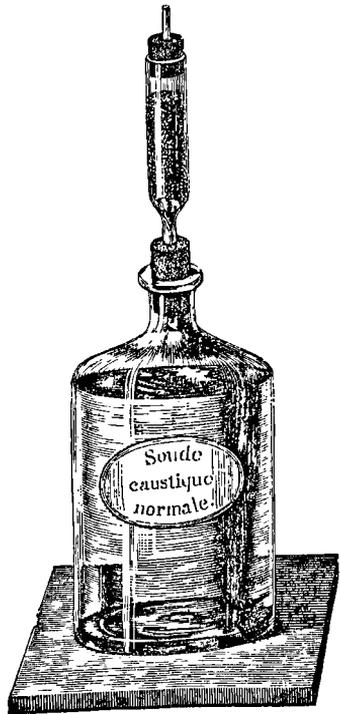


Fig. 85.

dans les flacons, tant que le mélange alcalin du tube conserve ses propriétés absorbantes, ce qui peut durer au moins un an.

Les liqueurs alcalines normales attaquent à la longue le verre des burettes; souvent elles les brisent, presque toujours elles en altèrent la transparence. Dans ce dernier cas, la burette peut encore servir, car le verre ne paraît dépoli que quand le tube est vide et sec. Sans doute, l'ammoniaque serait préférable sous ce rapport, attendu qu'elle n'agit pas sur le verre, mais elle a l'inconvénient d'être trop volatile. Ce dernier désavantage se fait surtout sentir lorsqu'on remplit la burette, parce qu'alors on ne peut pas empêcher le contact entre l'air et le liquide très divisé. On pourrait y remédier soit en prenant un liquide très étendu, soit en imaginant une disposition qui permet de ne pas ouvrir les vases pour le remplissage.

Suivant *E. Fleischer*¹, en préparant une liqueur ammoniacale demi normale, on évite l'effet de la volatilisation. L'ammoniaque caustique du commerce de densité 0,96 renferme 10 p. 100 d'ammoniaque. Le litre doit renfermer 1/2 équiv., soit 8,505 gr. d'ammoniaque, qui seront fournis par $\frac{100}{10} \times 8,505$ ou 85,05 gr. d'ammoniaque du commerce ou $\frac{85,05}{0,96} = 88,65$ gr. On prendra en conséquence 88,65 gr. d'ammoniaque, on en fera un litre et on essayera, en corrigeant s'il le faut comme pour la potasse caustique, si pour 10 C. C. d'acide oxalique normal il faut un volume double de la solution ammoniacale. Bien entendu qu'il ne faudra pas oublier dans les analyses de prendre la moitié du nombre des C. C. employés, puisque la liqueur est demi-normale.

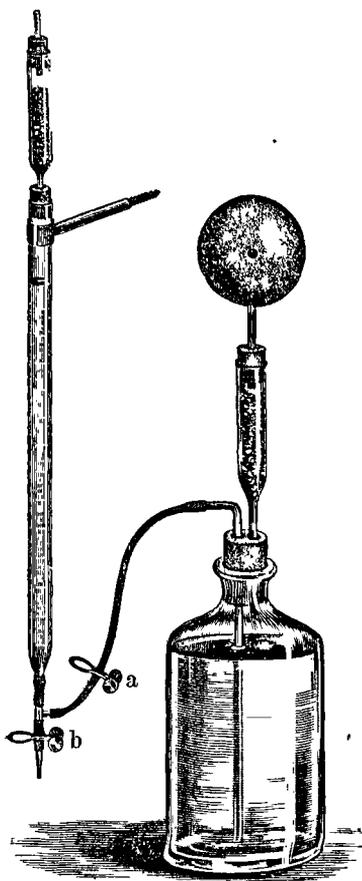


Fig. 86.

Comme cet appareil n'est pas transportable, on peut aussi employer la disposition fort commode de la figure 86. Le flacon repose sur la planchette même sur laquelle est fixée la tige en fer qui

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, trad. par L. Gautier, p. 43, 1880.

supporte la burette. On l'a supprimée dans le dessin. La boucle creuse en caoutchouc est percée d'un trou que l'on ferme avec le pouce, quand on veut comprimer l'air. Le flacon et la burette sont munis d'un tube à chaux sodée ou à sel de Glauber. En comprimant l'air dans le flacon, en même temps qu'on ouvre la pince *a* avec la main gauche, on fait monter le liquide dans la burette jusqu'au-dessus du zéro. Abandonnant la pince *a*, on manœuvre *b* pour amener le niveau au zéro et continuer l'analyse. Cette disposition est bien commode, et l'ammoniaque se conserve ainsi fort longtemps sans s'affaiblir et sans absorber d'acide carbonique.

Outre les alcalis purs et carbonatés, et le bichromate de potassium mentionné page 95, on a essayé encore le borax, le verre soluble et d'autres combinaisons comme substances alcalimétriques, mais aucun de ces corps n'offre un avantage particulier. L'acide borique libre agit à peu près comme l'acide carbonique sur le tournesol; mais, comme on ne peut pas le chasser par l'ébullition, on ne peut pas faire virer la couleur du rouge au bleu, il faut se contenter du changement de teinte en violet¹. En outre, le borax est si peu soluble, qu'il est impossible de préparer, non pas une liqueur normale, mais même une liqueur au quart normale, sans qu'il se dépose des cristaux. Quant au verre soluble, il laisse déposer de la silice au bord des burettes et les bouche. Ajoutons enfin que ces deux dissolutions absorbent l'acide carbonique aussi facilement que les solutions de potasse ou de soude. A la place de l'ammoniaque, qui a contre elle la volatilité, j'emploie généralement l'eau de baryte étendue conservée normale dans le même appareil (fig. 86). La force est 1/3 ou 1/4 normale, dans tous les cas avec le facteur réel qui est fixé par rapport à l'acide oxalique pur et inscrit sur le flacon. L'acide carbonique ne pénètre pas dans l'appareil, ou, si cela arrive, on le reconnaît au précipité qui se forme. Par suite de l'absence d'acide carbonique, le changement de couleur est très net. En outre, on peut opérer avec des liquides bouillants, tandis qu'avec l'ammoniaque cela est impossible.

Lorsqu'on a une solution normale de potasse bien préparée, on peut bien entendu préparer une solution aussi normale de tout autre acide. Il y a beaucoup de cas où l'on ne peut pas faire usage de l'acide oxalique, parce qu'il forme des composés insolubles avec les terres alcalines, chaux, baryte, strontiane, etc. Cependant cela seul ne serait pas suffisant pour s'opposer à l'emploi de l'acide oxalique; mais la formation d'un corps insoluble à la surface de substances insolubles empêche l'action ultérieure de l'acide et la désagrégation complète. C'est pour cela qu'il faut choisir un autre acide. Aucun autre acide ne convient mieux que l'*acide chlorhydrique*, parce qu'il ne forme pas de sels neutres insolubles. On le prépare

¹ Comme on l'a déjà dit p. 84, l'orange de méthyle est l'indicateur le plus convenable pour le titrage des borates.

comme nous l'avons dit plus haut, en se servant d'une solution de potasse caustique normale bien faite. Je préfère l'acide chlorhydrique à l'acide azotique, parce que la lumière ne l'altère pas et qu'il ne renferme pas de composés souvent gênants, comme les composés oxygénés inférieurs de l'azote. On peut aussi en faire usage en présence des corps facilement oxydables, comme le protoxyde de fer. Il n'y a que si l'on devait faire dans la même liqueur un dosage de chlore, qu'il faudrait le remplacer par de l'acide azotique normal ou normal décime préparé avec de l'acide nitrique incolore et bouilli. Et même si l'on a assez de substance pour en prélever deux échantillons, il est inutile d'avoir de l'acide azotique.

Opération alcalimétrique d'après la seconde méthode.

Tandis que *Gay-Lussac* termine chaque dosage alcalimétrique avec l'acide normal, ici la fin de l'opération est marquée par le virement au bleu à l'aide de la potasse normale.

On pèse la substance, on la dissout dans l'eau et l'on ajoute de la teinture de tournesol. A l'aide de la burette, on ajoute de l'acide normal jusqu'à ce que, après dégagement de tout l'acide carbonique, le tournesol soit nettement passé au rouge pelure d'oignon par l'addition d'un léger excès d'acide. On chasse par l'ébullition l'acide carbonique dissous, et, après refroidissement, avec une seconde burette on verse de la potasse normale ou de l'ammoniaque demi-normale jusqu'à ce que la couleur passe du rouge au bleu. Si tout l'acide carbonique n'était pas chassé, on aurait la coloration violette entre les deux. Il faudrait prendre cette teinte pour indice de la fin de la réaction, ce qui certainement n'est pas aussi net que le virement au bleu. Les dernières traces d'acide carbonique ne peuvent être chassées que par une vive ébullition ¹.

Si l'on compare ce procédé à celui de *Gay-Lussac*, on voit que ce dernier est surtout propre au dosage des substances alcalines, tandis que le second convient surtout pour des substances acides. D'après la méthode de *Gay-Lussac*, une seule opération suffit pour titrer les alcalis, il en faut deux pour titrer les acides ; tandis que par la seconde méthode les acides sont dosés en une seule opération et les alcalis en deux. Il vaudra mieux traiter les terres alcalines par la seconde méthode, parce qu'il faut toujours employer un excès d'acide pour dissoudre complètement. Pour les fabricants de soude, de savon, de potasse, l'opération suivant *Gay-Lussac* vaudra mieux ; pour les fabricants d'acides, la seconde méthode est cependant plus commode.

Dans les opérations qui se terminent par le virage au rouge, les essais

¹ Il a déjà été question plusieurs fois (p. 84 et 89) de l'emploi de l'orange de méthyle à la place de la teinture de tournesol.

alcalimétriques, on peut employer la cochenille; le tournesol vaut mieux pour les essais acidimétriques. Avec la cochenille, il est plus facile de voir disparaître que de voir apparaître la teinte violette; mais, avec le tournesol, le passage du rouge au bleu est plus net. Avec la cochenille, l'emploi de la lumière artificielle d'une simple lampe à pétrole est très favorable à la netteté de la réaction. La lumière de la lampe renferme beaucoup de rayons rouges qui exaltent la teinte rouge, tandis que le jaune est affaibli et paraît presque blanc; le changement de couleur est alors bien plus sensible. C'est un grand avantage pour les fabriques de produits chimiques, qui ne peuvent pas rester sans travailler pendant les longues soirées d'hiver. Seulement, avec la cochenille, la présence du fer et de l'alumine nuit à l'opération; aussi on ne peut pas en faire usage dans les fabriques de soude.

Il ne faut pas employer les deux acides normaux indifféremment pour la première ou la seconde méthode. Dans celle de *Gay-Lussac*, on termine toujours par la coloration rouge, et alors l'acide, pour pouvoir produire la teinte pelure d'oignon, est un peu plus fort; il renferme 65 gr. d'acide oxalique contre 63 que contient l'acide de la seconde méthode. On étiquètera donc bien les flacons pour éviter les erreurs.

Sodium.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE NORMAL = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE NORMAL CORRESPOND A |
|--|---|----------------------|---|--|
| 1. Sodium..... | Na | 23 | 2,3 gr. | 0,023 gr. |
| 2. Oxyde de sodium... | Na ² O | 30,98 | 3,098 | 0,03098 |
| 3. Hydrate de sodium.. | NaOH | 39,96 | 3,996 | 0,03996 |
| 4. Carbonate de sodium. | Na ² CO ³ | 52,925 | 5,2925 | 0,05292 |
| 5. Carbonate de sodium cristallisé..... | Na ² CO ³ + 10H ² O | 142,725 | 14,2725 | 0,14272 |
| 6. Bicarbonate de so- dium..... | NaHCO ³ | 82,85 | 8,385 | 0,08385 |

Voyez Analyse de la soude, dans le Chap. VIII, Applications.

Potassium.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE NORMAL = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE NORMAL CORRESPOND A |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------|---|--|
| 7. Potassium..... | K | 39,03 | 3,903 gr. | 0,03903 gr. |
| 8. Oxyde de potassium. | K ² O | 47,01 | 4,701 | 0,04701 |
| 9. Hydrate de potassium..... | KOH | 55,99 | 5,599 | 0,05599 |
| 10. Carbonate de potassium..... | K ² CO ³ | 68,955 | 6,8955 | 0,068955 |
| 11. Bicarbonate de potassium..... | KHCO ³ | 99,88 | 9,988 | 0,09988 |

Il s'agit de vérifier si un acide titré avec le carbonate de sodium donne des résultats exacts en oxyde de potassium.

On fit les essais avec du même carbonate de potassium pur obtenu en calcinant du bicarbonate de potassium, et qu'à chaque opération on calcinait de nouveau et pesait après refroidissement.

2,92 gr. de carbonate de potassium employèrent 44,5 C. C. d'un acide sulfurique. Ceux-ci multipliés par le facteur de l'acide 0,953 donnent 42,41 C. C. d'acide normal, lesquels, calculés en carbonate de potassium d'après la table, donnent 2,924, au lieu des 2,92 gr. qui avaient été pris.

4,744 gr. de carbonate de potassium exigèrent 72 C. C. d'acide, soit $72 \times 0,953 = 68,616$ C. C. d'acide normal, représentant d'après la table 4,731 gr. de carbonate pur, au lieu des 4,744 pesés.

On a choisi ici le cas compliqué dans lequel l'acide employé n'est pas normal. Si l'acide avait été normal, nous aurions lu directement sur la burette 42,4 et 68,6 C. C. et obtenu à peu près les mêmes résultats.

1° 2,2035 gr. de carbonate de potassium chimiquement pur, obtenu par la décomposition, dans une capsule d'argent, de crème de tartre purifiée par plusieurs cristallisations successives. Cette quantité est arbitraire et fut pesée après la calcination dans un creuset de platine. A cause de la facilité très grande avec laquelle cette substance absorbe la vapeur d'eau dans l'air, il y aurait moins d'exactitude à en prendre un poids déterminé à l'avance. On y versa 35 C. C. d'acide normal, puis il fallut 3,1 C. C. de potasse normale pour faire reparaitre la couleur bleue. Il avait donc été

employé 35 — 3,1 = 31,9 C. C. d'acide normal, lesquels donnent, d'après la table :

| | | |
|----------|---|----------------|
| 30 C. C. | = | 2,06865 |
| 1 | = | 0,06893 |
| 0,9 | = | <u>0,06205</u> |

Total..... 2,19965 gr. au lieu de 2,2035 gr.

2° 3,4109 gr. de carbonate de potassium chimiquement pur furent dissous dans l'eau, colorés avec le tournesol et titrés avec deux burettes placées à côté l'une de l'autre, l'une remplie d'acide normal, l'autre de potasse normale. Les deux burettes indiquant toujours les quantités de liquide écoulées, on peut rapidement rétablir toute analyse qui serait manquée en dépassant le point exact de saturation; si l'on sursature par un excès d'acide, on ajoute de nouveau de l'alcali, jusqu'à ce que la dernière goutte fasse passer au violet. Il est évident que les résultats doivent être toujours les mêmes quand on est revenu à la neutralité exacte. Une première fois on versa 50 C. C. d'acide, puis, pour saturer, 4,9 C. C. de potasse. On ajouta ensuite une quantité quelconque d'acide, on satura de nouveau, et ainsi de suite, en lisant l'état des burettes après chaque opération. Chaque opération est une nouvelle analyse. On obtint les résultats suivants :

| ÉTAT DE LA BURETTE ACIDE | ÉTAT DE LA BURETTE A ALCALI | C. C. D'ACIDE EMPLOYÉS |
|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 50 | 4,9 | 45,1 |
| 52,4 | 7,3 | 45,1 |
| 53,3 | 8,2 | 45,1 |
| 53,9 | 8,8 | 45,1 |
| 55,6 | 10,45 | 45,15 |
| 56,2 | 11,1 | 45,1 |

Ainsi le nombre de C. C. d'acide nécessaire est 45,1, qui donne, d'après la table :

| | | |
|----------|---|----------------|
| 40 C. C. | = | 2,75920 |
| 5 | = | 0,34477 |
| 0,1 | = | <u>0,00689</u> |

Total,.... 3,11086 gr. au lieu de 3,4109 gr.

Tous ces essais sont des vérifications de la méthode, puisqu'on opère sur des quantités connues d'avance. Le carbonate de potassium avait été

essayé avec le plus grand soin et trouvé exempt de chlore, d'acide sulfurique et d'acide azotique. On voit par ces exemples que, sous la forme que nous lui avons donnée, la méthode va bien au delà des besoins des arts et de l'industrie, et peut être mise en parallèle avec les méthodes d'analyses ordinaires, qu'elle surpasse même de beaucoup quand il s'agit des alcalis pour lesquels il n'y a pas de bons procédés d'analyse. Comment en effet ferait-on pour déterminer le carbonate de sodium s'il était mélangé de chlorure de sodium? Dans ce cas, la méthode analytique ordinaire n'égale pas en exactitude l'emploi des liqueurs titrées et exige bien plus de temps et de peines.

Un avantage précieux de la méthode par les liqueurs titrées, c'est d'être tout à fait indépendante des pesées incertaines de vases volumineux, de creusets de platine, d'appareils à dégagement, de cendres de filtres.

**Hydrates de sodium (soude) et de potassium (potasse) mêlés
avec des carbonates alcalins.**

(Mêmes constantes que pour le potassium et le sodium.)

Les alcalis caustiques sont additionnés de tournesol rougi ou d'extrait de cochenille et ensuite traités par l'acide normal jusqu'à virement au rouge. On calcule ensuite les quantités avec les nombres qui se trouvent dans les tableaux précédents. Si les liqueurs ne sont pas tout à fait caustiques, mais renferment un peu d'acide carbonique, on remarque avec le tournesol une coloration violette avant la fin de l'opération, même quand on ne voit pas d'effervescence. Dans ce cas, lorsqu'on a des mélanges d'hydrates et de carbonates alcalins, comme cela arrive avec beaucoup de potasses ou de sodes, il faut un dosage particulier pour chacun.

On dissout la substance pesée, 3 à 5 gr., dans beaucoup d'eau, dans un ballon de 300 C. C. ; on ajoute un petit excès de chlorure de baryum, et l'on remplit le ballon jusqu'à la marque avec de l'eau bouillante. Le carbonate alcalin donne un précipité équivalent de carbonate de baryum insoluble (par exemple, $K^2CO^3 + BaCl^2 = BaCO^3 + 2KCl$), et l'hydrate alcalin se transforme en hydrate de baryum soluble [par exemple, $2KOH + BaCl^2 = Ba(OH)^2 + 2KCl$]. On sépare par filtration, on lave avec de l'eau chaude et on dose alcalimétriquement ces deux produits séparés. Il faut, bien entendu, que la quantité de chlorure de baryum soit au moins équivalente au carbonate alcalin et même en excès, car il importe peu que dans la liqueur filtrée l'alcali caustique soit titré tel quel ou qu'il passe dans la solution sous forme d'hydrate de baryum. On peut procéder alors de deux manières :

1° On peut mesurer d'abord l'alcalinité totale, puis l'hydrate alcalin dans

le liquide filtré, d'après le procédé qui vient d'être décrit; on aura le carbonate par différence.

2° On sépare par filtration le liquide clair qui surnage le précipité et on déduit le carbonate alcalin d'après le carbonate de baryum précipité et l'alcali caustique dans le liquide filtré.

On a craint que, lors de la filtration, de l'hydrate de baryum ne soit retenu par le filtre. Mais il n'en est rien. Je me suis assuré que de l'eau de baryte limpide présente exactement la même force avant et après la filtration. On ne peut pas filtrer une grande quantité d'eau de baryte et laver, mais on peut d'un volume donné filtrer exactement une partie aliquote sans rien perdre. L'exemple suivant, que nous donnons à la place d'une description générale, montre l'exactitude du procédé.

3 C. C. de lessive de potasse caustique du commerce furent versés dans un ballon taré de 300 C. C. Ils pesaient 3,953 gr., ce qui donne un poids spécifique de $\frac{3,953}{3} = 1,317$. La solution contenue dans le ballon fut étendue avec un peu d'eau, puis additionnée de chlorure de baryum, qui donna lieu à un précipité; le ballon fut rempli jusqu'au trait de jauge. On filtra ensuite 100 C. C., qui, titrés avec de l'acide chlorhydrique normal, exigèrent 7,2 C. C. de cet acide; ce nombre multiplié par 3 donne 21,6 C. C. d'acide normal.

3 C. C. de la même lessive de potasse furent titrés avec l'acide chlorhydrique normal et on trouva 23,4 C. C. Si de ceux-ci on retranche 21,6 C. C., il reste 1,8 C. C. d'acide normal pour le carbonate de potassium; ce qui représente d'après les tables (n° 10) 0,124119 gr. de carbonate de potassium. Les 21,6 C. C. correspondent d'après les tables (n° 9) à 1,209384 gr. d'hydrate de potassium, et, si l'on calcule les deux corps pour 3,953 gr. de lessive de potasse, on a :

| | |
|-----------------------------|----------------|
| Hydrate de potassium..... | 30,59 p. 100. |
| Carbonate de potassium..... | 3,14 — |
| Eau et autres sels..... | 66,27 — |
| | <hr/> |
| | 100,00 p. 100. |

On dosa par perte de poids l'acide carbonique du carbonate de baryum lavé et on trouva sa quantité égale à 0,039 gr.

Les 1,8 C. C. correspondent à une teneur de $1,8 \times 0,022 = 0,0396$ gr. en acide carbonique; la détermination par titrage était donc exacte.

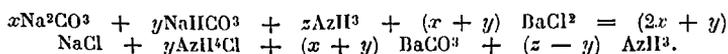
Si l'on se sert de l'acide oxalique normal, il est inutile, d'après *Winkler*, de séparer par filtration le précipité de carbonate de baryum, parce que cet acide est sans action sur le précipité suspendu dans la solution. *Winkler* titre l'hydrate de baryum qui se trouve en solution avec la phénolphtaléine comme indicateur (l'orange de méthyle ne doit pas être employé dans ce cas, voy. p. 84), et il calcule le carbonate alcalin par différence.

J'ai déjà donné, pages 82 et 85, les indications nécessaires pour le dosage direct des hydrates alcalins à côté de carbonates avec la phénolphtaléine ou la phénacétoline comme indicateur. Ces deux procédés donnent de bons résultats, pourvu que la quantité de l'hydrate alcalin ne soit pas trop faible.

Monocarbonates alcalins à côté de bicarbonates alcalins.

Comme il a été dit page 82, la phénolphtaléine et la flavescine conviennent très bien pour le dosage des sels précédents lorsqu'ils se trouvent l'un à côté de l'autre. *Lunge*¹ propose dans le même but un procédé qui repose sur le principe suivant :

Si à la solution d'un bicarbonate alcalin on ajoute de l'ammoniaque en excès, le bicarbonate se transforme en monocarbonate et le liquide contient un certain excès d'ammoniaque. Si maintenant on mélange la liqueur avec une quantité quelconque mais en excès de chlorure de baryum, tout le carbonate de sodium et tout le carbonate d'ammonium se transforment en carbonate de baryum (insoluble), chlorure d'ammonium et chlorure de sodium. La différence entre la quantité d'ammoniaque contenue dans le liquide surnageant et la quantité employée primitivement correspond par conséquent à la proportion du bicarbonate alcalin renfermé dans la substance :



Pour effectuer le dosage, *Lunge* mélange la solution dans un flacon jaugé avec un excès d'ammoniaque de richesse connue, il ajoute une solution de chlorure de baryum en excès et il remplit avec de l'eau bouillie jusqu'au trait de jauge. Lorsque le carbonate de baryum s'est déposé, il prend avec une pipette une partie du liquide, dans laquelle il titre l'ammoniaque qu'elle renferme.

Lunge cite l'exemple suivant :

20 gr. de bicarbonate de sodium du commerce furent dissous dans 1 litre d'eau, et 50 C. C. de la solution furent employés pour le dosage alcalimétrique. On employa 12,1 C. C. d'acide normal, correspondant à 0,37485 gr. de soude (Na^2O).

50 C. C. de la même solution furent mélangés avec 50 C. C. d'ammoniaque, qui exigèrent pour leur neutralisation 24,3 C. C. d'acide normal, puis on ajouta un excès de chlorure de baryum. La moitié du liquide clair employa pour sa neutralisation 6,25 C. C. d'acide normal, et par suite la

¹ *Chemische Industrie*, 1881, 360.

quantité totale aurait employé 12,5 C. C. Il y avait donc 24,3 C. C. — 12,5 C. C. = 11,8 C. C. $\text{HCl} \times 22^1 = 0,2596$ gr. d'acide carbonique sous forme de bicarbonate de sodium.

Par l'essai effectué en premier lieu on avait trouvé $12,1 \times 22 = 0,2662$ gr. d'acide carbonique. La teneur totale en acide carbonique s'élève par conséquent à $0,2596 + 0,2662 = 0,5258$ gr.

Il y a donc dans 50 C. C. de la solution :

$$\begin{array}{l} \text{NaHCO}_3 : 11,8 \times 0,084 = 0,9412 \text{ gr.} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 : 0,3 \times 0,053 = 0,0159 \text{ —} \end{array}$$

Potassium et sodium en combinaisons salines.

(Mêmes constantes que pour le sodium et le potassium ².)

Tout sel alcalin contenant un acide *volatil* (acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc., mais non les acides phosphorique, borique, chromique, etc.) peut, par évaporation à siccité avec de l'acide sulfurique, être transformé en un sulfate neutre ou acide. Si l'on ajoute de l'eau de baryte et si l'on précipite l'excès de baryum par l'acide carbonique, en chauffant, le liquide filtré renferme l'alcali sous forme de carbonate, que l'on peut titrer avec l'acide normal.

Ou bien : On mélange le sulfate avec du carbonate de baryum précipité et lavé, on fait passer un courant d'acide carbonique et on laisse digérer pendant longtemps dans un flacon bien bouché. L'acide carbonique dissout peu à peu le carbonate de baryum, qui, avec le sulfate de potassium, donne naissance à du sulfate de baryum et à du carbonate de potassium. Lorsque la transformation est complète, le liquide filtré contient tout l'alcali sous forme de carbonate, qui est titré d'après le procédé.

Les acides non volatils, tels que, outre ceux nommés précédemment, l'acide arsénique, l'acide tungstique, l'acide molybdique, l'acide tartrique, etc., peuvent être précipités par l'acétate de plomb, et on peut éliminer l'excès de plomb et d'acide acétique en évaporant le liquide filtré avec de l'acide sulfurique.

En procédant ainsi, il n'est pas possible de savoir si l'on a affaire à du potassium ou à du sodium ; il faut pour cela avoir recours à d'autres caractères : réactions, forme cristalline, etc. Si les deux alcalis sont présents, la méthode peut ne pas conduire au but désiré.

Le dosage du potassium, du sodium et de l'ammonium combinés avec l'acide borique peut, comme l'a indiqué Thomson (voy. p. 84), être effectué directement à l'aide de l'orange de méthyle comme indicateur.

¹ Poids équivalent de l'acide carbonique en nombre rond.

² Voy. p. 101 et 102.

Une méthode de dosage directe des phosphates alcalins, due à Thomson ¹, repose sur les principes suivants : Si l'on mélange la solution d'un phosphate alcalin avec de l'orange de méthyle, et si l'on y verse de l'acide titré, le virement au jaune pâle a lieu lorsque le sel est transformé en orthophosphate diacide (RH²PO⁴). Si à cette solution on ajoute de l'alcali normal, on peut reconnaître, à l'aide de la phénolphtaléine, la transformation de l'orthophosphate diacide et sel monacide (R²HPO⁴) ². On laisse donc couler l'alcali normal jusqu'à ce que la coloration rouge apparaisse. 1 C. C. d'alcali normal employé correspond à 0,0978 gr. d'acide phosphorique (H³PO⁴) ou à 0,07086 d'anhydride phosphorique (P²O⁵; acide phosphorique anhydre).

Comme on le montrera plus tard, cette méthode peut aussi être employée pour le dosage de l'acide phosphorique *libre* et des phosphates de calcium, de magnésium, de fer et d'aluminium.

**Métaux des alcalis et des terres alcalins sous forme de sels
à acides organiques.**

Lorsqu'on chauffe les sels alcalins et terreux à acides organiques dans un creuset de platine, ils se transforment en carbonates, et le plus souvent il se sépare en même temps du charbon. Si l'on fait digérer le résidu avec de l'eau et si l'on filtre, les alcalis passent dans le liquide filtré et peuvent être titrés avec l'acide chlorhydrique normal; on traite la terre par un volume mesuré et en excès d'acide normal, on filtre et on reprend le titre par la baryte ou l'alcali normal.

2 gr. d'acétate de sodium (NaC²H³O² + 3H²O = 135,74) ont exigé 14,6 C. C. d'acide chlorhydrique normal. 14,6 × 0,03098 donnent 0,4523 gr. d'oxyde de sodium, calculé 0,4564 gr.

Ammoniaque.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE NORMAL = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE NORMAL CORRESPOND A |
|---|---------------------|----------------------|---|--|
| 12. Ammoniaque..... | AzH ³ | 17,01 | 1,701 gr. | 0,01701 gr. |
| 13. Chlorure d'ammonium (sel ammoniac). | AzH ⁴ Cl | 53,38 | 5,338 | 0,05338 |

¹ *Chemical News*, 1883. — *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 232.

² Par exemple, KII²PO⁴ + KOII = K²HPO⁴ + II²O.

L'ammoniaque pure en dissolution dans l'eau, ainsi que son carbonate, se titre avec la plus grande facilité suivant la première méthode (*Gay-Lussac*) avec l'acide normal ou corrigé, jusqu'à ce qu'on ne distingue plus la tache produite par la goutte qui tombe. Même en présence de bicarbonate d'ammonium, la couleur du tournesol reste bien plus longtemps bleue qu'avec le bicarbonate de potassium et celui de sodium. Si l'on fait usage de l'acide oxalique normal, d'après la seconde méthode, avec 62,85 grammes par litre on s'arrête à la teinte violette, et l'on ne va pas jusqu'au bleu, parce qu'on ne peut pas ici chasser l'acide carbonique libre en faisant bouillir.

Pour ne pas peser l'ammoniaque à essayer, ce qui est long, on en détermine le poids spécifique d'une manière quelconque; on en prend ensuite avec la pipette un certain nombre de centimètres cubes, dont le produit par le poids spécifique donne en grammes le poids absolu de l'ammoniaque. Supposons que le poids spécifique ait été trouvé = 0,96, alors 10 C. C. pèseront exactement 10 fois 0,96 ou 9,6 grammes. Comme maintenant la détermination du poids spécifique exige à peu près autant de peine qu'une seule pesée, on peut profiter de cette opération pour répéter l'analyse, puisqu'avec la pipette on peut toujours, en procédant avec adresse, prendre des quantités de liquide parfaitement égales en poids. On peut employer cette méthode très avantageusement pour avoir à la fois le poids absolu et le poids spécifique d'un liquide.

A cet effet, on fera usage de la pipette représentée par la figure 87, qui jauge exactement jusqu'au trait 10 C. C. d'eau distillée à 17°,5, et cela comme toujours en ayant soin, après l'écoulement, de toucher avec le bout de la pipette la paroi du vase. On place sur une balance sensible un petit vase léger contenant environ 15 à 20 C. C. On lui fait équilibre avec de la grenaille, on remplit la pipette jusqu'au trait avec le liquide à essayer, et on laisse couler ensuite dans le petit vase. Puis on pèse le liquide. On obtient ainsi son poids absolu en grammes, et, en reculant la virgule d'un rang vers la gauche, on a le poids spécifique par rapport à l'eau distillée à 17°,5. Le volume de l'eau étant juste de 10 C. C., le poids absolu d'un autre liquide sous le même volume est son poids spécifique par rapport à celui de l'eau supposé égal à 10, et, par le déplacement de la virgule, on l'a par rapport à celui de l'eau pris pour unité.

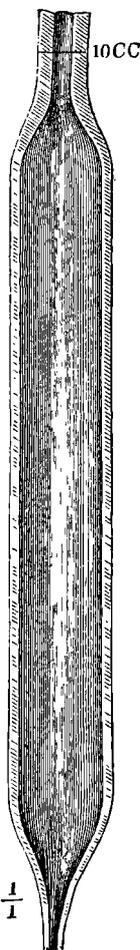


Fig. 87. — Pipette de 10 C. C.

Une dissolution d'ammoniaque caustique à 17°,5 fut pesée, et on trouva pour son poids spécifique 0,9618.

La pipette fut de nouveau essayée, et on trouva qu'elle mesurait juste 10 grammes d'eau distillée à 17°,5. On la remplit d'ammoniaque caustique que l'on versa dans le petit vase en verre taré d'avance, et on détermina le poids de la solution. Une première fois on trouva 9,6175 gr. et une seconde 9,618 gr. D'après cela, le poids spécifique est donc 0,9618, résultat qui s'accorde parfaitement avec le nombre trouvé précédemment par une autre méthode, et cela plus encore que je n'aurais pu l'espérer. On pèse donc toujours avec cette pipette 9,618 gr. de ce liquide.

Si l'on remplit une pipette de 5 C. C. avec cette solution d'ammoniaque caustique, on en aura 5 fois 0,9618 = 4,809 gr. Une pareille quantité exigea 26,9 C. C. d'acide oxalique normal pour faire paraître la couleur violette. 26,9 C. C. d'acide correspondent, d'après le tableau donné plus haut, à 0,4575 gr. d'ammoniaque anhydre contenus dans les 4,809 gr. de la dissolution = 9,514 p. 100.

10 C. C. = 9,618 gr. de la solution ammoniacale employèrent 54,2 C. C. d'acide normal = 0,92194 gr. d'ammoniaque dans 9,618 gr. = 9,585 p. 100.

20 C. C. d'acide normal furent versés dans un petit verre, et, au moyen d'une pipette divisée en dixièmes de C. C., on y versa goutte à goutte l'ammoniaque jusqu'au changement de couleur. On employa 3,7 C. C. d'ammoniaque. Ceux-ci pèsent 3,7 fois 0,9618 ou 3,558 gr. 20 C. C. d'acide normal correspondent, d'après la table, à 0,3402 gr. d'ammoniaque; donc, dans les 3,558 gr. d'ammoniaque liquide, il y en a 0,3402 gr. anhydre, ce qui donne 9,561 p. 100.

Ainsi, au moyen de trois expériences faites par des méthodes différentes et avec des instruments divers, nous avons trouvé les nombres 9,514, 9,585 et 9,561 pour 100. L'accord est parfait jusqu'aux dixièmes; les différences ne portent que sur les centièmes pour 100.

On voit par là la simplicité et la rigueur de la méthode.

Il est au contraire difficile de ramener au bleu, au moyen de la soude, une dissolution d'un sel ammoniacal sursaturée par un acide. Cela tient à la propriété du sel ammoniacal, même neutre, de rendre violette la teinture de tournesol.

Dans deux quantités égales d'eau distillée on versa des volumes égaux de tournesol à l'aide d'une pipette. Les deux liquides étaient fortement colorés en violet. Dans l'un on mit une petite quantité de sel ammoniac sublimé, et on porta les deux à l'ébullition. L'eau pure devint un peu bleue, à cause du dégagement de l'acide carbonique qu'elle renfermait, tandis que l'eau contenant un peu de sel ammoniac passait au rouge pur,

parce que l'alcali du tournesol se combinait avec l'acide du sel ammoniac, et l'ammoniaque se dégageait.

Avec l'ammoniaque très concentrée, il faut craindre une perte lorsqu'on opère en vase ouvert. Dans ce cas on mesure d'abord, comme à l'ordinaire, ce qu'il faut d'acide pour neutraliser 10 C. C. de l'ammoniaque à essayer. Ensuite, pour plus de rigueur, on verse avec la burette, dans un vase à précipité, le nombre de C. C. d'acide, moins un, trouvé plus haut; on ajoute alors les 10 C. C. d'ammoniaque concentrée à doser; la plus grande partie de l'alcali est aussitôt saturée, et on achève avec l'acide normal. De cette façon on évite toute perte d'ammoniaque.

On peut doser l'ammoniaque dans les diverses sortes de carbonates d'ammonium directement par la première méthode; mais on ne peut pas leur appliquer aussi rigoureusement la sursaturation par l'acide normal et le retour à la neutralité par l'alcali normal.

Voici un exemple pratique d'une analyse faite par les deux méthodes sur un dépôt ammoniacal d'une fabrique de gaz. Le sel est jaune pâle, a une odeur de goudron; il est complètement volatil, fait effervescence avec les acides et dégage de l'ammoniaque avec la chaux.

3,02 gr. du sel desséché à l'air furent additionnés de 40 C. C. d'acide oxalique normal, et, pour revenir à la teinte violette, il fallut 2,2 C. C. de potasse normale; acide normal saturé = 37,8 C. C., qui, multipliés par 0,01701 (d'après le n° 12 de la table), donnent 0,6429 gr. d'ammoniaque, soit 21,29 p. 100. Dans une nouvelle analyse (faite huit ans après) 3,653 gr. du même sel exigèrent juste 46 C. C. d'un acide azotique qui, titré avec le carbonate de sodium, avait pour coefficient de correction 0,992. Les 46 C. C. représentent donc $46 \times 0,992 = 45,632$ C. C. d'acide normal, lesquels, multipliés par 0,01701, donnent 0,7762 gr. d'ammoniaque dans les 3,683 gr. du sel, soit 21,24 p. 100.

3,088 gr. du même sel additionnés d'ammoniaque pure furent traités par le chlorure de baryum. On fit bouillir et on obtint un abondant précipité de carbonate de baryum. Celui-ci, lavé à l'eau chaude, fut dosé, comme nous le verrons plus loin (Baryum, p. 123), au moyen de l'acide chlorhydrique normal et de la potasse. Le précipité, auquel on ajouta 88,9 C. C. d'acide chlorhydrique normal, exigea 12,2 C. C. de potasse normale pour que la teinture de tournesol indiquât la neutralisation parfaite de l'acide libre. Il y eut donc 76,7 C. C. d'acide azotique normal saturés. Ce nombre, multiplié par 0,022 (millième de l'équivalent de CO_2), donne 1,6874 gr. CO_2 pour 3,088 du sel, par conséquent 54,64 p. 100 d'acide carbonique.

D'après les recherches de *H. Rose*¹ sur les carbonates d'ammonium, le bicarbonate a pour composition :

¹ *Ann. der Pharmacie*, XXX, 82.

| | | Sel analysé. |
|-----------------------|-------|--------------|
| Ammoniaque..... | 21,6 | 21,27 |
| Acide carbonique..... | 53,72 | 54,64 |
| Eau..... | 22,68 | 23,09 |

D'après cela, le sel solide déposé dans l'épurateur de l'usine à gaz serait du bicarbonate d'ammonium pur avec deux molécules d'eau. Seulement il faudrait tenir compte de la petite quantité d'huile empyreumatique, ce qui fait paraître les deux autres éléments en proportion un peu moindre. Cette composition explique pourquoi le sel n'avait pas d'odeur.

*Boussingault*¹ a déterminé dans une série d'expériences la proportion d'ammoniaque contenue dans l'eau de pluie, la neige, les eaux de rivière, de source et de fontaine. Sa méthode repose sur ce fait que, dans la distillation de l'eau contenant peu d'ammoniaque, celle-ci passe complètement dans les premiers produits de la distillation. En ayant soin de bien refroidir les vapeurs, et en prenant les précautions convenables pour que rien ne soit entraîné mécaniquement, ce savant recueille 400 C. C. sur un litre d'eau auquel il ajoute, pour décomposer le sel ammoniacal et retenir l'acide carbonique, un peu de potasse caustique ou de lait de chaux. L'ammoniaque fut dosée au moyen d'un acide sulfurique titré, contenant par litre 61,250 gr. d'acide sulfurique monohydraté (H^2SO^4). Comme notre acide normal ne contiendrait que 48,91 gr. H^2SO^4 , il est donc plus faible encore, par conséquent plus convenable, et peut être employé de préférence à la place du précédent. Pour de très petites proportions d'ammoniaque, *Boussingault* se sert d'acide encore plus faible, ce que l'on peut faire aussi avec le nôtre.

En outre, il emploie une solution étendue de potasse caustique, titrée d'avance avec l'acide sulfurique, ou qui lui est équivalente. A cette occasion, il fait aussi la remarque que le liquide, une fois devenu bleu, passe plus tard au rouge; il faut donc faire la lecture aussitôt que le liquide présente dans toute sa masse la couleur bleue nette. Il sursature avec une quantité déterminée de son acide normal l'eau distillée ammoniacale, puis il achève avec la potasse caustique. C'est la méthode que j'ai indiquée comme ayant moins de rigueur, à cause de l'action du sel ammoniacal neutre sur la teinture de tournesol.

Il me semble que c'est opérer sur une trop petite quantité que de ne prendre qu'un litre d'un liquide ammoniacal aussi faible que l'eau naturelle, et qu'ainsi non seulement on ne peut pas avoir des résultats certains, mais en outre on ne peut pas compter sur des fractions de milligramme, ni par l'analyse en volume, ni par l'analyse en poids. Il en serait autrement si l'on employait des quantités plus considérables.

¹ *Annales de Phys. et de Chimie*, [3], XXXIX, 257.

L'ammoniaque très étendue, ainsi que le liquide recueilli dans la distillation de l'eau de pluie, est dosée très exactement avec la teinture de cochenille et l'acide normal décime, s'il n'y a pas de carbonate de calcium, comme dans l'eau de citerne.

Comme on l'a déjà dit p. 81, *Bornträger* a recommandé la teinture d'orange comme particulièrement convenable par le dosage de l'ammoniaque.

Ammoniaque combinée dans les sels neutres.

Pour doser l'ammoniaque dans les sels, on peut opérer indirectement par la méthode par reste, ou directement en chassant l'ammoniaque et la mesurant. Le premier procédé est le plus commode et ne nécessite aucun appareil particulier. En faisant bouillir assez longtemps un sel ammoniacal avec un excès de potasse ou de soude caustique ou carbonatée, l'ammoniaque est complètement chassée et l'acide du sel reste combiné à l'alcali fixe ¹. Celui-ci a donc perdu une partie de son alcalinité équivalente à la quantité d'ammoniaque expulsée. Si l'on mesure avec l'acide titré ce qui reste de potasse ou de soude libre, on aura par différence la quantité correspondant à l'ammoniaque. On se servira surtout de la dissolution normale de 52,925 gr. de carbonate de sodium calciné dans un litre, et cette solution pourra servir à prendre le titre de l'acide, si l'on n'a pas d'acide normal. Il faudra toujours prendre un excès de carbonate de sodium pour être certain que toute l'ammoniaque a été chassée.

Si l'on a un acide titré par le carbonate de sodium, on pourra faire usage d'une solution alcaline quelconque, dont on prendra le titre avec l'acide normal.

On opère la décomposition du sel ammoniacal par le carbonate de sodium dans un ballon ordinaire et l'on fait bouillir jusqu'à ce que les vapeurs ne bleussent plus le papier de tournesol rougi, ou, suivant *Otto* ², ne noircissent plus un papier imprégné d'une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure. A cet effet, on trempe une baguette de verre dans une solution étendue de ce sel et l'on dépose une goutte sur du papier à filtrer, puis on expose l'endroit humecté au-dessus de l'orifice du ballon. Tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, l'endroit humide se colore immédiatement en noir, et même avec un éclat métallique. Cependant un papier de tournesol très faiblement rougi est plus sensible, car il bleussait encore alors que le papier au mercure n'indiquait plus de vapeur ammoniacale.

¹ Par exemple : $AzH^4Cl + KOH = AzH^3 + KCl + H^2O$.

² *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIII, 375.

Nous devons ainsi faire remarquer que très fréquemment, pendant que l'ammoniaque se dégage, le liquide monte et se boursoufle, et qu'il s'y produit même de vifs soubresauts lorsqu'il s'est séparé des corps pulvérulents. On peut éviter ces inconvénients en ajoutant au mélange, d'après *Fleischer*¹, à peu près la moitié de son volume d'alcool, mais alors les soubresauts recommencent après la volatilisation de l'alcool; on peut aussi, suivant *Rüdorff*, diriger dans le liquide des vapeurs produites en faisant bouillir de l'eau dans un second vase. On obtient le même résultat en faisant passer un courant d'air dans le liquide bouillant.

Voici quelques exemples pour donner une idée de la rigueur de la méthode.

1° *Avec des liqueurs normales.* — A 25 C. C. de carbonate de sodium normal on ajouta 1 gr. de sel ammoniac sublimé. Après avoir chassé l'ammoniaque par ébullition, il fallut 6,25 C. C. d'acide azotique normal pour neutraliser l'excès de carbonate de sodium. Il y eut donc 25 — 6,25 = 18,75 C. C. de solution de soude employés. En multipliant par 0,05338 (n° 13 des tables), on trouve 1,00087 gr. de sel ammoniac au lieu de 1 gramme.

2° *Méthode de Pettenkofer.* — Dans tous les cas où l'on doit mesurer l'alcalinité restante, il faut que le sel ammoniacal soit neutre. D'après le procédé de *Pettenkofer*, sur lequel nous reviendrons à propos de l'acidimétrie, on décompose un poids connu du sel ammoniacal avec de l'eau de baryte en excès suffisant pour que les vapeurs ne ramènent plus au bleu le papier de tournesol, puis on mesure l'excès de baryte avec l'acide oxalique normal décime. En réalité, c'est l'acide du sel que l'on dose et l'on en conclut l'ammoniaque en supposant la neutralité du sel.

Exemple : On fit bouillir 0,5 gr. de sel ammoniac avec 30 C. C. d'une eau de baryte, telle que ces 30 C. C. équivalaient à 105,3 C. C. d'acide oxalique normal décime. Il fallut, pour neutraliser l'excès de baryte, 11,8 C. C. d'acide oxalique décime. Par conséquent, l'acide chlorhydrique uni à l'ammoniaque et par conséquent l'ammoniaque elle-même correspond à 105,3 — 11,8 = 93,5 C. C. d'acide oxalique décime. $93,5 \text{ C. C.} \times 0,005338 = 0,5007 \text{ gr.}$ de sel ammoniac, au lieu de 0,5. Évidemment, on peut aussi calculer l'acide chlorhydrique, puisqu'il équivaut à 93,5 C. C. de l'acide normal décime; en multipliant par 0,003637 (n° 44 du tableau), on trouve 0,3411 gr. d'acide chlorhydrique; le calcul donne 0,341 gr.

3° *Dosage direct.* — Le *dosage direct* de l'ammoniaque se fait en la chassant avec un alcali caustique et en la mesurant avec un acide titré. On fait usage de l'appareil représenté par la figure 88.

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit par L. Gautier, p. 57.

Le petit ballon *a* renferme la substance ammoniacale. Le tube *d* est rempli d'une lessive forte de potasse ou de soude. Le tube *c* contient des fragments de verre, que l'on mouille en y faisant couler un volume bien mesuré d'acide normal dont l'excès tombe dans le grand ballon; ce dernier renferme aussi un volume mesuré d'acide normal. L'ammoniaque étant très volatile, il n'est pas convenable de la recueillir simplement dans de l'eau et de la mesurer directement.

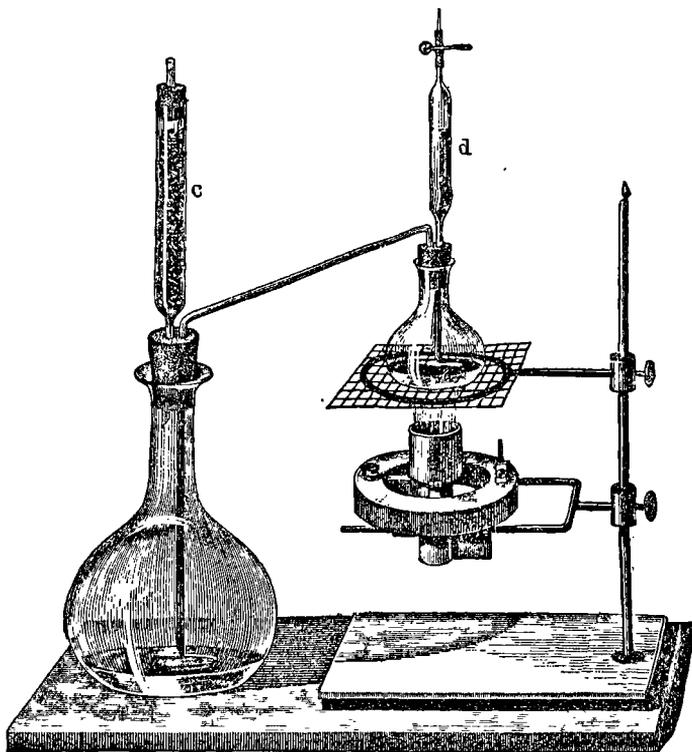


Fig. 88. — Appareil pour le dosage de l'ammoniaque.

On met la substance pesée dans le petit ballon avec un peu d'eau, on monte l'appareil, on fait couler de la lessive caustique en ouvrant la pince de *d* et en même temps on aspire par *c* à l'aide d'un tube en caoutchouc, afin qu'il ne monte pas de bulles dans le tube *d*, et on allume la lampe. En produisant une vive ébullition, on expulse toute l'ammoniaque. Le tube abducteur est incliné vers le grand ballon afin que la liqueur se concentre dans le petit et que par là la décomposition soit tout à fait complète. Il faut éviter avec soin que le liquide en ébullition soit projeté dans le tube abducteur, ce à quoi l'on arrive en réglant convenablement la flamme et soufflant sur le col du ballon et en ajoutant préalablement de l'alcool ou de la paraffine. Au-dessous du tube abducteur, on voit la

liqueur acide rougie bleuir par places et redevenir rouge par agitation. Si le volume d'acide est trop faible, le liquide reste bleu. Dans la partie supérieure du tube *c* on met une bande papier de tournesol rougi. Tant qu'elle reste rouge, c'est qu'il ne se perd pas d'ammoniaque, ce qui doit arriver si l'opération est bien conduite. Quand la décomposition est achevée, on fait passer dans l'appareil un courant d'air en maintenant une légère ébullition; pour cela, on adapte l'ouverture de *c* à un aspirateur et

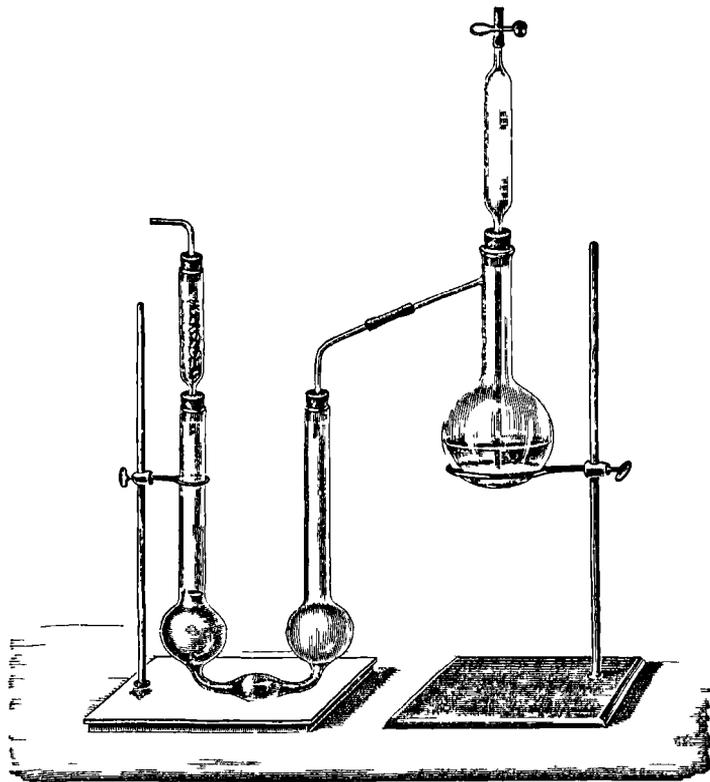


Fig. 89.

l'on enlève la pince de *d*. De cette façon, on empêche en même temps le liquide du grand ballon de monter dans le petit.

Le ballon récipient renferme un liquide rouge avec un excès d'acide libre. On ouvre l'appareil au bout d'une heure, après avoir préalablement lavé les fragments de verre du tube *c* avec de l'eau distillée, qu'on recueille dans le ballon, et on détermine l'acide libre avec l'alcali ou l'eau de baryte titrés. On retranche ensuite la valeur de l'alcali de celle de l'acide, et avec le reste on calcule l'ammoniaque d'après le n° 12 des tables.

La figure 89 représente un appareil qui donne de meilleurs résultats. L'absorption se fait dans un tube en U dont les branches ont 15 à 18 millim.

de diamètre et sont renflées vers le bas en deux boules de 40 millim. de diamètre environ; la partie qui fait communiquer les deux branches, plus étroite, est soufflée au milieu en une boule de 30 millim. (appareil de *Péligot*). On verse de l'acide normal en quantité suffisante pour remplir les grosses boules à moitié, afin que par la pression tout le liquide puisse se loger dans une boule. L'appareil à dégagement peut avoir différentes formes, il peut aussi être une petite cornue tubulée. Le tube muni d'une pince qui traverse le bouchon contient une lessive de potasse ou de soude; le tube que porte l'appareil à absorption contient des fragments ou de grosses perles de verre et est en communication avec un aspirateur. Lorsque la substance pesée a été introduite dans l'appareil à dégagement et l'acide mesuré versé dans le tube à absorption par le tube rempli de fragments de verre, on laisse couler la solution de l'hydrate alcalin, on enlève la pince et on met l'aspirateur en activité. Le liquide absorbant ne peut alors monter ni d'un côté ni de l'autre. Pour le reste, on procède exactement comme plus haut.

Ici se place aussi le dosage de l'ammoniaque des combinaisons organiques par la méthode de *Will-Varrentrapp*, dans laquelle l'azote est transformé en ammoniaque par chauffage du corps avec de la chaux sodée dans un tube à combustion, et est ensuite, après son absorption par un volume mesuré d'acide chlorhydrique normal, dosé à l'aide de la méthode par reste.

Nous devons à *Kjeldahl*¹ une méthode beaucoup plus simple pour le dosage de l'azote dans les substances organiques. On dissout la substance azotée en la chauffant avec un excès d'acide sulfurique concentré et, avec un excès de permanganate de potassium, on transforme l'azote en ammoniaque ou en sulfate d'ammonium. Dans ce liquide on dose l'ammoniaque par distillation avec une lessive de potasse ou de soude, en procédant comme il a été dit plus haut.

On ne peut pas doser de très petites quantités d'ammoniaque par la méthode par reste, parce que les liqueurs normales sont trop concentrées. On fait le dosage par l'argent, comme nous l'indiquerons plus tard.

Calcium, baryum, strontium et magnésium.

On dose les oxydes des métaux alcalino-terreux ou leurs carbonates avec l'acide chlorhydrique normal, parce que cet acide forme avec eux des sels solubles. Les hydrates de ces métaux en solution aqueuse, comme l'eau de chaux, l'eau de baryte, sont tout simplement additionnés de

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, XXII, 366.

tournesol rougi, puis on y verse l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la goutte qui tombe dans le vase ne fasse plus tache. On termine en une seule opération. Mais, avec les carbonates, il faut mettre un excès d'acide, et avec les variétés compactes ou cristallisées il faut même un assez grand excès; on procède alors par reste. Si l'acide chlorhydrique est bien égal à la solution normale de soude carbonatée, les résultats sont aussi exacts que le sont entre eux les poids atomiques.

Pincus a employé le carbonate de calcium pur à l'état de spath d'Islande pour titrer les acides. On ne peut pas avec ce carbonate fixer directement le titre d'un acide, il faut toujours revenir à la neutralité avec un alcali et terminer par le virement de couleur au bleu. La fixation du titre est de cette façon un peu plus longue. Il faut d'abord préparer une solution d'acide chlorhydrique et une de potasse caustique équivalentes, de façon que la dernière titre en bleu l'acide rougi. Alors on pèse du carbonate de calcium pur, on le dissout dans un volume connu de l'acide chlorhydrique et on ramène au bleu avec la solution de potasse. On sait ainsi combien d'acide chlorhydrique a été saturé par la quantité pesée de carbonate de calcium. Si maintenant on veut ramener les liquides au système, on calcule combien de C. C. d'acide chlorhydrique auraient dû être saturés par le carbonate de calcium ($\text{CaCO}_3 = 49,88$), et d'après ce résultat on étend les liquides en supposant qu'ils étaient plus forts que normalement. Mais avec l'acide chlorhydrique ainsi préparé on ne peut pas mesurer les carbonates alcalins directement par titrage au rouge, il faut toujours terminer par le virement au bleu. L'acide chlorhydrique normal décime n'attaque que très difficilement les cristaux de spath calcaire, et souvent on ne peut pas dissoudre les derniers grains les plus gros en une demi-heure, même en chauffant.

Le procédé est certainement très convenable pour le dosage du carbonate de calcium, parce qu'il vaut toujours mieux doser une substance en partant de cette substance même.

Lorsqu'il s'agit de doser des terres alcalines qui se trouvent en dissolution, on mélange de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium en léger excès et on laisse le précipité se déposer à une douce chaleur. On sépare ce dernier par le filtre, on le lave et on le titre avec l'acide chlorhydrique normal. *Knöfler*¹ fait remarquer que le précipité des carbonates ainsi obtenu ne peut être que difficilement porté complètement sur le filtre et que souvent il se dépose à l'état cristallin sur les parois du vase, de sorte qu'il ne peut plus être enlevé mécaniquement. C'est pourquoi il propose pour le dosage des terres alcalines la méthode recommandée dans la précédente édition de ce livre pour doser les acides combinés,

¹ *Liebig's Annalen*, CCXXX, 345.

méthode qui, d'après les expériences effectuées par *Knöfler*, est tout à fait convenable pour cet usage. Il emploie comme indicateur le mélange de phénolphthaléine et d'orange de méthyle (1 gr. de chacun dans 250 C. C. d'alcool) proposé par *Gawalovski* (voy. p. 85). Pour doser le calcium, le baryum ou le strontium, on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, par conséquent jusqu'à coloration rouge de l'orange de méthyle, et l'on chauffe à l'ébullition, afin d'expulser l'acide carbonique qui peut être présent. Maintenant on fait couler la solution normale de carbonate de sodium (*Knöfler* emploie une solution 2/10 normale), jusqu'à légère coloration rose persistante. Alors on ajoute encore un léger excès, environ 1 C. C., de la solution de carbonate de sodium, on filtre le liquide fortement coloré sur un filtre à plis et on lave une fois avec de l'eau.

Dans le liquide filtré on titre immédiatement l'excès de carbonate de sodium avec l'acide chlorhydrique normal; on ajoute de ce dernier jusqu'à coloration rouge.

La quantité de solution de carbonate de sodium employée, moins les centimètres cubes d'acide employés pour le dernier titrage, correspond à la proportion de l'alcali terreux.

Knöfler cite à l'appui les analyses suivantes :

Chlorure de baryum.

16,617 gr. de chlorure de baryum cristallisé furent dissous dans 500 C. C. d'eau et chaque titrage fut effectué avec 25 C. C. de la solution.

On employa :

| 2/10 Na ² CO ³ | 2/10 HCl | 2/10 Na ² CO ³ |
|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|
| 50,0 | 15,8 | 34,2 C. C. |
| 38,5 | 4,5 | 34,0 — |
| 40,0 | 5,8 | 34,2 — |
| 36,0 | 1,9 | 34,1 — |
| 38,0 | 4,0 | 34,0 — |
| 38,0 | 3,9 | 34,1 — |

En moyenne 34,1 C. C.

Ce qui représente 0,8308 gr. BaCl² + 2H²O; employé : 0,8309 gr.

Strontium.

16,472 gr. d'azotate de strontium furent dissous dans 500 C. C. et on titra 25 C. C. de la solution.

| 2/10 Na ² CO ³ | 2/10 HCl | 2/10 Na ² CO ³ |
|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|
| 43,0 | 3,9 | 39,1 C. C. |
| 44,0 | 5,0 | 39,0 — |
| 44,0 | 4,9 | 39,1 — |
| 43,0 | 4,0 | 39,0 — |
| 43,0 | 5,9 | 39,1 — |

En moyenne 39,6 C. C.

. La quantité d'azotate de strontium $[\text{Sr}(\text{AzO}^3)^2]$ contenue dans 25 C. C. est égale à 0,8236 gr. ; on a employé 0,8242 gr.

Calcium.

On se sert comme point de départ de carbonate de calcium chimiquement pur, dont 8,7731 gr. furent dissous dans l'acide chlorhydrique et étendus à 500 C. C.

25 C. C. de cette solution employèrent :

| | | |
|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| 2/10 Na^2CO^3 | 2/10 HCl | 2/10 Na^2CO^3 |
| 48,00 | 4,10 | 43,90 C. C. |
| 46,95 | 3,00 | 43,95 — |
| 46,00 | 2,15 | 43,85 — |
| 46,90 | 3,05 | 43,85 — |
| 46,00 | 2,10 | 43,90 — |

En moyenne 43,89 C. C.

Ce qui donne 0,4378 gr. CaCO^3 , au lieu de 0,4387 gr.

La méthode précédente ne peut pas être employée en présence de sels ammoniacaux, parce que dans les conditions indiquées la précipitation n'est pas quantitative.

Calcium.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE NORMAL = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE NORMAL CORRESPOND A |
|---|--|----------------------|---|--|
| 14. Calcium..... | Ca | 40,085 | 1,9955 gr. | 0,01995 gr. |
| 15. Oxyde de calcium (chaux)..... | CaO | 28,035 | 2,7935 | 0,027935 |
| 16. Carbonate de calcium..... | CaCO^3 | 40,88 | 4,988 | 0,04988 |
| 17. Chlorure de calcium. | CaCl^2 | 55,325 | 5,5325 | 0,05325 |
| 18. Chlorure de calcium cristallisé..... | CaCl^2 + $6\text{H}^2\text{O}$ | 109,205 | 10,9205 | 0,109205 |
| 19. Sulfate de calcium. | CaSO^4 | 67,865 | 6,7865 | 0,067865 |
| 20. Gypse..... | CaSO^4 + $2\text{H}^2\text{O}$ | 85,825 | 8,5825 | 0,085825 |
| 21. Azotate de calcium. | $\text{Ca}(\text{AzO}^3)^2$ | 81,845 | 8,1845 | 0,081845 |

L'avantage de l'emploi de l'acide chlorhydrique titré avec le carbonate de calcium pour le dosage de l'oxyde et du carbonate de calcium est évident.

Il suffisait ici de montrer l'égalité des résultats de différents dosages de la même quantité et leur exactitude dans le système, qui a été trouvé complète.

Pour doser l'*oxyde de calcium* ou l'*hydrate* et le *carbonate de calcium* l'un à côté de l'autre, on se sert de la phénacétoline comme indicateur. On ajoute d'abord une quantité d'acide suffisante pour produire le virement du jaune pâle au rouge foncé. Les centimètres cubes d'acide employés correspondent à l'oxyde de calcium. On verse maintenant plus d'acide pour décomposer le carbonate de calcium, jusqu'à ce que le virement au jaune d'or se produise.

Pour effectuer le dosage des deux substances à l'aide de la phénolphthaleïne comme indicateur, on chauffe le liquide à l'ébullition et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse. La quantité employée correspond à l'oxyde de calcium. Pour doser le carbonate, on verse un excès d'acide, on fait bouillir afin d'expulser l'acide carbonique et l'on titre l'excès avec l'alcali normal.

L'orange de méthyle est seul convenable pour le dosage du calcium en présence de l'*acide borique*. On dissout la substance dans un excès d'acide titré, et, après refroidissement, on titre à l'aide de l'orange de méthyle. Relativement au dosage alcalimétrique du *phosphate de calcium*, voy. Acide phosphorique, p. 149.

Carbonate de calcium dans les eaux naturelles.

Nous avons dit plus haut, à propos des indicateurs (p. 76), que la teinture de cochenille ¹ se prête bien au dosage des carbonates des métaux alcalino-terreux (en dissolution sous forme de bicarbonates); c'est la méthode la plus courte et la plus simple pour ce dosage. Il faut colorer la teinture en rouge jaune faible en y plongeant une baguette en verre mouillée avec de l'acide chlorhydrique dilué, parce que c'est cette nuance qui indiquera la fin de l'opération.

On mesure dans un ballon jaugé 100 ou 200, même 300 C. C. de l'eau à essayer, on la verse dans un vase à fond plat et l'on y ajoute environ 1 C. C. de cochenille, ce qui doit produire une belle couleur violette. On titre alors avec l'acide chlorhydrique normal décime jusqu'à ce qu'à la lumière transmise on ne reconnaisse plus trace de coloration violette et que cette teinte n'apparaisse plus de nouveau au bout de quelque temps. On saisit mieux la fin de l'opération en tenant le vase directement au jour ou devant le bleu du ciel, plutôt qu'en le plaçant sur la table au-dessus d'une plaque de porcelaine. La fin de l'opération se saisit avec une extrême netteté.

¹ L'orange de méthyle est également très convenable pour ces dosages.

Pour 100 C. C. d'eau de fontaine ordinaire, il fallut, dans trois essais, chaque fois juste 7 C. C. d'acide chlorhydrique décime, ce qui représente $7 \times 0,004988 = 0,0349$ gr. de carbonate de calcium, soit 0,349 gr. par litre.

100 C. C. d'eau de citerne exigèrent chaque fois 0,6 C. C. HCl décime = 0,00299 gr. de carbonate de calcium = 0,0299 gr. par litre.

On agita dans de l'eau du carbonate de calcium précipité et l'on fit passer un courant d'acide carbonique, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus d'absorption. La liqueur étant éclaircie, on en tira 50 C. C. avec la cochenille et l'acide chlorhydrique décime. Il en fallut 11,4 C. C., qui font 0,05536 gr. de carbonate de calcium ou 1,10733 gr. par litre. Pour contrôler, on fit évaporer 50 C. C. de la même eau dans une capsule en platine; le résidu pesait 0,058 gr., ce qui correspond à 1,16 gr. par litre. La différence tient à ce que la pesée, faite avec une grande capsule en platine, n'offre pas autant de garantie d'exactitude.

Il faut éviter dans ces dosages la présence de l'ammoniaque et des carbonates alcalins qui seraient mesurés en même temps. On se débarrasse de l'ammoniaque par une distillation; si le liquide condensé n'est pas alcalin, c'est qu'il n'y avait pas d'ammoniaque.

Quant au carbonate de potassium ou de sodium, il donne après la redissolution du résidu de l'évaporation une liqueur qui bleuit le papier rouge de tournesol. On ne peut pas appliquer ce procédé aux eaux minérales. Nous avons déjà dit aussi que l'alumine et le peroxyde de fer gênent la réaction de la cochenille.

Carbonate de magnésium en dissolution.

1 C. C. HCl décime = 0,00199 gr. MgO = 0,00419 gr. MgCO₃.

Le carbonate de magnésium en dissolution dans les eaux naturelles ou artificielles peut être dosé de la même manière que le carbonate de calcium. Il colore en violet vif la cochenille.

Du carbonate de magnésium fut agité pendant longtemps avec de l'eau distillée et de l'acide carbonique.

50 C. C. de la liqueur éclaircie par le repos exigèrent 23 C. C. d'acide chlorhydrique normal décime; ce volume multiplié par le poids équivalent de l'oxyde de magnésium pur (19,95) donne $23 \times 0,00199 = 0,04588$ gr. MgO.

50 C. C. du même liquide évaporés dans une petite capsule en platine et calcinés laissèrent 0,0455 gr. MgO, et 50 C. C. précipités par le phosphate de sodium et d'ammonium et l'ammoniaque donnèrent 0,126 gr. de pyrophosphate de magnésium = 0,0454 MgO. La concordance est par conséquent très bonne.

Malheureusement, la présence très fréquente du peroxyde de fer à côté du carbonate de magnésium rend la méthode un peu incertaine. Dans ce cas, la cochenille ne devient pas jaune, mais violette, et cette coloration persiste malgré un excès d'acide.

Baryum.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE NORMAL = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE NORMAL CORRESPOND A |
|-------------------------------|--|----------------------|---|--|
| 22. Baryum | Ba | 68,43 | 6,843 gr. | 0,06843 gr. |
| 23. Oxyde de baryum.. | BaO | 76,41 | 7,641 | 0,07641 |
| 24. Hydrate de baryum. | Ba(OH) ² | 85,39 | 8,539 | 0,08539 |
| 25. Baryte cristallisée.. | Ba(OH) ² + 8H ² O | 157,23 | 15,723 | 0,15723 |
| 26. Carbonate de baryum | BaCO ³ | 98,355 | 9,8355 | 0,098355 |
| 27. Chlorure de baryum. | BaCl ² | 103,8 | 10,38 | 0,1038 |
| 28. Azotate de baryum. | Ba(AzO ³) ² | 130,32 | 13,032 | 0,13032 |

L'oxyde de baryum ou l'eau de baryte sont titrés au rouge avec l'acide normal après addition de tournesol. On fait bouillir le carbonate de baryum avec un volume connu d'acide chlorhydrique normal jusqu'à dissolution complète et expulsion de l'acide carbonique, puis on ajoute de la teinture de tournesol et du sulfate de potassium (K²SO⁴) et l'on mesure l'excès d'acide avec l'alcali normal. L'addition de sulfate de potassium ou de sodium ne change en rien la neutralité, et les réactions se terminent entre des corps solubles. Le précipité de sulfate de baryum n'empêche pas de saisir le phénomène final. Les nombres sont exacts dans le système.

Pour le dosage de sels de baryum solubles à l'aide d'une solution titrée de carbonate de sodium et par mensuration de l'excès, d'après *Knöfler*, voy. p. 118.

Strontium.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE NORMAL CORRESPOND A |
|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|--|--|
| 29. Strontium | Sr | 43,65 | 4,365 gr. | 0,04365 gr. |
| 30. Oxyde de strontium. | SrO | 51,63 | 5,163 | 0,05163 |
| 31. Carbonate de strontium | SrCO ₃ | 73,575 | 7,3575 | 0,073575 |
| 32. Chlorure de strontium | SrCl ₂ | 79,02 | 7,902 | 0,07902 |
| 33. Azotate de strontium | Sr (AzO ₃) ₂ | 105,54 | 10,554 | 0,10554 |

On opère comme pour le calcium et le baryum.

Sucre de canne.

On avait voulu appliquer la solubilité de la chaux dans une dissolution de sucre et conclure la quantité de sucre de la quantité de chaux dissoute et titrée facilement avec un acide. Malheureusement la solubilité de la chaux dépend de la concentration du liquide sucré, si bien que pour une même quantité de sucre les résultats varient suivant qu'il y a plus ou moins d'eau.

Acide azotique.

La méthode que nous allons indiquer est bien alcalimétrique, puisque, ainsi que *Martin*¹ l'a proposé le premier, on dose l'acide azotique en mesurant la quantité équivalente d'ammoniaque en laquelle on le transforme. On savait déjà que l'acide azotique, mélangé avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique et du zinc, se change en ammoniaque. Si l'on introduit du zinc dans un mélange des deux acides, il ne se dégage pas de gaz, et l'acide azotique est transformé en ammoniaque. L'hydrogène naissant s'unit à l'oxygène de la combinaison azotée.

On sait que le zinc métallique avec l'acide azotique étendu donne du protoxyde d'azote, et, si l'on fait agir 1 mol. de protoxyde d'azote sur 8

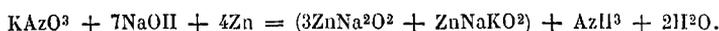
¹ *Comptes rendus*, XXXVII, 947.

atomes d'oxygène, il peut se former de l'eau et de l'ammoniaque : $Az^2O + 8H = 2AzH^3 + H^2O$.

A mesure que l'acide azotique agit peu à peu sur le zinc, il est transformé en ammoniaque équivalent pour équivalent. Quand la transformation est complète, alors seulement l'hydrogène se dégage. Il ne reste donc plus qu'à doser volumétriquement l'ammoniaque produite, ce qui ne peut pas se faire sans une distillation avec un liquide qui renferme du chlorure de zinc et de l'acide chlorhydrique, et c'est pour cela que la méthode n'est que peu employée. Cependant, si l'on voulait l'appliquer, ce qu'il y aurait de préférable serait de recueillir l'ammoniaque dans un excès d'acide normal et de mesurer le reste de l'acide avec un alcali. On se servirait de l'appareil et du procédé recommandés page 114. On ferait immédiatement dans le petit ballon la décomposition de l'azotate avec le zinc et l'acide sulfurique et l'on ajouterait l'alcali quand l'hydrogène commencerait à se dégager, puis on procéderait à la distillation d'après les indications données précédemment.

Cette méthode a subi bien des modifications, qui au fond ne lui ont pas fait gagner grand'chose.

Pour transformer l'acide azotique en ammoniaque, *Vernon-Harcourt*¹ met à profit cette observation de *Griffin*, que le zinc et le fer ensemble dans une solutine *alcaline* donnent un dégagement d'hydrogène (sur le fer) :



Il traite le liquide rendu alcalin par un mélange de grenaille de zinc et de limaille de fer, et il distille l'ammoniaque formée dans un appareil assez compliqué², en la recueillant dans un volume mesuré d'acide sulfurique titré, puis il détermine l'acide sulfurique en excès avec un alcali également titré. *Schulze*³ prend du zinc platiné, à la place du zinc et du fer. Ces deux chimistes ont apporté un perfectionnement réel en ce sens qu'ils ont construit un élément galvanique. On sait que dans un courant fermé il peut se produire un grand nombre de décompositions, qui, sans cela, n'auraient pas lieu. Ainsi le zinc amalgamé se dissout dans l'acide sulfurique étendu lorsqu'il communique avec un métal inactif à l'égard de l'oxygène, mais non lorsqu'il est seul. On peut aussi employer l'aluminium dans une solution alcaline. L'action est vive. On peut distiller l'ammoniaque et la titrer alcalimétriquement, ou bien, en prenant un poids connu d'aluminium, déduire la quantité d'ammoniaque du volume d'hydrogène que l'on recueille en moins de celui que ce poids d'aluminium aurait dû fournir seul.

Eder, qui a soumis à un examen approfondi les différentes méthodes

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, II, 14 et 400.

² Frésenius, *Analyse quantitative*, 5^e édit. française, p. 444.

³ *Chem. Centralbl.*, 1861, LIII.

proposées pour le dosage de l'acide azotique; préfère le mélange de zinc et de fer proposé par *Harcourt*. Comme ce dernier, il emploie environ 50 gr. de zinc avec 25 gr. de limaille de fer; il ajoute 50 C. C. de lessive de potasse à 1,15-1,25 de densité, puis la quantité pesée de l'azotate.

La décomposition est effectuée dans une cornue tubulée suffisamment grande, dont le col relevé communique avec un petit ballon et un appareil à absorption de *Péligot*. Le petit ballon est fermé avec un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, par l'un desquels il communique avec la cornue et dont l'autre est traversé par un tube deux fois recourbé à angle droit, dont la partie ascendante est munie d'une boule. Le ballon et la boule sont destinés à empêcher la lessive alcaline de passer dans l'acide titré.

Eder abandonne à lui-même pendant une heure le mélange de lessive de potasse, d'azotate, de fer, de zinc, et il commence alors la distillation, qu'il continue jusqu'à ce qu'il ait recueilli dans le ballon 5 à 10 C. C. de liquide. On fait alors passer un courant d'air à travers le liquide de la cornue en le maintenant en ébullition, et en même temps on chauffe le contenu du ballon afin d'expulser l'ammoniaque absorbée dans l'acide titré.

Rien n'empêche aussi de construire en quelque sorte un élément de pile dans une liqueur acide; l'action sera plus rapide, car on sait que le zinc se dissout beaucoup mieux dans les acides que dans les alcalis. On peut opérer dans un vase ouvert, puisque l'acide libre empêchera toute perte d'ammoniaque. On prendra un creuset ou une capsule en platine qu'on fermera avec un verre de montre. On y met la substance avec du zinc en grenaille et assez d'acide sulfurique ou chlorhydrique pour produire un dégagement régulier de gaz, on abandonne pendant quelques heures, puis on distille avec un alcali et l'on dose l'ammoniaque.

Ce qu'il y a de fâcheux dans ce procédé, c'est qu'on n'a aucun signe qui indique si la transformation de l'acide azotique en ammoniaque est achevée et complète; il reste alors toujours un certain doute. En outre, la complication des appareils fait que ce procédé s'introduira difficilement dans l'industrie.

Acide carbonique.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE NORMAL = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE NORMAL. CORRESPOND A |
|------------------------|-----------------|----------------------|---|---|
| 34. Carbone..... | C | 5,985 | 0,5985 gr. | 0,005985 gr. |
| 35. Acide carbonique.. | CO ² | 21,945 | 2,1945 | 0,021945 |

On ne dose pas l'acide carbonique directement, mais on titre alcalimétriquement le métal qui lui est combiné. Celui qui convient le mieux est le calcium ou le baryum, parce qu'ils forment un composé neutre insoluble (CaCO_3 , BaCO_3).

Tout revient donc à transformer l'acide carbonique en carbonate de calcium ou de baryum, ce qui est facile et se fait différemment suivant les circonstances. Si l'on a un carbonate alcalin, on le dissout dans l'eau et l'on y ajoute du chlorure de baryum ou de calcium. Si l'on a un bicarbonate ou un sesquicarbonate, on ajoute de l'ammoniaque. Comme celle-ci renferme toujours un peu d'acide carbonique, on fait chauffer légèrement le mélange d'ammoniaque et de chlorure de baryum ou de calcium, on laisse déposer ou bien on filtre dans un flacon, dont le bouchon est muni d'un tube à chaux sodée (voir fig. 85, page 97).

Si les alcalis sont monocarbonatés, le dosage alcalimétrique donne directement celui de l'acide carbonique, tout comme, dans la méthode de *Frésenius* et *Will*, la mesure de l'acide carbonique donne celle de l'alcali qui lui est uni.

Par la précipitation du carbonate alcalin avec le chlorure de baryum ou de calcium, toute l'alcalinité est transportée sur le baryum ou le calcium. Le liquide filtré, qui contient du chlorure de sodium et du chlorure de baryum, est nécessairement tout à fait neutre, ainsi qu'on s'en est assuré. Il ne changeait pas la couleur bleue de la teinture de tournesol; une goutte d'acide titré colorait le mélange en rouge clair. Le précipité ne peut contenir, comme corps insoluble, aucune autre combinaison alcaline du baryum ou du calcium que le carbonate de baryum ou de calcium, parce que l'oxyde de baryum et l'oxyde de calcium entrent en dissolution, s'il a été lavé jusqu'à disparition de la réaction alcaline du liquide filtré, et que toutes les autres combinaisons du baryum et du calcium sont neutres. La quantité du carbonate de baryum et du carbonate de calcium est par conséquent la mesure exacte de l'acide carbonique. Ces combinaisons ont été déjà employées dans le même but dans l'analyse ordinaire.

Si la substance à essayer contenait de l'alcali hydraté, il faudrait prendre de préférence le chlorure de baryum, parce que l'hydrate de calcium est très peu soluble.

Lorsqu'on se sert du tournesol, il est essentiel, après avoir décomposé le carbonate de baryum ou de calcium par l'acide chlorhydrique normal en excès, de bien chasser tout l'acide carbonique en chauffant et en renouvelant par aspiration ou insufflation l'atmosphère du ballon, parce que, si dans un vase dont l'air renferme de l'acide carbonique on a un liquide coloré déjà en bleu, il redevient violet quand on secoue. On serait donc sans cette précaution conduit à employer quelques gouttes d'alcali normal de trop.

Si l'on a à analyser un bicarbonate alcalin, on ajoute en excès une dissolution ammoniacale de chlorure de calcium, on chauffe, on filtre chaud et l'on couvre. Il faut essayer si le liquide qui passe à la filtration ne donne pas encore de précipité avec le chlorure de calcium. On lave le précipité à chaud et promptement, en empêchant autant que possible le renouvellement de l'air au moyen d'une lame de verre sur l'entonnoir, et on titre le précipité avec le filtre comme il a été dit déjà.

Voici, comme exemple, les résultats d'une analyse complète du bicarbonate de sodium.

On fit dissoudre 2 grammes de bicarbonate de sodium cristallisé dans 26 C. C. d'acide chlorhydrique normal, on chauffa pour chasser l'acide carbonique, après avoir ajouté de la teinture de tournesol. Il fallut 2,3 C. C. d'alcali normal pour amener la teinte violette = 23,7 C. C. d'acide normal. Avec un second essai, on eut 26,5 C. C. d'acide moins 2,8 C. C. d'alcali, par conséquent encore 23,7 C. C. d'acide. En multipliant par 0,08385 = un millième du poids équivalent du bicarbonate de sodium, on trouve 1,98724 gr. au lieu de 2 gr.

2 grammes du même sel furent dissous ensuite dans de l'eau ammoniacale et précipités avec du chlorure de calcium; on filtra chaud; le précipité bien lavé fut dissous avec le filtre dans 50 C. C. d'acide chlorhydrique normal, et, après avoir chassé l'acide carbonique en chauffant, il fallut 3,2 C. C. d'alcali normal pour faire virer au violet. Il y eut dès lors $50 - 3,2 = 46,8$ C. C. d'acide normal neutralisé. En multipliant par 0,021945 (millième du poids équivalent de l'acide carbonique), on trouve 1,02702 gr. d'acide carbonique dans les 2 grammes de bicarbonate, soit 51,35 p. 100.

La question de savoir si, dans ces expériences, on doit choisir le chlorure de baryum ou le chlorure de calcium, exige quelques explications. Le carbonate de baryum occupe un volume plus de six fois plus grand que le carbonate de calcium, et il obstrue les pores du filtre, ce qui rend la filtration très lente. Il faut finalement employer beaucoup plus d'eau, de sorte qu'on perd l'avantage de la moindre solubilité. Par suite de la longueur de la filtration, les sels de baryum sont exposés à absorber l'acide carbonique de l'air. Au contraire, le carbonate de calcium, précipité à l'ébullition, donne immédiatement naissance à des cristaux d'arragonite, il se dépose très facilement, et avec du beau papier à filtrer il peut être rapidement décanté et complètement lavé. Il est indispensable d'éliminer l'ammoniaque libre par le lavage, parce qu'elle est alcaline, mais il n'y a aucun inconvénient à ce qu'il reste des sels neutres dans le précipité humide. La propriété que possède le carbonate de calcium d'adhérer fortement aux parois du vase n'a ici que peu d'importance, parce que la dissolution a lieu dans le vase même, et toutes les particules se dissolvent d'elles-mêmes.

L'élimination de l'ammoniaque se reconnaît aux mêmes phénomènes, sur lesquels on se base pour la détermination ultérieure de l'alcalinité du carbonate de baryum ou de calcium, c'est-à-dire à l'action sur l'indicateur, et c'est pour cela que l'on peut cesser le lavage dès que la réaction alcaline de l'eau qui s'écoule a disparu. Mais l'eau de lavage conserve beaucoup plus longtemps la réaction du chlore, ce qui fait que dans l'analyse pondérale ordinaire le lavage offre une importance beaucoup plus grande.

Le carbonate de baryum, qui dans l'analyse pondérale est très avantageux à cause de son poids moléculaire élevé, n'offre aucun avantage sur le carbonate de calcium lorsqu'il s'agit d'un titrage. L'action de quantités équivalentes, qui seraient si différentes par leur poids, est absolument égale, et le petit volume nous est ici tout aussi avantageux que le poids moléculaire élevé pour le chimiste travaillant par la méthode pondérale.

Tout dosage de l'acide carbonique, sans qu'on ait besoin de le faire dégager, doit être préféré aux opérations dans lesquelles on le met d'abord en liberté pour ensuite le faire entrer dans une nouvelle combinaison dans un autre vase. Il y a là, en effet, des pertes faciles dont on ne peut jamais tenir compte et qui entachent le résultat d'erreurs. Toutefois, il y a des cas où l'on ne peut pas faire autrement : ainsi, par exemple, quand de petites quantités de composés carbonatés sont mélangées avec de grandes proportions de corps étrangers ou quand on suppose que vraisemblablement des substances alcalines ne sont que partiellement carbonatées.

Dans ces dernières analyses, il est nécessaire que tout l'appareil ferme hermétiquement, afin qu'aucune trace d'acide carbonique ne puisse se perdre, autrement le résultat serait trop faible, tandis que dans le dosage par la perte de poids les erreurs proviennent de la vapeur d'eau entraînée. Il faut donc, pour remplir ce but, que l'appareil soit le plus simple possible, qu'il soit formé par l'assemblage de fort peu de pièces pour diminuer les chances de fuites accidentelles, et que le gaz qui se dégage soit absorbé sous une pression aussi peu supérieure à la pression extérieure qu'on pourra, et même sous cette dernière, afin que l'absorption se fasse naturellement. C'est dans ce but que l'on a construit différents appareils qui remplissent ces conditions et donnent des résultats parfaitement exacts et tout à fait concordants.

La figure 90 représente un appareil de ce genre, dont on peut se servir avec avantage et au moyen duquel l'absorption de l'acide carbonique est complète sans aucune augmentation de pression. Le gaz se dégage du ballon *b* de droite, dans lequel on verse goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, et il passe par un tube de verre dans le plus grand ballon *a*, représenté à gauche. Celui-ci contient une dissolution de chlorure de calcium ammoniacale, et le tube *c* est rempli de fragments de verre pilé ou de grosses perles de verre humectés d'ammoniaque pure, exempte

d'acide carbonique. Ces fragments de verre absorbent l'acide carbonique qui n'a pas été retenu dans le ballon *a*.

Voici maintenant comme on dirige l'opération. On dispose le ballon *a* avec le tube *c*, on remplit le tube *d* d'acide chlorhydrique et on le fixe dans le bouchon. Ensuite, on met la substance pesée en *b* avec un peu d'eau et de teinture de tournesol et l'on adapte fortement le bouchon préalablement humecté. On fait alors couler peu à peu l'acide sur la substance, et enfin,

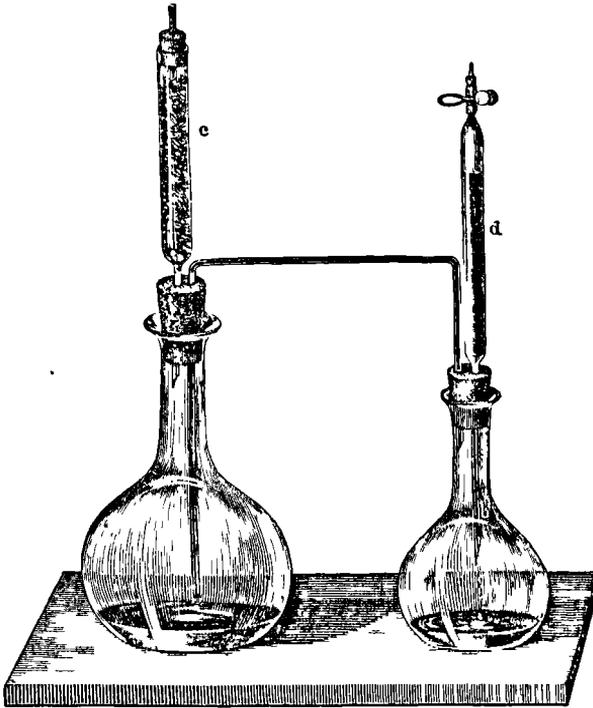


Fig. 90. — Appareil pour le dosage de l'acide carbonique.

en faisant bouillir doucement, on chasse de *b* en *a* tout l'acide carbonique. On enlève la pince de *d*, après avoir adapté sur *c* un aspirateur et sur *d* un tube à chaux sodée. On fait passer à travers l'appareil un léger courant d'air pendant une demi-heure, afin d'entraîner tout l'acide carbonique de *b* en *a*. En *a*, le tube ne plonge pas jusque dans l'ammoniaque, mais très près de sa surface. Il est bon de chauffer un peu le ballon *a*, afin de le remplir de vapeurs ammoniacales. Quand le dégagement d'acide carbonique est abondant, on voit dans *a* le carbonate d'ammonium, sous forme de légers nuages qui ne peuvent pas se perdre, puisqu'ils devraient traverser les fragments de verre imbibés d'eau ammoniacale.

Quand tout est refroidi, on détache le ballon *b*, on enlève le bouchon percé qui ferme le tube *c*, et avec de l'eau distillée bouillie on fait passer

dans le ballon tout ce qui adhère aux fragments de verre. On enlève alors tous les tubes de α , on lave l'extrémité du tube à dégagement avec de l'eau distillée et on le met de côté. On chauffe jusqu'à l'ébullition le contenu de α et on le laisse refroidir. On porte le précipité sur un filtre, on le lave et on le dose avec l'acide chlorhydrique titré et l'alcali normal.

Toutes ces opérations sont parfaitement exécutables et peuvent conduire à de bons résultats, et cependant il n'y a aucune raison pour les recommander particulièrement. On peut, avec une sûreté beaucoup grande, doser l'acide carbonique par la méthode pondérale à l'aide des appareils très simples qui seront décrits avec détails dans la seconde partie de cet ouvrage (Applications). Lorsque l'acide carbonique se trouve dans un liquide, on peut toujours, en ajoutant à ce dernier une solution de chlorure de calcium mélangée avec de l'ammoniaque, l'obtenir sous forme d'un précipité solide, qui, décomposé dans l'appareil, donne immédiatement la quantité de l'acide carbonique, tandis que dans les méthodes précédemment décrites le travail commence par là.

Nous parlerons dans la deuxième partie (Applications) du dosage de l'acide carbonique dans l'air libre, dans l'air expiré, dans les gaz de la combustion et les eaux minérales.

Zinc.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE LA SOLUTION DE CUIVRE AMMONIACALE CORRESPOND A |
|------------------------|----------|----------------------|---|--|
| 36. Zinc..... | Zn | 32,44 | 3,224 gr. | 0,03244 gr. |
| 37. Oxyde de zinc..... | ZnO | 40,42 | 4,042 | 0,04042 |

Le zinc et son oxyde ne peuvent pas être dosés exactement avec l'acide normal et la potasse; mais on y parvient avec l'oxyde de cuivre ammoniacal, ainsi que l'a indiqué *Kieffer*. Nous décrirons dans le chapitre de l'acidimétrie la composition et l'usage de ce réactif. Si l'on a de l'oxyde de zinc pur ou carbonaté, on le dissout dans un volume connu d'acide chlorhydrique normal, et on mesure l'excès de celui-ci avec le sulfate de cuivre ammoniacal. La fin de l'opération est indiquée par un léger trouble persistant qui se produit dans le liquide d'abord parfaitement transparent et que l'on a soin de placer sur un fond noir. Si l'oxyde de zinc est mêlé à

d'autres oxydes, il faut d'abord l'en séparer. Nous indiquerons les opérations à faire dans ce cas dans la partie pratique de l'ouvrage.

A cause de la concentration des liqueurs normales, il est bon de ne pas opérer sur de trop petites quantités de substance.

1 gramme d'oxyde de zinc pur récemment calciné fut dissous dans 30 C. C. d'acide chlorhydrique normal, et il fallut 5,3 C. C. du liquide normal cupro-ammoniacal pour produire dans la dissolution acide un léger trouble persistant. Il y eut donc $30 - 5,3 = 24,7$ C. C. d'acide normal neutralisés, qui multipliés par 0,04042 donnent 0,9984 gr. d'oxyde de zinc.

Il n'y a aucun avantage à doser ainsi l'oxyde de zinc libre, car s'il est pur autant le peser directement, et s'il n'est pas pur on ne peut pas appliquer la méthode.

Oxyde de magnésium (magnésie).

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PRENDRE POUR QUE 1 C. C. DE LIQUEUR CUPRO- AMMONIACALE = 1 POUR CENT | 1 C. C. DE SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL CORRESPOND A |
|------------------------------|---------|---------------------|--|---|
| 38. Oxyde de magnésium | MgO | 19,95 | 1,995 gr. | 0,01995 gr. |

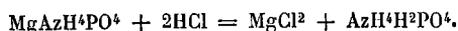
L'oxyde et le carbonate de magnésium peuvent être dosés avec l'acide chlorhydrique normal et le tournesol, surtout si l'on chauffe le liquide. Avec le carbonate de magnésium, le changement de couleur n'a pas lieu immédiatement, il faut attendre quelques secondes. Si à la fin on procède goutte à goutte en s'arrêtant de temps en temps, le titrage peut être fait avec un liquide.

0,5 gr. de carbonate de magnésium ont exigé 9,7 C. C. d'acide chlorhydrique normal = 0,1935 gr. MgO; 0,5 gr. du même sel laissèrent après calcination 0,195 gr. de magnésie pure; celle-ci, suspendue dans l'eau, donna lieu au changement de coloration d'une manière très nette et exigea 9,6 C. C. d'acide chlorhydrique normal = 0,1915 gr. MgO. La magnésie calcinée pure (*Magnesia usta*) peut être titrée très facilement et très sûrement.

Pour doser le magnésium en dissolution, *Stolba*¹ le sépare sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien et titre celui-ci avec l'acide chlorhy-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVI, 100.

drique normal. Si l'on suspend cette combinaison dans l'eau et si l'on ajoute de la teinture de cochenille, on observe la réaction alcaline, c'est-à-dire l'apparition de la coloration rouge violet. En ajoutant de l'acide chlorhydrique et agitant le liquide, il se forme :



Dès que cette transformation s'est produite, la dernière goutte d'acide chlorhydrique provoque le passage du rouge violet au rouge jaune. 1 C. C. d'acide chlorhydrique correspond à 0,01995 gr. d'oxyde de magnésium. Pour séparer le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on précipite, comme on sait, la solution, mélangée avec du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque, à l'aide du sel de phosphore, on laisse reposer pendant plusieurs heures; on filtre pour séparer le précipité et on lave avec de l'ammoniaque étendue. Comme cette dernière doit être absente au moment du titrage, on l'élimine du précipité complètement lavé au moyen de l'alcool, en ajoutant de ce dernier jusqu'à ce que le liquide filtré soit sans action sur la teinture de cochenille.

Le dosage du magnésium comme il vient d'être dit ne réussit que lorsque le précipité est encore humide. Il est, en effet, difficile de titrer des sels desséchés, parce que ceux-ci, suspendus dans l'eau, ne se divisent pas suffisamment, et, par suite, se décomposent ou se dissolvent lentement.

Comme la séparation du magnésium sous forme de phosphate double en présence de sels de calcium est assez difficile, *Precht*¹ recommande pour les usages techniques la précipitation sous forme d'hydrate à l'aide d'une solution titrée de potasse et la détermination de l'excès de celle-ci avec l'acide chlorhydrique normal.

Si l'on effectue la précipitation à chaud, l'hydrate de magnésium se sépare beaucoup plus rapidement qu'à froid. Lorsque tout le magnésium est séparé par la lessive de potasse, on remplit le ballon jaugé jusqu'à la marque avec de l'eau bouillie, on agite vivement et, après dépôt complet du précipité, on mesure à l'aide d'une pipette 50 C. C. du liquide clair.

Dans les dosages exacts, il faut tenir compte de la solubilité de l'hydrate de magnésium. *Precht* l'a déterminée en présence de la lessive de potasse et il a trouvé que 1 partie Mg (OH)² exige 62 000 parties d'eau. 50 C. C. de liquide contiendraient par conséquent en solution 0,8 milligr. MgO, correspondant à 0,08 p. 100.

La méthode suppose l'absence des sels ammoniacaux, ainsi que celle des métaux qui sont précipités sous forme d'hydrates par la lessive de

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 438.

potasse. Si la solution contient des sels de calcium, on précipite par l'oxalate neutre d'ammonium ou de potassium, sans cependant filtrer le précipité. Les liquides renfermant un acide libre sont d'abord neutralisés par la potasse.

*Stolba*¹ a indiqué récemment une méthode de dosage du magnésium basée sur la réaction du fluosilicure de magnésium. On dissout le sel dans l'eau bouillante, on y ajoute de la teinture de tournesol et on titre avec une lessive alcaline normale jusqu'à coloration rouge commençante. Il se produit alors la réaction suivante :



Comme le potassium et le sodium sont également précipités par l'acide hydrofluosilicique, la méthode n'est applicable que dans quelques cas isolés. Pour doser le magnésium en présence de l'acide borique, on procède comme il a été indiqué pour le calcium (p. 121).

Acide sulfurique combiné.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'ACIDE CHLORHYDRIQUE N. = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. D'ACIDE CHLORHYDRIQUE NORMAL CORRESPOND A |
|--|--|----------------------|---|---|
| 39. Sulfate de sodium.. | Na_2SO_4 | 70,91 | 7,091 gr. | 0,07091 gr. |
| 40. Sel de Glauber..... | Na_2SO_4 + $10\text{H}_2\text{O}$ | 160,71 | 16,071 | 0,16071 |
| 41. Sulfate de potas- sium..... | K_2SO_4 | 86,94 | 8,694 | 0,08694 |
| 42. Anhydride sulfuri- que (acide sulfurique anhydre)..... | SO_3 | 39,93 | 3,993 | 0,03993 |

a. Méthode directe par carbonate alcalin.

On suppose que l'acide sulfurique n'est combiné qu'avec le potassium ou le sodium. On dissout dans l'eau le sel pesé, on ajoute un excès de carbonate de baryum précipité et on fait passer un courant d'acide carbonique en agitant fréquemment le flacon, que l'on ferme ensuite. Il se dissout

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XX, 112.

alors un peu de carbonate de baryum, et immédiatement il se forme du sulfate de baryum et un carbonate alcalin. On abandonne à lui-même pendant quelques heures le flacon bouché, en l'agitant de temps en temps; au bout de ce temps, tout l'acide sulfurique est combiné au baryum. On chauffe à l'ébullition, on filtre, on lave et on dose le carbonate alcalin à l'aide de l'acide chlorhydrique normal et du tournesol. Pour préparer le carbonate de baryum, on précipite à chaud du chlorure de baryum par le carbonate d'ammonium, on laisse déposer dans un vase élevé et on décante, jusqu'à ce que le liquide ne trouble plus la solution d'argent. On conserve le précipité dans un flacon, sans le dessécher préalablement.

1 gramme de sulfate de potassium traité de cette manière a exigé 11,5 C. C. d'acide chlorhydrique normal, qui, multipliés par 0,08694, donnent 0,9998 gr. de sulfate de potassium.

De toutes les méthodes de dosage de l'acide sulfurique combiné, c'est la plus directe et la plus simple.

b. Méthode par reste par le carbonate de baryum.

Cette méthode a été imaginée par *Charles Mohr* ¹.

Si l'on précipite un sel de baryum soluble par le carbonate d'ammonium ou celui de sodium, le carbonate de baryum détermine la quantité de baryum ou d'acide carbonique. On dissout ce carbonate avec l'acide chlorhydrique normal, et la liqueur est ramenée à la teinte bleue du tournesol par la potasse caustique équivalente à l'acide. On déduit de là le nombre de C. C. d'acide chlorhydrique saturé, employé précédemment pour décomposer le carbonate de baryum. Mais si préalablement on enlève avec de l'acide sulfurique à la quantité connue de sel de baryum une portion inconnue de baryum, on peut, en précipitant à l'état de carbonate le baryum qui doit rester dans ce cas, et en le titrant, en déterminer exactement la proportion; et en retranchant celle-ci de la quantité totale que renfermait le sel de baryum employé, on saura ce qu'a précipité l'acide sulfurique et par conséquent on aura dosé celui-ci.

On pourrait croire que cette opération nécessite deux filtrations; mais l'expérience a prouvé qu'une seule suffit, et qu'après la précipitation par le sulfate on peut, dans le même liquide, précipiter le baryum en excès par le carbonate d'ammonium, parce que, à cause du faible excès de ce dernier, le sulfate de baryum n'est pas décomposé par l'alcali carbonaté.

Pour montrer l'exactitude de la méthode, on a effectué quelques expériences sur des quantités connues de sels purs, et les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

¹ *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 165.

c. Méthode directe par le carbonate de plomb.

On précipite l'acide sulfurique avec un sel de plomb à l'état de sulfate de plomb, et on lave avec de l'eau que l'on a saturée de sulfate de plomb en l'agitant avec ce sel. On fait tomber avec la fiole à jet le précipité bien lavé dans un ballon et l'on ajoute du carbonate d'ammonium et de l'ammoniaque. Le sulfate de plomb se change ainsi facilement en carbonate, que l'on jette sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau chaude dans laquelle il est pour ainsi dire insoluble.

On fait de nouveau tomber le précipité dans un ballon, on dissout à chaud dans un volume connu d'acide azotique normal (et non pas d'acide chlorhydrique), on filtre encore sur le même filtre, on lave, on chauffe presque à l'ébullition et on mesure l'excès d'acide azotique avec la solution normale de carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble persistant.

0,4355 gr. de sulfate de potassium, traités de cette façon, exigèrent pour neutraliser le carbonate de plomb correspondant 7 C. C. d'acide azotique normal moins 2 C. C. de carbonate de sodium normal, soit 5 C. C. d'acide azotique = 0,4347 gr. de sulfate de potassium. Avec 0,8711 gr. de sulfate de potassium on obtient 0,8607 gr.

d. Méthode directe par le carbonate de strontium.

On peut de la même façon doser directement l'acide sulfurique avec les sels de strontium. On sait que le sulfate de baryum est bien plus insoluble que celui du strontium, et le premier ne se transforme pas complètement en carbonate par digestion avec du carbonate de sodium, tandis que cela a lieu pour le sulfate de strontium, comme l'a démontré *H. Rose*¹. En outre, le sulfate de strontium n'est pas aussi sensible à l'action de l'acide azotique libre que le sulfate de plomb. On a fondé sur ces observations la méthode suivante.

Dans la liqueur acidulée on précipite l'acide sulfurique avec du chlorure de strontium, on ajoute un demi-volume d'alcool et l'on abandonne assez longtemps au repos. On jette sur un filtre, et on lave avec le moins possible d'eau chaude saturée de sulfate de strontium jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus troublé par le carbonate de sodium. On fait tomber, et cela est facile, le précipité dans un vase à fond plat, on fait digérer avec du carbonate de sodium, on rejette sur le même filtre et on lave avec de l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que le liquide qui passe n'agisse plus sur le papier de tournesol violacé. On remet le filtre avec le

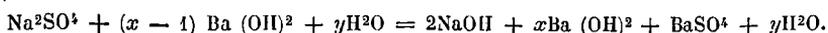
¹ *Poggendorff's Annalen*, CXV, 284.

précipité dans le vase à fond plat, où s'est faite la décomposition du sulfate de strontium, on ajoute du tournesol et un volume connu et en excès d'acide chlorhydrique normal, on laisse digérer, on chasse l'acide carbonique et l'on mesure l'excès d'acide avec la potasse normale. On reconnaît la complète décomposition du sulfate de strontium à ce que le liquide doit devenir tout à fait limpide après l'action de l'acide chlorhydrique normal. La décomposition complète du sulfate de strontium est du reste très facile, et le dosage de l'excès d'acide chlorhydrique est très net. On s'arrête quand la teinte pelure d'oignon passe au violet.

Pour essayer la méthode, on prit deux fois 100 C. C. d'une solution décime de sulfate de potassium, qui correspondent par conséquent à 0,8690 gr. de sulfate. Il fallut : 1° 9,9 C. C. ; 2° 9,95 C. C. d'acide chlorhydrique normal. Rigoureusement, on aurait dû trouver 10 C. C., puisqu'ils correspondent à 100 C. C. d'une solution décime; mais remarquons que la solubilité, très faible il est vrai, du sulfate de strontium entraîne une légère perte. L'expérience donne donc seulement 0,8650 gr. et 0,8607 gr. de sulfate de potassium, au lieu de 0,8690 gr. Ce résultat est assez bon, et il est suffisant quand on ne tient pas à une rigueur absolue.

Les deux dernières méthodes, de même que celle décrite en *a*, sont directes et non pas par reste. La méthode par reste est toujours dangereuse quand il s'agit de doser de petites quantités de sulfate. Si en opérant bien on n'a pas de précipité avec le sel de plomb ou celui de strontium, c'est qu'il n'y a pas d'acide sulfurique, tandis qu'avec une assez grande quantité de sels de baryum la simple différence entre les deux dosages sera calculée comme acide sulfurique.

*J. Grossmann*¹ emploie pour l'analyse du *sulfate de sodium* une méthode qui est fondée sur la décomposition de la solution neutre du sulfate par l'hydrate de baryum :



On dissout 3,545 gr. (= 1/2 équiv. Na_2SO_4) du sulfate de sodium dans l'eau, on mélange avec un excès d'hydrate de baryum (250 C. C. d'une solution saturée à froid); on verse le liquide avec le précipité dans un flacon à mélanges de 500 C. C., on remplit avec de l'eau bouillie jusqu'à la marque et on prend à l'aide d'une pipette 250 C. C. de la solution limpide. Pour décomposer l'excès d'hydrate de baryum, on fait passer, pendant dix minutes environ, dans le liquide un courant d'acide carbonique et on fait bouillir; après refroidissement, on verse la liqueur dans un ballon jaugé de 500 C. C. et étend jusqu'à la marque. Pour titrer l'hydrate ou le carbonate de sodium résultant de la décomposition, on

¹ *Chem. News*, XLI, 114. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XIII 824.

mesure 250 C. C. (= $1/4$ du volume primitif) du liquide clair ou filtré et on titre avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique normal. Le nombre des centimètres cubes d'acide employés pour 250 C. C., multiplié par 8, donne la teneur centésimale en sulfate de sodium.

Pour tenir compte du volume du précipité de sulfate et de carbonate de baryum, *Grossmann* retranche $0,4$ p. 100 du résultat obtenu.

Pour le dosage, l'acide sulfurique combiné de *Knöfler*¹ procède comme pour celui des métaux dans les terres alcalines (p. 118). On a besoin d'acide chlorhydrique $2/10$ normal, de carbonate de sodium $1/10$ normal, et d'une solution de chlorure de baryum de même force.

Dans la solution additionnée d'un mélange d'orange de méthyle et de phénolphtaléine (p. 82) on verse d'abord de l'acide chlorhydrique $2/10$ normal jusqu'à réaction acide (virement de l'orange de méthyle), on fait bouillir et on ajoute la solution de soude $2/10$ normale jusqu'à réaction nettement alcaline (virement de la phénolphtaléine). Pour précipiter l'acide sulfurique, on verse maintenant en agitant le liquide de la solution de chlorure de baryum normale. Lorsque tout l'acide s'est séparé sous forme de sulfate de baryum, la dernière goutte de chlorure de baryum agit sur le carbonate de sodium en produisant du carbonate de baryum et du chlorure de sodium, et la réaction alcaline disparaît. Maintenant on ajoute encore 1 C. C. environ de la solution de chlorure de baryum, on fait bouillir et l'on verse de nouveau de la solution de soude $2/10$ normale, jusqu'à réaction nettement alcaline (voy. Dosage du calcium, p. 118). Cela fait, on filtre le précipité sur un filtre à plis, on le lave une fois, et dans le liquide filtré on détermine l'excès de carbonate de sodium avec l'acide chlorhydrique $2/10$ normal.

Si des centimètres cubes de chlorure de baryum employés, plus ceux de l'acide chlorhydrique, on retranche les centimètres cubes de carbonate de sodium $2/10$ normal employés en totalité, et si l'on multiplie par 0,003993, on obtient, exprimés en anhydride (SO^3), l'acide sulfurique contenu dans la substance.

Le dosage de l'acide sulfurique d'après cette méthode ne donne de bons résultats que dans les conditions indiquées à propos du dosage des métaux des terres alcalines (voy. p. 118 et suiv.). Il est évident que la méthode est inapplicable en présence d'autres acides précipitables par le chlorure de baryum.

Pour doser l'acide sulfurique dans les sels insolubles, on désagrège par le carbonate de sodium, on épuise la masse fondue avec de l'eau et on titre la solution neutralisée avec le chlorure de baryum et le carbonate de sodium.

¹ *Liebig's Annalen*, CCXXX, 360.

ACIDIMÉTRIE

1. Méthode générale.

L'acidimétrie ou dosage des acides est l'opération inverse de l'alcalimétrie. On a la solution normale alcaline et on cherche son action sur les substances acides. On peut faire l'analyse en une seule opération ou en

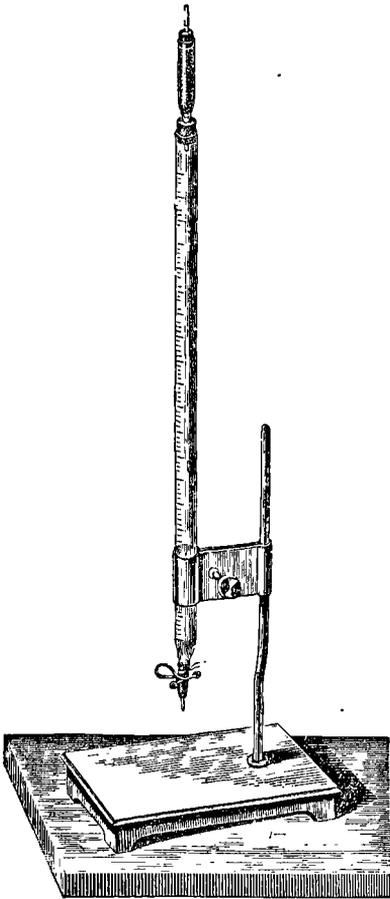


Fig. 91.

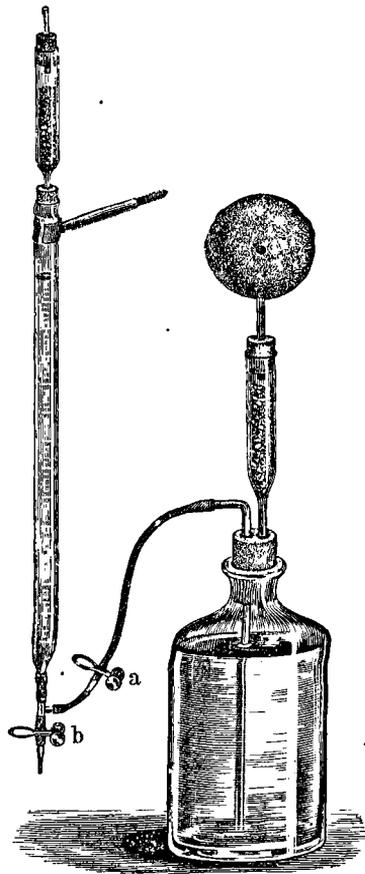


Fig. 92.

deux. Dans le premier cas, on prend une liqueur alcaline normale exempte d'acide carbonique ou la solution demi-normale d'ammoniaque (page 98) et l'on en verse jusqu'à ce que la couleur rouge du tournesol vire au bleu. Il est assez difficile d'arriver à un résultat pratique aussi net, parce que la moindre quantité d'acide carbonique, soit dans la liqueur normale, soit

dans la substance à analyser, fait que pendant quelque temps la liqueur conserve la teinte violette. Il faut donc dans ce cas s'arrêter à cette nuance, parce que lorsqu'elle se manifeste il y a déjà dans la liqueur du bicarbonate alcalin et de l'acide carbonique libre.

Il est donc indispensable d'empêcher la lessive normale alcaline d'absorber de l'acide carbonique. On y arrive dans la burette en fermant celle-ci avec un tube rempli de chaux sodée (ou de substances analogues) (fig. 91). Il n'y a plus que la petite quantité de liquide du tube d'écoulement qui peut se carbonater, mais avant chaque opération on aura soin de la laisser couler en ouvrant rapidement la pince. Pour préserver le liquide pendant qu'on remplit la burette, on fera usage de la disposition représentée dans la figure 92.

La potasse caustique ou l'ammoniaque est renfermée dans un flacon d'environ un à deux litres, fermé hermétiquement avec un bouchon percé de deux trous. Dans l'un passe un tube rempli du mélange de chaux vive et de sulfate de sodium ou de chaux sodée, surmonté d'un second tube muni d'une boule en caoutchouc, de 4 à 5 centimètres de diamètre et pourvue d'une ouverture latérale. Dans l'autre trou passe un tube plongeant jusqu'au fond du flacon et réuni au dehors avec la burette au moyen d'un tube en caoutchouc muni d'une pince α . On comprend le jeu de l'appareil. En pressant la boule en caoutchouc, dont on ferme le trou avec le pouce, le liquide monte dans la burette; les deux tubes à chaux sodée arrêtent l'acide carbonique de l'air qui pénètre dans le flacon et dans la burette. L'appareil est d'un maniement extrêmement commode. Si l'on ouvre α seule, tout le liquide retourne dans le flacon, et de l'air exempt d'acide carbonique rentre dans la burette. Une plus grande durée est, de cette façon, assurée à la burette, parce qu'elle peut facilement et sans peine être vidée dans le flacon après chaque analyse. On peut la suspendre à un support quelconque.

A la place de la lessive de potasse et de l'ammoniaque, je me sers exclusivement de l'eau de baryte, parce que la potasse attaque les burettes et les rend opaques, et que l'ammoniaque même étendue se volatilise et ne peut pas être employée avec des liquides chauds. L'eau de baryte est naturellement exempte d'acide carbonique. On étend avec un peu d'eau une solution d'hydrate de baryum cristallisé, saturée à froid, afin qu'il ne se dépose plus de petits cristaux, et on la verse dans l'appareil figure 92. La solution n'attaque pas du tout les tubes de verre. Sa force est $1/3$ ou $1/4$ normale. Je préfère déterminer son facteur avec l'acide oxalique et ensuite toujours ramener les centimètres cubes employés à la normale à l'aide de ce facteur, ce qui, au moyen des tables à calculer, est une opération très simple. Lorsque la boule en caoutchouc a un diamètre de 90 à 95^{mm}, on peut élever 2 ou 3 litres de liquide à 700 ou 800^{mm} au-dessus du

niveau inférieur. Le titre reste constant jusqu'à ce que toute la provision soit employée, si les tubes à chaux sont suffisamment gros et bien disposés.

Les acides minéraux forts, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, forment avec la potasse et la soude des sels complètement neutres. Ces combinaisons cristallines ne changent ni la teinture de tournesol, ni l'extrait de bois de Fernambouc, ni les autres matières colorantes sensibles. Beaucoup de sels neutres à acides organiques ont une réaction alcaline. L'acétate de sodium cristallisé colore facilement en violet l'extrait alcoolique jaune de bois de Fernambouc; il fait passer au bleu pur le tournesol violet. Les bicarbonates alcalins ramènent aussi au bleu le tournesol violet. Pour essayer l'action particulière d'un sel, il faut toujours opérer par comparaison. On colore avec du tournesol violet de l'eau distillée, privée d'acide carbonique par l'ébullition; on partage le liquide en deux parties dans deux verres semblables, et dans l'un on met le sel à essayer. C'est ainsi qu'on reconnaît que de très beau tartrate de sodium cristallisé a une réaction nettement alcaline, ainsi que le tartrate et le citrate de potassium. L'oxalate de potassium est tout à fait indifférent, si toutefois il ne renferme pas de petites quantités de carbonate de potassium.

Outre ces méthodes, qui ne sont que des procédés alcalimétriques, il y en a encore deux spéciales, l'une de *Kieffer*, l'autre de *Pettenkofer*.

2. Méthode de Kieffer.

*L. Kieffer*¹ a indiqué un nouveau principe d'acidimétrie. La saturation de l'acide ne se fait pas par une seule base, mais par une combinaison soluble de deux, dont l'une joue le rôle d'acide par rapport à l'autre; la première, insoluble dans l'eau, est dissoute à la faveur de l'autre. En présence d'un acide, chaque base s'y combine pour former un sel correspondant; mais quand tout l'acide est saturé, si l'on ajoute de nouveau du réactif, la plus forte base chasse la plus faible de sa combinaison avec l'acide, en même temps qu'elle rend libre aussi une quantité équivalente de cette base faible insoluble, et il en résulte un précipité qui indique la fin de l'opération.

Prenons un exemple particulier. Supposons que la liqueur titrée soit une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, ainsi que l'a fait *Kieffer*. On peut la considérer comme une solution de sulfate d'ammonium, qui ne joue ici aucun rôle, et d'oxyde de cuivre, base faible, insoluble, dissous à la faveur de l'ammoniaque. Si l'on verse ce liquide bleu d'azur dans un acide, par exemple dans de l'acide sulfurique, il se formera du sulfate

¹ *Liebig's Annalen*, XCIII, 386.

d'ammonium et du sulfate de cuivre, tous deux solubles dans l'eau, et la liqueur restera parfaitement limpide. Seulement la couleur bleu d'azur sera remplacée par la couleur bleu pâle du sel simple de cuivre; toutefois, ce changement de couleur n'a ici aucune importance. Lorsque la dernière trace d'acide sulfurique sera combinée aux deux bases, oxyde de cuivre et ammoniacque, tout restera encore dans le même état. Mais ajoutons maintenant une nouvelle goutte du réactif, l'ammoniacque du composé cupro-ammoniacal se porte sur l'acide sulfurique combiné dans la liqueur avec l'oxyde de cuivre, précipite ce dernier à l'état d'hydrate vert, en même temps qu'elle abandonne elle-même aussi à l'état d'hydrate l'oxyde qu'elle tenait en dissolution. Il va donc se former pour cette double raison un précipité net insoluble dans la liqueur neutre. C'est l'apparition de ce *trouble* dans la liqueur qui est l'indice propre de la fin de l'opération et non pas le changement de couleur.

Au lieu de la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal, on peut employer de même une solution d'oxyde de zinc dans la potasse, la soude ou l'ammoniacque, d'alumine dans la potasse ou la soude. Dans le premier cas, c'est de l'oxyde de zinc hydraté qui se précipite; dans le second, c'est de l'alumine. On peut se demander lequel de ces divers réactifs est le meilleur. Il résulte d'expériences faites par *Kieffer* qu'il n'y a pas de raisons pour remplacer le sulfate cupro-ammoniacal par une autre combinaison. La dissolution est facile à faire, se conserve bien et donne les phénomènes les plus nets. L'hydrate d'aluminium est trop gélatineux, trop transparent; la solution sodique d'oxyde de zinc laisse encore déposer de l'hydrate de zinc après filtration.

La préparation et la fixation du titre de la liqueur cupro-ammoniacale sont très faciles. On dissout le sulfate de cuivre dans une quantité suffisante d'eau tiède, et l'on y ajoute peu à peu de l'ammoniacque, juste ce qu'il en faut pour dissoudre le précipité vert clair. Il est important que toute l'ammoniacque soit saturée par l'oxyde de cuivre, afin que le précipité soit le plus abondant possible. D'après la composition du sel double cristallisé, l'ammoniacque semble ne pouvoir prendre qu'un atome d'oxyde de cuivre, et, pour être certain d'atteindre ce but, on fera bien de ne plus ajouter d'ammoniacque quand il ne restera plus que quelques flocons d'hydrate d'oxyde de cuivre non dissous. On filtre alors dans le flacon ou l'éprouvette à mélanges et on prend le titre avec l'acide chlorhydrique normal. On ne peut pas faire usage pour cela de l'acide oxalique normal, parce qu'il précipite immédiatement de l'oxalate de cuivre.

Lorsque la liqueur a le titre normal, on peut l'employer exactement comme la soude ou l'ammoniacque normale, seulement il n'y a pas de tournesol à ajouter, la formation d'un précipité permanent étant l'indice de la fin de l'opération.

Si l'on a une liqueur ancienne dont le titre est douteux, on en détermine le coefficient de correction avec l'acide chlorhydrique normal, ou avec un acide dont on a obtenu le coefficient de réduction avec le carbonate de sodium ou le carbonate de calcium.

Exemple : On a un acide chlorhydrique dont le coefficient de correction est 0,996. On a fait les trois essais suivants :

| | | | | |
|--------------------------------|---|---|---|---|
| 10 C. C. d'acide chlorhydrique | = | 11,3 C. C. de sulfate cupro-ammoniacal. | | |
| 20 | — | = 22,6 | — | — |
| 30 | — | = 33,8 | — | — |

Prenons le dernier résultat comme le plus exact, puisqu'il a été obtenu avec le plus de substance. Les 30 C. C. de l'acide employé représentent $30 \times 0,996 = 29,88$ C. C. d'acide chlorhydrique normal. Ainsi 33,8 C. C. de sulfate cupro-ammoniacal correspondant à 29,88 C. C. d'acide chlorhydrique normal, le facteur sera donné par l'égalité $33,8 \times x = 29,88$, d'où $x = \frac{29,88}{33,8} = 0,883$, et en multipliant les centimètres cubes de liqueur cupro-ammoniacale par 0,883 on les ramènera à une liqueur normale.

Si au lieu de sulfate de cuivre on prenait de l'azotate pour préparer la liqueur, le liquide acide à essayer pourrait renfermer du baryum, du strontium, du plomb, de l'argent, sans que cela nuise à l'opération.

Avec des acides purs, cette méthode n'offre aucun avantage sur le procédé ordinaire avec le tournesol. Mais elle est d'une application précieuse quand il s'agit de doser les acides libres en présence des sels métalliques neutres dont les solutions rougissent le tournesol. Elle est tout à fait commode pour doser les acides libres dans les liquides des piles voltaïques, dans la préparation industrielle des vitriols. Le sulfate cupro-ammoniacal est surtout bon à employer pour doser un acide libre en présence de tous les sels qui à l'état neutre donnent un précipité permanent par l'addition d'une goutte du réactif; si l'on essaye les sels sous ce rapport, on voit qu'on peut les partager en trois groupes :

1° Les sels neutres de tous les métaux qui ne sont pas précipités par l'ammoniaque ne donnent pas de précipité avec la liqueur cupro-ammoniacale; à cette catégorie appartiennent les sels de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, de strontium.

2° Les sels neutres des métaux qui sont précipités par l'ammoniaque donnent avec une goutte du réactif un précipité permanent. Ce sont les sels de magnésium, de zinc, de cuivre, de cobalt, de nickel, de fer, de manganèse. Ils peuvent être dosés acidimétriquement avec le sulfate de cuivre ammoniacal; il suffit de dissoudre un poids connu de la substance dans un volume connu d'acide chlorhydrique normal.

3° Les sels neutres d'aluminium, de chrome, de fer (sel de peroxyde), de manganèse (sel de peroxyde), ne sont d'abord pas troublés par le sel

cupro-ammoniacal ; plus tard, les hydrates seuls se précipitent, et après seulement il se forme un dépôt d'hydrate de cuivre. Ces métaux ne peuvent pas être dosés par ce procédé, pas même l'excès d'acide, parce que, à l'état neutre, ils ne donnent lieu à aucun trouble.

Toutefois, il ne faut pas oublier que, dans la méthode de *Kieffer*, le précipité de sel basique de cuivre, qui indique par sa formation la fin de l'opération, n'est pas tout à fait insoluble dans le sel ammoniacal produit ; il ne peut donc se former que lorsque ce sel ammoniacal sera saturé. Or, cette saturation dépend du degré de concentration, de la présence d'autres sels ammoniacaux, de la nature de ceux-ci, de telle sorte que ces circonstances enlèvent à la méthode la rigueur scientifique et ne la rendent guère applicable que dans certaines opérations purement techniques.

3. Méthode de Pettenkofer.

Cette méthode ne servait d'abord qu'à doser l'acide carbonique, mais on peut l'employer pour tous les acides. Le principe en est simple : on neutralise l'acide à doser avec un excès d'eau de baryte dont on connaît le volume et la force et on mesure l'excès non neutralisé avec un acide normal ou normal décime. Seulement on ne reconnaît pas la dernière saturation dans la liqueur même, mais en touchant avec une goutte de la liqueur un papier à filtre coloré en jaune avec de la teinture de curcuma. Cette réaction est si sensible que les résultats analytiques peuvent être mis au rang des plus exacts. L'inconvénient d'opérer à la touche est largement compensé par la netteté de la réaction finale, car toute incertitude, comme celle de l'action de l'acide carbonique sur le tournesol, n'existe pas ici. On ne peut pas se tromper d'une goutte d'une solution décime d'acide.

Il faut pour cette analyse : 1° de l'eau de baryte d'une force quelconque, presque saturée, ou au moins qui ne laisse pas déposer de cristaux ; 2° un acide titré normal ou normal décime, de l'acide oxalique ou chlorhydrique ; 3° du papier de curcuma bien préparé.

1° On prépare l'eau de baryte en dissolvant des cristaux d'hydrate de baryum ¹, on filtre et l'on conserve dans un flacon muni d'un tube à chaux sodée (fig. 92, page 139). On peut aussi la mettre dans l'appareil de la figure 93, et en ouvrant la pince inférieure on la fait monter facilement dans la pipette, dont on adapte la pointe inférieure dans le bout de caoutchouc. Il est indispensable qu'il ne pénètre pas dans la pipette d'air chargé

¹ On les prépare en calcinant au rouge un mélange d'azotate du baryum et du spath pesant (sulfate de baryum) concassé, afin d'empêcher le boursoufflement de la masse. On reprend par l'eau bouillante et l'on filtre. On peut aussi faire bouillir du chlorure de baryum avec de la soude caustique, laisser déposer et décantier avec un siphon.

d'acide carbonique, qui troublerait l'eau de baryte; afin d'éviter cet inconvénient, on munit la pipette d'un petit tube (fig. 94) contenant le mélange de sel de Glauber et de chaux ou de la chaux sodée granulée, avec un peu de coton en dessous et au-dessus de ces substances. L'eau de baryte ne doit pas contenir d'hydrate alcalin.

2° Comme *acide* on prendra de préférence une solution décime d'acide

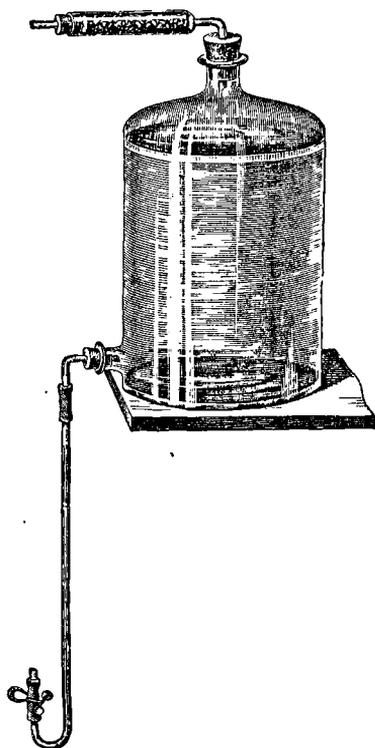


Fig. 93.



Fig. 94. — Pipette à eau de baryte.

oxalique, renfermant 6,285 gr. d'acide cristallisé dans un litre. Cette solution n'est pas tout à fait inaltérable à la lumière, surtout si l'eau contient des traces d'oxyde de fer. On fera donc bien d'envelopper le flacon avec du papier noir et de vider la burette après les opérations. Cet acide forme, il est vrai, un précipité avec l'eau de baryte, mais il se sépare promptement, et du reste ne gêne en rien la réaction finale. On peut toutefois prendre aussi l'acide chlorhydrique décime, qui se conserve bien et ne donne pas de précipité.

3° *Papier de curcuma*. La méthode à suivre pour préparer un papier sensible a déjà été décrite précédemment (p. 80). Le papier doit être bien blanc, poreux, pas trop épais et un peu fort, afin d'agir facilement par capillarité. Le papier, desséché dans l'obscurité, est coupé en bandelettes

de 50 à 100 millimètres, que l'on conserve dans une boîte en carton. La matière colorante se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge brun, et peut être fixée sur les étoffes à l'aide d'un acide.

L'opération acidimétrique se conduit de la façon suivante. On détermine d'abord la valeur de l'eau de baryte en C. C. de l'acide normal décime, en prenant 10 C. C. d'eau de baryte et y faisant couler l'acide normal décime avec une burette, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide prise avec une baguette en verre et déposée sur le papier de curcuma ne produise plus de petit cercle rouge brun. Tant que la baryte domine beaucoup, la place mouillée est tout entière rouge avec une couronne extérieure mouillée par l'eau. Si la proportion de baryte est faible, la place mouillée reste jaune au milieu, mais le contour en est fortement coloré en brun. Si l'on a dépassé le point, ce qu'on reconnaît à ce que le bord brun de la tache cesse de se produire, tandis que dans l'essai précédent il était encore fortement coloré, on répare la faute en ajoutant avec une petite pipette 1 C. C. d'eau de baryte, et on n'ajoute plus l'acide que goutte à goutte avec précaution.

Pour faire une analyse, on pèse la substance acide, on la dissout, on y ajoute de l'eau de baryte avec la pipette de 10 C. C. jusqu'à ce que, après une pipette *pleine* ajoutée, une goutte de la liqueur sur le papier de curcuma produise la tache rouge brun. On a soin de noter le nombre des pipettes, en faisant par exemple des traits avec de la craie sur la table. On revient ensuite à la neutralité avec l'acide normal. On transforme les pipettes de baryte d'après le titre en C. C. d'acide normal décime, on en retranche les C. C. de l'acide employé pour neutraliser l'excès de baryte, et la différence donne la valeur de l'acide essayé en C. C., qui, multipliés par $\frac{1}{1000}$ du poids équivalent de l'acide cherché, donnent la quantité en poids de ce dernier.

On peut aussi, plus simplement, mettre l'eau de baryte contenue dans l'appareil décrit précédemment (p. 139, fig. 92) en communication avec une burette divisée en $\frac{1}{5}$ de C. C. et de celle-ci la faire couler sur l'excès, jusqu'à ce que le liquide rougi par le tournesol passe au bleu. Les centimètres cubes, réduits en acide normal décime, puis multipliés par $\frac{1}{1000}$ du poids équivalent, donnent immédiatement le résultat. C'est le procédé le plus simple et le plus court. Il est avantageux de chauffer préalablement presque à l'ébullition le liquide acide et l'eau de dilution avec la teinture de tournesol bleue, afin d'expulser tout l'acide carbonique.

Acide chlorhydrique.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|--------------------------|---------|---------------------|---|---|
| 43. Acide chlorhydrique. | HCl | 36,37 | 3,637 gr. | 0,03637 gr. |

Pour obtenir immédiatement la proportion pour 100 d'acide chlorhydrique anhydre, on peut procéder de la manière suivante :

Puisque 1 équivalent = 36,37 gr. d'acide anhydre sature juste 1 litre de potasse normale, 3,637 gr. d'acide doivent en saturer exactement 100 C. C. Si donc on pèse 3,637 gr. d'un acide contenant de l'eau, les C. C. de potasse normale employés pour la saturation donneront immédiatement la proportion pour 100 d'acide chlorhydrique. Mais pour n'avoir pas à peser la dissolution d'acide chlorhydrique, lorsqu'une fois on connaît son poids spécifique, on peut la mesurer avec une pipette divisée en dixièmes de C. C. En divisant le poids en grammes par le poids spécifique, on aura le nombre de C. C. correspondant au poids en grammes. Nos 3,637 gr. d'acide chlorhydrique, dont le poids spécifique est 1,1239, occuperont un volume de $\frac{3,637}{1,1239} = 3,236$ C. C.

D'après cela, on verse à l'aide d'une pipette 3,25 C. C. du même acide dans de l'eau distillée, et, après y avoir ajouté de la teinture de tournesol, on ajoute de la soude normale jusqu'à l'apparition de la couleur bleue. Les centimètres cubes de potasse normale employés sont alors égaux à la teneur centésimale en acide chlorhydrique anhydre.

Acide azotique.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|---|--------------------------------|---------------------|---|--|
| 44. Anhydride azotique (acide azotique anhydre)..... | Az ² O ⁵ | 33,91 | 3,391 gr. | 0,03391 gr. |
| 45. Acide azotique..... | HAzO ³ | 62,89 | 6,289 | 0,06289 |

La force de l'acide azotique se détermine aussi très facilement et avec exactitude par les procédés alcalimétriques. Les phénomènes sont tout à fait normaux.

Acide sulfurique.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|---|--------------------------------|----------------------|---|--|
| 46. Anhydride sulfuri- que (acide sulfurique anhydre) | SO ³ | 39,93 | 3,993 gr. | 0,03993 gr. |
| 47. Acide sulfurique hy- draté..... | H ² SO ⁴ | 48,91 | 4,891 | 0.04891 |
| 48. Bisulfate de potas- sium | KHSO ⁴ | 135,85 | 13,585 | 0.13585 |
| 49. Bisulfate de sodium. | NaHSO ⁴ | 119,82 | 11,982 | 0,11982 |

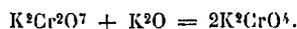
L'emploi fréquent de l'acide sulfurique pour les dosages alcalimétriques fait présumer avec raison que réciproquement cet acide doit pouvoir se doser au moyen des alcalis. Et, en effet, cela n'offre aucune difficulté, attendu que l'acide sulfurique colore en rouge la teinture de tournesol avec autant d'intensité que la soude le fait en bleu.

Bisulfates de potassium et de sodium.

| | | |
|-------------------------|---|----------------------------------|
| Bisulfate de potassium | = | 135,85. |
| 1 C. C. d'alcali normal | = | 0,13585 gr. KHSO ⁴ . |
| Bisulfate de sodium | = | 119,82. |
| 1 C. C. d'alcali normal | = | 0,11982 gr. NaHSO ⁴ . |

Bichromate de potassium.

*Richter*¹, qui, ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer page 95, a recommandé le bichromate de potassium pour la fixation du titre des alcalis caustiques, détermine la teneur de ce sel à l'aide d'une lessive de potasse normale. Il se produit la réaction suivante :



On dissout dans l'eau le sel à essayer; on ajoute une petite quantité de phénolphtaléine et ensuite la lessive de potasse jusqu'à production de la réaction finale. Le titre de la lessive de potasse doit être fixé avec l'acide

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 205.

sulfurique et celui de ce dernier avec le carbonate de sodium, en employant le phénolphtaléine.

Pour déterminer dans des mélanges de bichromate et de protochrome de potassium la teneur en ces deux sels, on procède d'abord comme il vient d'être dit et ensuite dans la solution titrée on détermine avec une solution titrée d'argent la quantité totale du monochromate de potassium (voy. Analyses par précipitation). Dans ce but, *Richter* mélange avec un excès de solution titrée d'argent, il filtre et détermine dans le liquide filtré l'azotate d'argent non décomposé à l'aide d'une solution de chlorure de sodium de richesse connue.

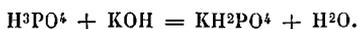
Acide phosphorique (acide arsénique) et phosphates.

Dans ces derniers temps différents chimistes¹ se sont occupés du dosage alcalimétrique de l'acide phosphorique et des phosphates. La méthode de *Stolba* a été déjà décrite à propos du dosage du magnésium (p. 134). Dans cette méthode, on suppose que l'acide phosphorique doit d'abord être séparé sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien et ce dernier est dosé alcalimétriquement. 1 C. C. d'acide chlorhydrique normal correspond à 0,04724 gr. P^2O^3 ou à 0,0326 gr. H^3PO^4 .

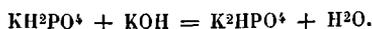
On peut aussi employer le même procédé pour le dosage alcalimétrique de l'acide arsénique, qui se comporte, comme on le sait, vis-à-vis de la solution de chlorure de magnésium de la même manière que l'acide phosphorique. 1 C. C. d'acide chlorhydrique normal correspond à 0,07653 gr. As^2O^5 ou à 0,047246 gr. H^3AsO^4 .

Les méthodes proposées par *R. Thomson* et par *J. Bongartz* seraient les plus convenables pour le dosage alcalimétrique de l'acide phosphorique libre et des phosphates. Le principe de la méthode de *Thomson* a déjà été indiqué à propos du dosage des phosphates alcalins (p. 108).

Si à une solution d'acide phosphorique libre, mélangée avec de l'orange de méthyle, on ajoute de la lessive de potasse jusqu'à ce que la coloration rouge ait viré au jaune pâle, il se forme de biorthophosphate de potassium :



Si maintenant on ajoute à cette solution de la lessive de potasse normale, on peut reconnaître à l'aide de la phénolphtaléine la transformation du biphosphate en phosphate :



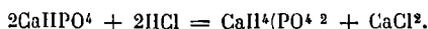
On ajoute donc de la lessive de potasse normale, jusqu'à ce que la coloration du liquide soit passée au rouge.

¹ R. Maly, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 417; F. Stolba, *ibid.*, XVI, 100; O. Schlicker, *Archiv der Pharm.*, XV, 325; A. Joly, *Comptes rendus*, XCIV, 529; R. Thomson, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 222; J. Bongartz, *Archiv der Pharm.*, XXII, 1.

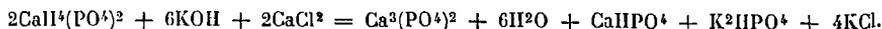
Il est alors facile de calculer, avec la quantité employée de lessive de potasse normale, la proportion de l'acide phosphorique. 2KOH (= 111,98) correspondent à P^2O^5 (= 141,72) ou 1 C. C. de la solution de potasse normale = 0,09448 gr. P^2O^5 ou 0,0652 gr. H^3PO^4 .

Bongartz, de son côté, a effectué, à l'aide de la lessive de potasse, le dosage des *phosphates de calcium, de magnésium, de fer et d'aluminium*. Il fait remarquer combien cette méthode est plus rapide que le dosage par le molybdène ou l'uranium (même en présence de plus de 1 p. 100 d'acide phosphorique combiné au fer et à l'aluminium). La méthode offre cet autre avantage, qui a bien son mérite, que la solution normale se conserve parfaitement, et en outre on n'est pas obligé de se tenir dans des limites rigoureuses pour le volume de la solution à titrer.

Si l'on dissout dans l'acide chlorhydrique du monophosphate de calcium (CaHPO^4 , phosphate dicalcique, *calcium phosphoricum officinal*), il se forme du biphosphate de calcium :



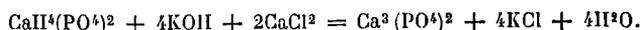
On mélange la solution avec de l'orange de méthyle et une quantité suffisante de chlorure de calcium, puis on neutralise l'acide chlorhydrique libre avec une lessive de potasse, jusqu'à ce que la couleur rouge passe au jaune. Si maintenant à la solution mélangée de phénolphtaléine on ajoute de la *lessive de potasse normale*, jusqu'à coloration rougeâtre faible de la phénolphtaléine, il s'est formé, outre de l'orthophosphate neutre de calcium [phosphate tricalcique, $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$], du monophosphate de calcium (phosphate dicalcique, CaHPO^4) et du monophosphate de potassium (K^2HPO^4) :



La teneur en acide phosphorique se déduit de la quantité de lessive de potasse normale employée : 3KOH (= 167,97) correspondent à P^2O^5 (= 141,72).

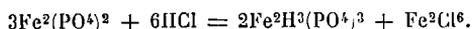
Si l'on veut répéter le titrage, il suffit d'ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique jusqu'à l'apparition de la coloration rouge par l'orange de méthyle, et le précipité se redissout.

En présence d'une *quantité de chlorure de calcium suffisante pour former de l'orthophosphate neutre de calcium*, ou même d'un excès de ce chlorure, le biphosphate de calcium se convertit, si l'on ajoute de la potasse, en orthophosphate neutre de calcium :

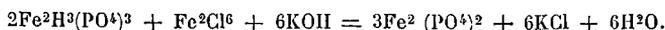


On opère comme précédemment. La quantité de lessive de potasse normale nécessaire pour produire la coloration rougeâtre de la phénolphtaléine est à l'acide phosphorique comme 4KOH (= 223,96) : P^2O^5 (= 141,72).

Si l'on mélange avec de l'ammoniaque une solution d'un sel de peroxyde de fer ou d'aluminium renfermant une quantité suffisante d'acide, il se produit, comme on le sait, un précipité de phosphate tribasique insoluble dans l'acide acétique. Si l'on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, il se forme :



Pour doser l'acide phosphorique, on mélange de nouveau avec de l'orange de méthyle et on neutralise l'acide chlorhydrique titré avec une lessive de potasse jusqu'à apparition de la coloration jaune, puis on ajoute de la phénolphthaléine et on détermine la quantité de lessive de potasse normale qui est nécessaire pour produire la transformation suivante :



La quantité de lessive de potasse normale nécessaire pour obtenir la coloration rouge est à l'acide phosphorique comme 2KOH (= 111,98) : P^2O^5 (= 141,72). Pour doser le phosphate d'aluminium, on procède de la même manière. S'il s'agit du dosage de l'acide phosphorique en présence du calcium, du magnésium, du fer, de l'aluminium et des alcalis (par exemple dans les engrais), on mélange la solution de 4 gr. environ de la substance avec de l'ammoniaque, puis on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide et on filtre pour isoler le précipité consistant en phosphates de fer et d'aluminium. On lave le précipité à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offre plus de réaction acide et l'on étend le liquide filtré à un volume déterminé.

A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le précipité dans un ballon de 250 C. C., on humecte le filtre avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, on le lave avec de l'eau et, en agitant ou en ajoutant, si c'est nécessaire, un peu d'acide chlorhydrique, on fait dissoudre le précipité en suspension dans le liquide. Pour doser l'acide phosphorique, on procède comme il a été indiqué plus haut.

Le liquide résultant de la filtration des phosphates de fer et d'aluminium, que l'on a étendu à un volume déterminé, renferme l'acide phosphorique combiné au calcium, au magnésium et aux alcalis. Pour doser cet acide phosphorique, on emploie une quantité de liquide correspondant à 2 gr. de substance, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et un excès de solution de chlorure de calcium 1 : 10 (*qui ne doit contenir ni fer ni aluminium*), on fait bouillir et on neutralise avec de l'ammoniaque, de façon cependant que le liquide conserve encore une réaction acide. La majeure partie de l'acide phosphorique est ainsi séparée sous forme de monophosphate de calcium (CaHPO_4). Pour précipiter complètement

l'acide phosphorique, on ajoute encore de l'ammoniaque jusqu'à réaction fortement alcaline. On filtre pour séparer le précipité, on lave celui-ci avec de l'eau contenant un peu de lessive de potasse, jusqu'à ce que le liquide filtré ne renferme plus de chlore ou seulement des traces. On perce le filtre, puis à l'aide de la fiole à jet on fait tomber le précipité dans un ballon de 500 C. C., on humecte avec un peu d'acide chlorhydrique étendu afin de dissoudre le reste de précipité adhérent au filtre et on lave avec de l'eau, jusqu'à ce que le volume du liquide filtré s'élève à 300-350 C. C. En agitant et y ajoutant au besoin quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on fait dissoudre le précipité. Pour doser l'acide phosphorique, on ajoute encore un excès de chlorure de calcium et l'on titre comme plus haut.

Il est nécessaire que la lessive de potasse employée soit complètement exempte d'aluminium et de carbonate de potassium ¹. Il est convenable que son titre soit fixé avec une solution de monophosphate ou d'orthophosphate neutre de calcium. Au contact de la potasse, la coloration rouge de l'orange de méthyle passe peu à peu au rouge pâle, puis finalement au jaune pâle pur. Au moment où apparaît cette dernière coloration, il se produit un précipité de phosphate de calcium.

Lorsqu'on titre la solution des phosphates de fer et d'aluminium, la formation du précipité a lieu avant la disparition de la coloration rouge de l'orange de méthyle.

Le dosage de l'acide phosphorique dans les engrais (par exemple dans le guano, les superphosphates, la poudre d'os) exige l'incinération préalable de la substance et la fusion du résidu avec du carbonate de sodium et du salpêtre. La masse fondue est dissoute dans l'acide azotique étendu, la silice séparée par évaporation et l'acide phosphorique dosé dans la solution azotique filtrée de résidu.

Acide sulfureux.

Lunge ² s'est occupé dans ces derniers temps du dosage volumétrique de cet acide et de ses sels. Il a constaté que la teinture de tournesol et la phénacétoline ne conviennent pas pour le titrage, mais on peut très bien se servir de l'orange de méthyle, de la phénolphtaléine et de l'acide rosolique; mais avec l'orange de méthyle le changement de coloration présente une netteté particulière. Si l'on mélange la solution de l'acide sul-

¹ Pour préparer une lessive de potasse pure, on dissout, d'après Bongartz, 100 gr. d'hydrate de baryum cristallisé pur dans l'eau bouillante, dans un ballon de deux litres, et on ajoute, en agitant, une solution de 30 gr. de sulfate de potassium, jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus la réaction du baryum. On remplit le ballon jusqu'à la marque avec de l'eau bouillie, on laisse le précipité se déposer et on filtre à l'abri de l'air. La lessive de potasse obtenue est à peu près 1/4 normale.

² Dingler's polyt. Journ., CCL, 530.

fureux avec de la phénolphtaléine ou de l'acide rosolique et si l'on titre avec la lessive de potasse normale, le changement de couleur se produit au moment où l'acide sulfureux est transformé en sulfite neutre de potassium, K^2SO^3 . Mais, si l'on prend l'orange de méthyle comme indicateur, la réaction finale se produit après la formation du sulfite acide, $KHSO^3$. Par conséquent, dans ce dernier cas, la moitié seulement de la lessive de potasse est employée, c'est-à-dire saturée.

Par conséquent, suivant que l'on emploie la phénolphtaléine ou l'acide rosolique d'une part ou l'orange de méthyle d'autre part, 1 C. C. de potasse normale correspond à $\frac{0,003195}{2}$ gr. d'acide sulfureux (SO^2) ou à 0,003195 gr. SO^3 .

Ainsi pour la saturation d'une solution d'acide sulfureux (qui théoriquement exigeait 2,46 C. C. de lessive de potasse) *Lunge* employa, avec l'acide rosolique et la phénolphtaléine, 2,3 et 2,4 C. C., et, avec l'orange de méthyle, 1,2 C. C. La première quantité correspond au sel K^2SO^3 , la seconde au sel $KHSO^3$.

Lunge obtint des résultats analogues en titrant le sulfite de sodium, Na^2SO^3 . Avec l'orange de méthyle on employa 4,85 C. C. d'acide; 4,90 C. C. d'acide normal furent nécessaires pour la formation de $NaHSO^3$. Pour le titrage des sulfites alcalins neutres on ne peut employer que l'orange de méthyle, parce que l'acide ne produit pas de changement de coloration avec la phénolphtaléine et l'acide rosolique.

Acide carbonique.

*Kersting*¹ a décrit un procédé de dosage direct de l'acide carbonique basé sur son action sur le tournesol. On peut opérer de deux manières, soit en ajoutant un alcali juste pour faire disparaître la teinte violette, soit en sursaturant avec un alcali et en ajoutant un acide normal jusqu'à réapparition de la teinte violette.

Dans le sens vulgaire du mot, le violet est une nuance formée par un mélange de bleu et de rouge. Dans la couleur de la violette le bleu domine, tandis que c'est le rouge dans la teinture de tournesol à demi rougie, et celle-ci rappelle plutôt la nuance du vin rouge.

D'après mes propres expériences, je crois pouvoir dire que cette méthode est non seulement incertaine, mais qu'elle conduit à des résultats faux.

Que l'on mette dans deux verres semblables une même quantité d'eau et de tournesol, puis un même volume d'eau chargée d'acide carbonique, les deux liquides prendront la même teinte violette. Si maintenant on

¹ *Liebig's Annalen*, XCIV, 112.

ajoute dans un des verres une quantité quelconque de bicarbonate de sodium, la couleur violette passe bien nettement au bleu et l'on peut ajouter de nouveau une quantité assez notable d'eau gazeuse avant de ramener la teinte violette.

Si l'on neutralise le carbonate de potassium ou de sodium avec un acide normal, il se fait une vive effervescence sans que la couleur bleue soit modifiée. Si l'on empêche l'effervescence en étendant la liqueur et en agitant fortement, la couleur violette ou rouge vineux n'apparaît, ainsi que *Gay-Lussac* l'avait déjà remarqué, que lorsqu'on a saturé les $\frac{11}{30}$ ou 55 p. 100 du carbonate alcalin; il y a donc déjà eu 5 p. 100 d'acide carbonique mis en liberté avant que l'effet se produise, tandis que dans l'eau distillée pure il suffit d'une très petite quantité d'acide carbonique pour amener la teinte rouge vineux. Il est donc évident que la présence des bicarbonates alcalins empêche l'action de l'acide carbonique sur la teinture de tournesol, et des quantités égales d'acide carbonique donneront des résultats différents, suivant qu'il y aura ou non en présence du bicarbonate de sodium.

Du reste, on observe quelque chose d'analogue avec les acides minéraux forts, et c'est le lieu de rappeler la remarque de *Gay-Lussac*, que la présence du sulfate de potassium diminue la sensibilité du tournesol. Dans presque toutes les opérations alcalimétriques, on peut constater que le changement de couleur est moins net à mesure que la quantité des sels formés augmente (voy. aussi p. 75). On n'a pas pu jusqu'à présent donner une explication satisfaisante de ce fait.

Ainsi le bicarbonate de sodium, qui n'a plus aucune affinité pour l'acide carbonique, gêne cependant l'action de ce dernier sur le tournesol. Or, comme dans la plupart des cas où l'on veut doser l'acide carbonique il y a le plus souvent en présence du bicarbonate de sodium, comme dans les eaux minérales naturelles ou artificielles, la méthode offre de l'incertitude, précisément dans les circonstances où elle serait le plus nécessaire.

Nous avons dit plus haut (page 127) comment on pouvait doser alcalimétriquement l'acide carbonique, d'après la quantité de carbonate de baryum ou de calcium qu'il précipite. Nous avons dans le procédé de *Pettenkofer* une méthode acidimétrique directe. On précipitera l'acide libre par l'eau de baryte, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide produise la tache sur le papier de curcuma, et d'après le titre de l'eau de baryte en acide normal décime on conclura la proportion d'acide carbonique. Toutefois, avec un acide aussi volatil, il faut faire en sorte de le neutraliser aussi promptement que possible, et alors il n'est pas facile de mener l'opération avec rigueur, car rien n'indique qu'on approche de la saturation; il vaut mieux opérer à la manière ordinaire, en mettant un excès de baryte et en neutralisant l'excès avec de l'acide normal décime. Mais

l'acide carbonique est rarement seul, le plus souvent il y a avec lui en solution des carbonates alcalins ou terreux. Il est donc bon d'examiner de près l'action de l'eau de baryte dans les divers cas qui peuvent se présenter.

1° Si l'acide carbonique est libre, la quantité d'eau de baryte employée correspond exactement à l'acide carbonique; 1 C. C. d'acide normal décime = 0,0021945 gr. CO².

2° Les carbonates neutres alcalins additionnés d'eau de baryte ne changent pas l'alcalinité de cette dernière. Il se précipite du carbonate de baryum et une quantité équivalente d'alcali, qui agit aussi énergiquement que la baryte, est mise en liberté. Il faut, bien entendu, mettre un excès d'eau de baryte.

3° Les bicarbonates alcalins sont décomposés par l'eau de baryte de telle façon que tout l'acide carbonique se précipite à l'état de carbonate de baryum. Pour 2 équivalents d'acide carbonique il n'y en a qu'un d'alcali mis en liberté. L'alcalinité de l'eau de baryte disparue ne correspond dans ce cas qu'au second équivalent d'acide carbonique.

4° Avec une dissolution de carbonates des métaux alcalino-terreux dans l'acide carbonique libre, celui-ci seul est mesuré par l'eau de baryte, tandis que l'acide carbonique appartenant à l'oxyde se précipite avec lui et n'est pas dosé par la baryte. On peut appliquer ici ce que nous dirons plus bas (7) à propos du carbonate de calcium.

5° Dans une solution de bicarbonates des métaux alcalins dans de l'acide carbonique libre, ce dernier et la seconde molécule d'acide formant les bicarbonates sont-seuls mesurés, mais non pas la quantité qui forme les carbonates simples.

6° Le chlorure de baryum enlève toute l'alcalinité des carbonates alcalins neutres, puisqu'il se forme du carbonate de baryum insoluble; mais les alcalis caustiques ne la perdent pas, puisqu'un équivalent de baryte est mis en liberté. Or, comme l'eau de baryte ne peut pas servir à mesurer les carbonates alcalins neutres, on pourra dans tous les cas s'en débarrasser par le chlorure de baryum, et il faudra le faire quand on ne voudra doser que l'acide carbonique libre. Il faut du reste qu'il n'y ait pas d'alcalis caustiques là où l'on veut doser l'acide carbonique libre.

7° Le carbonate de calcium dissous à la faveur de l'acide carbonique offre un phénomène assez curieux. Bien que la baryte lui enlève la seconde molécule d'acide carbonique, il ne se précipite cependant pas, mais reste encore en solution dans un état allotropique particulier, qu'on peut dire amorphe, et sous lequel il agit encore sur la couleur de curcuma. Ce n'est qu'après un long repos ou par suite de l'ébullition qu'il passe à l'état cristallin insoluble et n'a plus d'effet sur le curcuma. Il faudra donc, dans tous les cas où il y aura de la chaux, chauffer à l'ébullition et n'achever

l'opération qu'après refroidissement. Le carbonate de calcium pur bouilli dans l'eau n'a pas d'action sur le papier de curcuma humide.

Voici quelques expériences qui établissent les faits précédents.

10 C. C. d'eau de baryte, équivalents à 30,8 C. C. d'acide oxalique décime, furent additionnés de 10 C. C. de carbonate de sodium décime, et pour la neutralisation du liquide il fallut 30,85 C. C. d'acide oxalique décime; l'alcalinité ne fut donc pas altérée. 0,2 gr. de bicarbonate de sodium cristallisé, dissous dans l'eau froide, plus 10 C. C. d'eau de baryte (= 30,8 C. C. d'acide oxalique décime), furent additionnés de chlorure de baryum, et l'on trouva, pour neutraliser l'excès d'eau de baryte, 7,2 C. C. d'acide oxalique décime. L'acide carbonique avait donc précipité une quantité de baryte mesurée par $30,8 - 7,2 = 23,6$ C. C. d'acide oxalique décime. En multipliant par 0,008385 ($= \frac{1}{10000}$ d'atome de bicarbonate de sodium), on trouve 0,19788 gr. de sel au lieu de 0,2. Maintenant on reprit 0,2 gr. du même sel qu'on titra directement avec l'acide décime, il en fallut 23,8 C. C. La presque égalité des deux nombres 23,6 et 23,8 montre qu'il faut autant d'acide pour la seconde et pour la première molécule d'acide carbonique, par conséquent que le sel est un bicarbonate et que l'eau de baryte ne mesure que la moitié de l'acide carbonique.

En prenant 0,4 gr. de bicarbonate de sodium et 20 C. C. d'eau de baryte, avec du chlorure de baryum, il fallut 15,2 C. C. d'acide oxalique décime. La quantité de baryte précipitée est donc mesurée par $2 \times 30,8 - 15,2 = 46,4$ C. C. d'acide oxalique décime. D'autre part 0,4 gr. de sel titré directement exigèrent 47,5 C. C. d'acide oxalique décime. Nous avons donc :

| | |
|---|------------------------------------|
| Pour CO ₂ à demi combiné..... | 46,4 C. C. acide oxalique décime ; |
| Pour CO ₂ entièrement combiné... | 47,5 — — — |

donc encore un bicarbonate. Le premier nombre multiplié par 0,008385 donne 0,38906 gr. de bicarbonate, le second 0,39828 gr. au lieu de 0,4 gr.

De même, avec 0,4 gr. de bicarbonate de potassium, on trouva :

| | |
|---|------------------------------------|
| Pour CO ₂ à demi combiné..... | 39,8 C. C. acide oxalique décime ; |
| Pour CO ₂ entièrement combiné... | 39 — — — |

Ces résultats sont aussi bien d'accord que les précédents. Comme en général les carbonates alcalins neutres ne peuvent pas être dosés avec le papier de curcuma, il faut, dans tous les cas où il s'en trouve, ajouter un léger excès de chlorure de baryum, puis assez de pipettes pleines d'eau de baryte (1 ou 5 ou 10 C. C.) pour qu'après avoir fortement chauffé il se forme une tache brune sur le papier de curcuma; enfin, on neutralise l'excès avec l'acide décime.

Oxyde d'aluminium. Alumine.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PÉSER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|--|---|----------------------|--|--|
| 50. Oxyde d'aluminium (alumine) | Al_2O_3 | 16,993 | 1,6993 gr. | 0,016993 gr. |
| 51. Alun de potassium. | $Al_2(SO_4)_3$ + K_2SO_4 + $24H_2O$ | 157,74 | 15,774 | 0,15774 |

Différentes méthodes ont été proposées dans ces derniers temps pour le dosage volumétrique de l'alumine. Comme la valeur des divers aluns est proportionnelle à leur teneur en alumine, il est important que l'on puisse facilement déterminer la richesse relative des sels alumineux. Dans la première édition de cet ouvrage, *Mohr* avait indiqué un procédé au moyen de l'ammoniaque, reposant sur ce fait que l'acide sulfurique combiné à l'alumine agit sur le tournesol comme s'il était libre, puisque sous l'action de l'ammoniaque la couleur bleue du tournesol ne reparaît que quand la dernière trace d'alumine est précipitée, en sorte que le changement de couleur n'apparaît que lorsque la décomposition est complète, tandis que cela n'a pas lieu avec l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, etc. Mais le sulfate d'aluminium a l'inconvénient de donner un sulfate basique, qui peu à peu perd son acide sulfurique, de sorte que la couleur bleue, une fois produite, repasse au rouge; en outre, il peut contenir un excès d'acide libre. Toutes les difficultés sont écartées si, comme l'indiquent *E. Erlenmeyer* et *Lœvinstein*, on précipite complètement le sulfate d'aluminium par le chlorure de baryum. Il n'est pas nécessaire d'éliminer le sulfate de baryum, car, au lieu d'empêcher de saisir le changement de couleur, il le rend au contraire plus net. Ces mêmes chimistes ont aussi donné un moyen de reconnaître si la liqueur renferme plus d'acide sulfurique qu'elle n'en doit contenir en proportion de l'alumine qui s'y trouve. Ils traitent le liquide à essayer par du phosphate ammoniaco-magnésien récemment précipité. S'il n'y a pas d'acide en excès, la liqueur est neutre au papier réactif, parce qu'il se forme du phosphate d'alumine insoluble, du sulfate d'ammonium et de magnésium sans action sur le tournesol. L'acide combiné à l'aluminium est mis en liberté et peut être mesuré.

Pour doser, on opère de la façon suivante : L'alun pesé est dissous dans

l'eau, on chauffe, on ajoute un excès de chlorure de baryum, puis du tournesol, et on titre au bleu avec de la potasse normale exempte d'acide carbonique, ou avec de l'ammoniaque demi-normale. Le changement de couleur est très net et permanent, parce que le chlorure d'aluminium ne donne pas de précipité basique chloré. On emploie plus d'alcali normal que lors du dosage du sulfate d'aluminium, et il ne reste aucune incertitude sur la fin de la réaction.

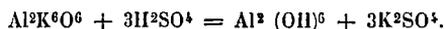
Les aluns renferment $\frac{1}{4}$ molécules d'acide sulfurique, dont une seule est saturée; les trois autres, unies à l'aluminium, sont dosées alcalimétriquement. Dès lors 1 C. C. de potasse normale correspond à $\frac{1}{6}$ de $\frac{1}{1000}$, équivalent d'alumine.

Il est bon de rapporter à l'alun de potassium tous les sels d'aluminium servant comme aluns. Le fabricant pourra alors prendre le titre de sa potasse normale avec de l'alun pur, dont 15,774 gr. correspondent à 100 C. C. de potasse normale.

*K. J. Berger*¹ a indiqué pour le dosage alcalimétrique de l'alumine une méthode qui repose sur le principe suivant. Si à une solution d'alun on ajoute de la potasse normale jusqu'à ce que l'hydrate d'aluminium, qui se précipite tout d'abord, se redissolve, la solution contient, outre le sulfate de potassium qui s'est formé et celui qui existait primitivement, de l'aluminate de potassium ($\text{Al}^2\text{K}^6\text{O}^6$) :



Si au liquide mélangé avec du tournesol on ajoute de l'acide sulfurique normal (on laisse couler jusqu'à ce que la liqueur commence à rougir, ce que l'on peut observer facilement malgré le précipité d'hydrate d'aluminium qui se forme), ce dernier neutralise d'abord l'excès de lessive de potasse et décompose ensuite l'aluminate formé :



L'acide sulfurique ne détermine par conséquent que le potassium combiné à l'aluminium. La différence entre les centimètres cubes d'acide sulfurique employés pour le titrage et ceux de lessive de potasse ajoutés primitivement représente, par conséquent, la quantité de lessive de potasse qui correspond à l'acide sulfurique nécessaire pour la neutralisation de l'alumine présente.

Si, d'un autre côté, à une solution d'alun mélangée avec une quantité déterminée, mais en excès, de potasse normale, on ajoute, en employant la tropéoline (voy. p. 84), de l'acide sulfurique normal jusqu'à ce que le

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 542.

changement de coloration se produise (l'hydrate d'aluminium séparé entre alors en solution), on emploie pour arriver à ce résultat exactement les centimètres cubes d'acide normal correspondant aux centimètres cubes de lessive de potasse employés primitivement. La différence entre les deux nombres correspond à l'alumine.

Pour essayer la méthode, on fit dissoudre dans l'eau 5,7214 gr. d'alun dans 250 C. C. d'eau, on mélangea 100 C. C. de la solution avec de la potasse jusqu'à redissolution du précipité produit et l'on étendit jusqu'à 250 C. C. 100 C. C. de cette dernière solution furent titrés avec le tournesol comme indicateur, et 100 autres C. C. avec la tropéoline. La différence des deux titrages donna 5,55 C. C. d'acide sulfurique normal = 0,09431 gr. Al^2O^3 , correspondant à 10,30 p. 100 Al^2O^3 dans l'alun. D'autres titrages donnèrent 10,48 et 10,60 p. 100 Al^2O^3 contre 10,51 p. 100 trouvés par l'analyse pondérale.

Pour titrer des solutions acides, on sursature une quantité déterminée de celles-ci avec la potasse, on étend à un volume déterminé, et on en titre une partie avec le tournesol et une autre partie avec la tropéoline. La différence des deux titrages représente la quantité d'acide sulfurique correspondant à l'alumine.

Si le liquide à titrer contient, outre l'aluminium, d'autres métaux donnant avec la potasse des combinaisons doubles solubles, comme par exemple le plomb, le zinc, l'étain, le chrome, ceux-ci doivent être préalablement éliminés.

Une autre méthode également applicable à l'alun est décrite dans le chapitre relatif aux analyses par précipitation.

Acide acétique.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|---|----------------------------------|----------------------|---|--|
| 52. Anhydride acétique. | $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^3$ | 50,88 | 5,088 gr. | 0,05088 gr. |
| 53. Acide acétique cristallisable | $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ | 59,86 | 5,986 | 0,05986 |

Pour les divers acides acétiques, la méthode volumétrique est plus utile encore que pour les autres acides, parce qu'ici le poids spécifique donne des indications de peu de valeur et tout à fait incertaines. Aussi, quand

les liquides renferment d'autres substances qui les rendent plus ou moins denses que l'eau, comme des matières extractives, de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'acétone, l'analyse par les liqueurs titrées est la seule certaine et en même temps la seule prompte. Je m'occuperai d'abord du vinaigre incolore.

Acetum concentratum officinal. — 5 C. C. pesaient 5,204 gr., donc le poids spécifique est 1,0408. Avec la balance aréométrique on trouva 1,042.

5 C. C. du même acide exigèrent :

| | |
|----------------|------------------------------|
| 1 ^o | 27 C. C. de potasse normale. |
| 2 ^o | 27,03 — |
| 3 ^o | 27 — |

Prenons le nombre 27 C. C.; l'équivalent de l'acide acétique anhydre C²H⁴O² étant 50,88, 27 fois 0,0588 = 1,37376 d'acide acétique anhydre = 26,39 p. 100.

Le poids spécifique de l'*acetum concentratum* étant presque toujours voisin de 1,04, on peut, pour les recherches pharmaco-chimiques, mesurer avec la pipette au lieu de peser. Comme d'après notre système 50,88 gr. d'acide acétique anhydre doivent saturer juste un litre de potasse normale, et par conséquent 5,088 gr. juste 100 C. C., il nous faudra mesurer le volume exact correspondant au poids 5,088 gr. Ce volume est $\frac{5,088}{1,04} = 4,892$ C. C. On peut donc sans grande erreur prendre avec la pipette 4,9 C. C. d'*acetum concentratum* et les titrer avec la potasse normale.

On prit 4,9 C. C. de l'acide précédent et on employa juste 26,4 C. C. de potasse normale. La proportion p. 100 est donc encore 26,4, à peu près comme on l'avait trouvée plus haut.

La pharmacopée allemande de 1872 exige pour l'*acetum concentratum* une teneur de 25,5 p. 100 en acide acétique anhydre ¹.

Je ferai remarquer que le changement de couleur n'est ni aussi prompt ni aussi facile à saisir avec les acides faibles qu'avec les acides forts, parce qu'avec ceux-ci la plus légère trace d'acide encore libre colore fortement en rouge le pigment du tournesol.

Pour l'acide acétique on va jusqu'au bleu parfait, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur alcaline dans le liquide déjà coloré ne forme plus une tache bleue.

D'après les recherches de Thomson, la phénolphtaléine est le meilleur indicateur pour le titrage de l'acide acétique. Les *vinaigres de couleur foncée* sont étendus avec de l'eau; le changement de couleur est encore très net à une forte dilution.

¹ La *Pharmacopœa germanica* (1882) exige que 1 gr. d'*acidum aceticum* sature 16 C. C. d'alcali normal et que 10 gr. d'*acidum aceticum dilutum* saturant 50 C. C. d'alcali normal.

Le vinaigre d'alcool incolore ou faiblement coloré peut aussi être titré directement avec la potasse normale. Le bon vinaigre ordinaire a un poids spécifique qui varie de 1,01 à 1,011. Si l'on en veut prendre avec la pipette 5,1 gr., il faudra en mesurer $\frac{5,088}{1,011} = 5,03$ C. C. En négligeant les $\frac{3}{100}$ C. C., on peut poser la règle pratique simple qu'en opérant sur 5 C. C. de vinaigre le nombre de centimètres cubes de potasse normale employés donne la richesse p. 100 en acide acétique anhydre. Si l'on prend 10 C. C. de vinaigre, il faudra naturellement prendre la moitié de la quantité de potasse neutralisée.

Un vinaigre bien clair, préparé par la méthode allemande, fut essayé par ce procédé :

| | |
|----|--|
| 1° | 10 C. C. = 11,8 de potasse normale = 5,9 pour 100. |
| 2° | 5 — = 5,9 — = 5,9 — |
| 3° | 5 — = 5,9 — = 5,9 — |

On peut doser l'acide acétique combiné en distillant avec de l'acide phosphorique et un bon réfrigérant, et en mesurant alcalimétriquement le liquide condensé. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique ne passent pas si l'on a soin de ne pas chauffer jusqu'à siccité. Il ne faut cependant pas qu'il y ait des acides trop forts ou trop volatils, comme l'acide tartrique ou l'acide sulfureux.

C. R. Weber¹ recommande de précipiter l'acide acétique sous forme d'acétate d'argent, de dissoudre dans l'acide azotique le précipité lavé à l'alcool et de doser l'argent par titrage avec une solution de sel marin. 1 C. C. NaCl = 0,005986 gr. d'acide acétique cristallisable. Les avantages de cette méthode sont évidents.

Acide tartrique.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|---------------------------------------|--|---------------------|---|--|
| 54. Acide tartrique cristallisé | C ⁴ H ⁶ O ⁶ | 74,82 | 7,482 gr. | 0,07482 gr. |

1,212 gr. d'acide tartrique cristallisé titré avec la baryte ont, après réduction au titre normal, exigé 16,146 C. C. de baryte normale, qui multipliés par 0,07482 donnent 1,20804 gr. d'acide tartrique.

La réaction est très sûre et très nette.

¹ Zeitschr. f. anal. Chem., XXIV, 614.

L'orange de méthyle et la phénacétoline ne peuvent pas être employés pour le titrage de l'acide tartrique. Outre le tournesol, l'acide rosolique et la phénolphthaléine sont également convenables comme indicateurs; c'est avec cette dernière que le changement de couleur est le plus net.

Tartre.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|------------------|------------------------------------|---------------------|---|--|
| 55. Tartre | $\text{KHC}^+\text{H}^+\text{O}^6$ | 187,67 | 18,767 gr. | 0,18767 gr. |

Il ne s'agit ici que du dosage des précipités de bitartrate de potassium des analyses dans lesquelles le tartre a été extrait pour servir de mesure pour la potasse ou l'acide tartrique. Si le tartre se trouve sur un filtre, il est difficile de bien le dessécher et par suite de peser exactement.

Dans une capsule en porcelaine on introduit avec le filtre le précipité obtenu dans le but qui vient d'être indiqué, on ajoute de la teinture de tournesol bleue et l'on chauffe; on place ensuite le liquide sous la burette à potasse normale ou à eau de baryte titrée et on laisse couler jusqu'à ce que le rouge passe au violet et ensuite au bleu. On chauffe de nouveau; on voit alors ordinairement réapparaître la couleur rouge, et on continue l'addition goutte à goutte, jusqu'à ce que, après chauffage à l'ébullition, le bleu persiste. Avec l'eau de baryte il se produit un précipité, mais qui n'empêche pas de reconnaître la réaction finale. On peut employer de la même manière pour la fixation du titre du tartre pur, que l'on prépare en traitant par une solution d'acide tartrique du tartrate de potassium et de sodium (sel de Seignette). On fait sécher le produit à l'air et on le conserve dans des flacons à l'émeri. Il sera question de l'analyse des différentes sortes de tartres dans la partie relative aux applications.

Bitartrate de sodium.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PRENDRE POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|--------------------------------|---|---------------------|---|--|
| 56. Bitartrate de sodium | $\text{NaHC}^+\text{H}^+\text{O}^6$ + H^2O . | 189,6 | 18,96 gr. | 0,1896 gr. |

4 grammes de bitartrate de sodium neutralisèrent 21 C. C. de potasse normale : $21 \times 0,1896 = 3,9816$ gr., au lieu de 4 gr.

Acide citrique.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|---|--|
| 57. Acide citrique cristallisé | $C^6H^8O^7$ + HO^2 | 69,833 | 6,9833 gr. | 0,069833 gr. |

L'acide citrique cristallisé du commerce a pour formule $C^6H^8O^7 + H^2O$ et pour poids équivalent 69,833.

2 grammes de cet acide saturèrent 28,8 C. C. de potasse, ce qui donne 2,01419 gr., au lieu des 2 gr.

2 grammes du même acide, colorés par la teinture du bois de campêche, exigèrent 29 C. C. = 2,002515 gr. au lieu de 2 gr.

Acide succinique.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|--|-------------|---------------------|---|--|
| 58. Acide succinique cristallisé | $C^4H^6O^4$ | 58,86 | 5,886 gr. | 0,05886 gr. |

2 grammes d'acide succinique cristallisé ont exigé (réduits au titre normal) 34 C. C., qui, multipliés par 0,05886, donnent 2,0012 gr.

Acide salicylique.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|---|-------------|---------------------|---|--|
| 59. Acide salicylique cristallisé | $C^7H^6O^3$ | 137,67 | 13,767 gr. | 0,13767 gr. |

1 gr. d'acide salicylique cristallisé a exigé (ramenés au titre normal) 7,25 C. C. d'eau de baryte; ceux-ci multipliés par 0,13767 donnent 0,9981 gr. d'acide salicylique cristallisé. Ou bien on cherche le poids équivalent de l'acide salicylique, si un gramme de ce dernier a saturé 7,25 C. C. d'alcali normal. Alors $7,25 \times x = 1$ gr., par conséquent $x = \frac{1}{7,25} = 0,138$. C'est avec des liqueurs normales la millième partie du poids équivalent, qui est par suite 138,0.

Acide oxalique et sel d'oseille.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------|---|--|
| 60. Acide oxalique anhydre | C^2O^3 | 35,91 | 3,591 gr. | 0,03591 gr. |
| 61. Acide oxalique cristallisé | $C^2H^2O^4$ + $2H^2O$ | 62,85 | 6,285 | 0,06285 |
| 62. Sel d'oseille | KHC^2O^4 + H^2O | 145,77 | 14,577 | 0,14577 |
| 63. Quadroxalate de potassium | KHC^2O^4 + $C^2H^2O^4$ | 217,59 | 21,759 | 0,21759 |

Il est inutile de montrer que l'acide oxalique libre peut se doser par la potasse normale, puisque celle-ci est titrée au moyen de celui-là.

Potassium combiné dosé à l'état de crème de tartre.

1 C. C. de potasse normale = 0,04701 gr. de potasse.

La méthode repose sur la séparation du potassium à l'état de bitartrate, que l'on dose par un alcali normal ou la baryte. Tout dépend du soin que l'on met à bien séparer le tartrate de potassium.

Lorsque la potasse est dans un composé neutre, il ne doit y avoir ni terres ni oxydes métalliques, ce qui du reste arrive généralement. S'il en est autrement, on précipite avec le carbonate de sodium, on fait bouillir, on filtre et on sature l'excès de carbonate de sodium avec l'acide chlorhydrique, en s'aidant du tournesol. D'ailleurs, un léger excès d'acide chlorhydrique ou de carbonate de sodium ne nuit pas.

On dissout le sel de potassium pesé dans une petite capsule en porcelaine avec de l'eau, on ajoute un léger excès de bitartrate de sodium et

on évapore à siccité au bain-marie; ou bien on broie les deux sels dans une capsule en porcelaine, on humecte avec un peu d'eau et on sèche au bain-marie.

Tous les sels neutres de potassium se dédoublent avec le bitartrate de sodium en crème de tartre et sel de sodium soluble. Il faut éviter la présence des acides minéraux qui dissolvent le bitartrate de potassium et celle des carbonates alcalins, qui, neutralisant une partie de l'acide du bitartrate de sodium, pourraient rendre insuffisante la quantité d'acide tartrique libre. Le bitartrate de sodium avec une molécule d'eau a pour poids équivalent 189,6, et, comme le sel de potassium neutre le plus pur renfermant le plus de potassium est le chlorure dont le poids atomique est 74,4, on voit qu'en général 3 parties de bitartrate de sodium suffiront pour 1 partie d'un sel de potassium quelconque. Avec le sulfate de potassium ou un sel de potassium renfermant de la soude, la proportion serait naturellement moindre.

Il faut maintenant enlever l'excès de sel de sodium, ce qui se fait par des lavages avec une dissolution saturée à froid de crème de tartre. Pour préparer cette solution, on agite dans un flacon à l'émeri de la crème de tartre pure et de l'eau distillée. Cette solution se moisit facilement, ce qui oblige à la filtrer avant de s'en servir. Mais on peut faire disparaître cet inconvénient en y ajoutant une petite quantité d'une solution alcoolique d'acide salicylique, qui permet de la conserver pendant longtemps sans altération. Les autres antiseptiques autrefois recommandés, essence de menthe poivrée, camphre, quinine et acide phénique, n'ont pas donné de bons résultats. En été, on conserve la solution à la cave, et on laisse dans les flacons un excès de bitartrate de potassium.

Tous les sels se dissolvent dans cette solution comme dans l'eau pure, sauf la crème de tartre, ce qui permet par conséquent d'éliminer les autres sels.

On laisse refroidir la masse saline après l'évaporation à siccité, on la broie en une bouillie dans la capsule avec la solution de bitartrate de potassium, on la jette sur un petit filtre et on lave avec la solution de crème de tartre, en couvrant l'entonnoir avec une lame de verre pour éviter l'évaporation.

Pour reconnaître que tout le sel de sodium est extrait, on fait l'essai suivant :

On prend 10 C. C. de la solution de crème de tartre, on y ajoute du tournesol, et on titre au bleu avec de la potasse normale; il en faut en général 6 à 8 gouttes. On opère de même sur 10 C. C. du liquide qui passe à la filtration.

S'il faut d'abord plus de 6 à 8 gouttes, soit 25 à 30, c'est un signe qu'il y a assez de bitartrate de sodium et même qu'il est en excès. Mais si au

début il ne faut que 8 à 10 gouttes de potasse, l'opération est douteuse. Pour corriger, on ajoute à tout le liquide filtré du bitartrate de sodium en poudre, on laisse reposer quelque temps en couvrant, et on jette de nouveau sur le filtre, de façon que le liquide qui passe exige plus de 8 à 10 gouttes de potasse normale pour virer au bleu. Le lavage est complet quand le liquide filtré est neutralisé par autant de potasse normale que le liquide servant au lavage.

On met le filtre avec la crème de tartre dans un vase en verre à fond plat, on ajoute du tournesol, on chauffe à l'ébullition, ce qui dissout le sel en grande partie. On verse la potasse normale jusqu'à coloration bleue persistante, et chaque C. C. correspond à $\frac{1}{1000}$ d'équivalent de potassium ou d'un sel de potassium.

1 gramme de chlorure de potassium traité de cette façon exigea 13,4 C. C. de potasse normale. Le poids équivalent du chlorure est 74,4, donc $13,4 \times 0,0744 = 0,99696$ gr., au lieu de 1 gr. Pour avoir la potasse correspondante, on aurait $13,4 \times 0,04701 = 0,62993$; le calcul donne 0,632 gr.

2 gr. de chlorure de potassium, transformés en crème de tartre, exigèrent 26,8 C. C. de soude normale. Ce qui donne 1,99392 gr., au lieu de 2 gr., et 1,2599 gr. de potasse, au lieu de 1,264 gr.

En opérant avec 2 gr. de sulfate de potassium, on en retrouva 2,0002 gr., et, en ajoutant à une égale quantité la moitié de sel marin, on arriva au même résultat.

Il vaut peut-être mieux employer de la soude normale que de la potasse, à cause des essais qu'il faut faire pendant le lavage.

Le filtre est, il est vrai, mouillé avec la solution de bitartrate de potassium, mais cela n'a pas d'influence sensible. Un filtre de 115 millimètres de diamètre, rempli de la solution saturée et couvert, fut traité une fois vide par la solution de potasse normale; une goutte fut suffisante pour amener la couleur bleue.

Le bitartrate de potassium présente, plus que d'autres sels, la propriété de rester longtemps dissous et de ne se déposer que très lentement dans des liquides, où cependant il ne devrait pas se dissoudre eu égard à la température. Le temps qu'il met à se séparer dans les tonneaux en est une preuve frappante. C'est pour cela que les méthodes de précipitation autres que celle que nous avons indiquée donnent des résultats trop faibles. Si l'on sature avec de la crème de tartre une dissolution saturée de bitartrate de sodium, on a un liquide qui avec un sel neutre de potassium donne aussitôt un abondant précipité de bitartrate de potassium. Mais comme, à cause du peu de solubilité du bitartrate de sodium, il faut prendre beaucoup d'eau, la crème de tartre ne se précipite pas de suite complètement, bien que les liqueurs en soient saturées; et, en titrant le précipité, on a toujours des résultats trop faibles.

On a proposé de mesurer le bitartrate de potassium par la hauteur du dépôt dans un tube de verre. Les résultats ainsi obtenus ne sont pas non plus constants; il faut encore ici employer le bitartrate de sodium en solution également saturée, et le dépôt ne se fait que très lentement.

Si la potasse est dans une combinaison alcaline, l'opération est encore beaucoup plus simple. Le titrage alcalimétrique ordinaire ne suffit pas ici; car, s'il y a du carbonate de sodium, on le dose également. Ainsi, dans les fabriques de salpêtre, on tient surtout à connaître la richesse en potasse des matériaux employés. Dans ce cas, on dissout l'essai pesé dans de l'eau, on sature exactement en s'aidant du tournesol avec de l'acide tartrique en poudre, que l'on prend avec précaution dans un tube de verre taré. La saturation opérée, on prend le poids de l'acide tartrique employé et on ajoute un poids égal dans le vase à expérience. De cette façon on transforme le potassium et le sodium en bitartrates. On évapore à siccité et on traite le résidu salin comme plus haut, pour y mesurer acidimétriquement la crème du tartre.

*Bolley*¹ a fait essayer cette méthode pour les matériaux salpêtrés et pense que les résultats seraient plus exacts si l'on ajoutait une plus grande quantité de bitartrate de sodium. Il le conclut de ce que la crème de tartre est plus facilement soluble dans l'eau et le nitrate de sodium que dans le bitartrate de sodium, et cela parce qu'une solution saturée de bitartrate de potassium donne un précipité de crème de tartre, si l'on y verse une solution saturée de bitartrate de sodium. Il regarde comme une difficulté d'enlever le bitartrate de sodium adhérent au précipité, mais il ne dit pas que, dans ma manière d'opérer, cela se fait facilement avec la solution de bitartrate de potassium saturée à froid. Il n'indique pas non plus comment on dose la potasse d'après le tartre, car, s'il fallait le calciner pour le transformer en chlorure et traiter ensuite par le chlorure de platine, il vaudrait mieux opérer ainsi directement sur le salpêtre à essayer.

Franck a donné une méthode un peu abrégée. Il dissout le sel de potassium à analyser, le plus souvent du chlorure de potassium, dans une quantité suffisante d'une solution saturée de bitartrate de potassium; il ajoute une dissolution de bitartrate de sodium faite dans une solution saturée de bitartrate de potassium, laisse refroidir en fermant le vase, pour permettre au bitartrate de potassium de se déposer, enlève le liquide par aspiration, et titre le tartre avec la potasse normale. Comme le bitartrate se dépose lentement, il faut attendre au moins vingt-quatre heures. *Franck* soutire le liquide avec une petite pompe. Il est plus commode de prendre un siphon en verre fermé avec un caoutchouc et une pince; en

¹ *Journ. f. pract. Chem.*, CIII, 495.

ouvrant celle-ci avec précaution, on peut éviter tout mouvement dans le liquide. On peut aussi rassembler le précipité sur un filtre et après l'écoulement du liquide dessécher avec une petite machine centrifuge (fig. 95). C'est le besoin de doser rapidement et avec une approximation suffisante la potasse dans l'industrie des sels de Stassfurt qui a conduit à ce procédé, dans lequel on évite l'évaporation à siccité et le lavage sur le filtre avec une solution de crème de tartre, proposés par moi. Dans la méthode abrégée, le tartre a aussi été lavé plusieurs fois avec une solution saturée de bitartrate de potassium, mais la séparation du liquide était toujours faite par aspiration et non par filtration.

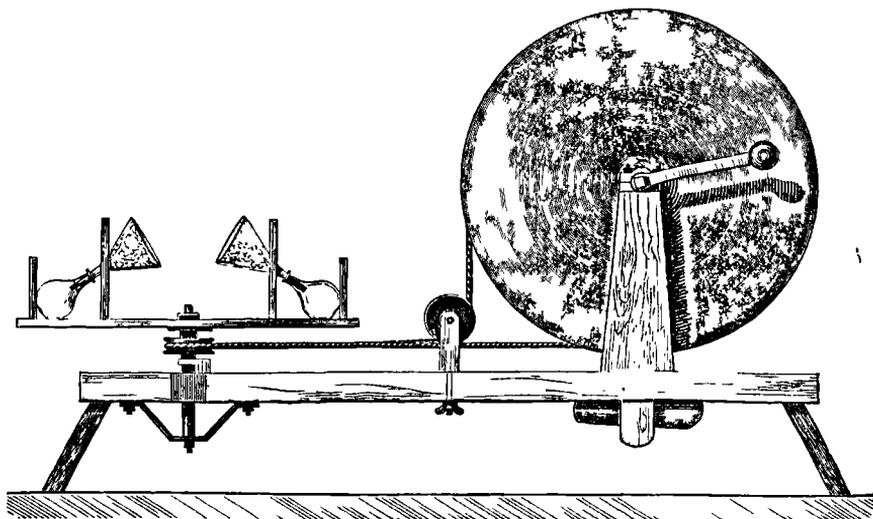


Fig. 95. — Machine centrifuge.

On peut encore réduire le chlorure de potassium en poudre, le peser, le secouer dans une quantité suffisante de la solution de bitartrate de sodium dans une solution saturée de bitartrate de potassium, laisser déposer une nuit, soutirer le liquide, laver plusieurs fois avec une solution saturée de crème de tartre, puis enfin titrer à chaud avec la potasse normale et le tournesol.

1,962 gr. de chlorure de potassium ainsi traités exigèrent 25,9 C. C. de potasse normale; ce qui donne $25,9 \times 0,0744$ ($\frac{1}{1000}$ d'équiv. KCl) = 1,92696 gr. de chlorure de potassium, au lieu de 1,962 gr.

2 grammes de sulfate de potassium pur réduits en poudre fine et agités fréquemment dans un flacon à l'émeri avec du bitartrate de sodium, puis lavés avec une solution de crème de tartre, exigèrent 23 C. C. de potasse normale = $23 \times 0,08694$ = 1,9996 gr. de sulfate de potassium, au lieu de 2 gr.

La quantité de la solution de bitartrate de sodium à ajouter peut se

calculer d'avance pour chaque sel de potassium, en titrant 10 C. C. de la solution de tartrate de sodium avec la potasse normale. Il faut en prendre un peu plus que ce qui correspondrait au bitartrate de potassium devant se former avec le sel de potassium, en supposant celui-ci tout à fait pur. Ainsi 2 gr. de chlorure de potassium exigeront au plus $\frac{2}{0,0714} = 26,908$ C. C. de potasse normale pour le tartre formé; il faudra donc prendre au moins une quantité de solution de bitartrate de sodium qui exigerait 26,8 à 27 C. C. de potasse normale pour être saturée.

Potasse et soude en combinaison dosées à l'état de fluosiliciures.

| | | |
|----------------------------|---|----------------------------|
| 1 C. C. de potasse normale | = | 0,019515 gr. de potassium. |
| 1 C. C. | — | = 0,023505 gr. de potasse. |

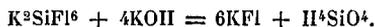
Le fluosiliciure de potassium et celui de sodium ont une réaction nettement acide, qui a suggéré à *Stolba*¹ l'idée de les doser volumétriquement. Ces fluorures doubles sont peu solubles, celui de potassium moins encore que celui de sodium. Mais ils sont complètement insolubles dans l'alcool, ce qui permet de les éliminer. On peut donc de cette façon précipiter la potasse et la soude dans les composés solubles, mais on ne peut pas les séparer l'une de l'autre sous cette forme.

On commence par préparer de l'acide hydrofluosilicique; à cet effet, on mélange intimement du spath fluor en poudre fine avec de la poudre de verre, on introduit le mélange dans un petit ballon de verre muni d'un tube de verre deux fois recourbé et on verse par-dessus de l'acide sulfurique concentré. Le sable est moins convenable que la poudre de verre, parce qu'il est cristallin et n'est attaqué que faiblement par l'acide fluorhydrique. La pierre à fusil ou le quartz pulvérisés, en les chauffant au rouge et les plongeant dans l'eau froide, sont aussi facilement attaqués. Mais la poudre de verre soulève toutes ces difficultés. Le tube de verre ne doit pas être trop étroit; il doit avoir un diamètre de 8 à 10^{mm}.

L'acide hydrofluosilicique a pour composition H²SiF⁶ et est soluble dans l'eau. En contact avec un sel de potassium, il échange 2 atomes d'hydrogène contre 2 atomes de potassium; par exemple :



et il se forme du fluosiliciure de potassium, qui à cause de sa moins grande solubilité se précipite. Avec la lessive de potasse, ce sel donne lieu à la réaction suivante :



¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, III, 293.

1 C. C. de potasse normale représente donc $\frac{0,03103}{2} = 0,015515$ gr. de potassium et $\frac{0,01701}{2} = 0,008505$ gr. de potasse, ou 0,0115 gr. de sodium et 0,01549 gr. de soude.

Voici la manière d'opérer : On dissout le sel de potassium pesé dans le moins d'eau possible, on ajoute assez d'acide hydrofluosilicique, on facilite la décomposition complète par la chaleur, on ajoute un volume égal d'alcool à 90°, on secoue fortement, on laisse déposer en couvrant le vase. Le précipité, tout d'abord à peine visible, se rassemble peu à peu au fond du vase en une masse cristalline transparente. On le recueille sur un bon filtre, on nettoie les parois du vase avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'alcool, et on lave le précipité avec ce même mélange jusqu'à ce que le liquide qui passe ne rougisse plus le tournesol. On met le filtre avec son contenu dans une capsule en porcelaine, on ajoute de la teinture de tournesol et avec la potasse normale on titre au bleu. Comme le fluosiliciure de potassium se dissout difficilement, il arrive souvent que la teinte bleue repasse bientôt au rouge, tant qu'il y a du sel non dissous au fond du vase, comme cela arrive avec le bitartrate de potassium. Il faut ajouter de la potasse jusqu'à ce que le virement soit permanent. La silice précipitée n'empêche pas de reconnaître bien nettement la fin de l'opération.

Stolba a fait un grand nombre de dosages de potassium dans des sels purs et a obtenu des résultats très satisfaisants. Il a opéré sur le chlorure double de platine et de potassium, le chlorure de potassium, le chlorate de potassium, le bichromate de potassium, la crème de tartre, le prussiate jaune, l'oxalate neutre, l'azotate, le sulfate de potassium. Les résultats sont tout à fait bons, mais pour un grand nombre de ces sels on peut suivre d'autres méthodes plus simples, lorsqu'on est sûr qu'il n'y a que de la potasse. Le grand inconvénient de cette méthode, c'est que, s'il y a de la soude, on la dose en même temps, parce que le fluosiliciure de sodium est aussi insoluble dans l'alcool. Cela n'a pas lieu avec le chlorure de platine ou le bitartrate de sodium, qui ne précipitent que la potasse. Or très fréquemment la potasse et la soude se trouvent ensemble, comme dans les analyses de salpêtre, de potasses, de basaltes, de feldspaths, de phonolithes, de zéolithes, de cendres, d'engrais potassiques et d'autres semblables, et c'est pour ces substances précisément qu'il serait avantageux d'avoir un procédé de dosage de la potasse facile et exact. Il ne faut pas songer à faire, comme l'a proposé *Stolba*, une analyse indirecte, parce que l'on ne sait pas s'il y a seulement de la potasse ou de la soude, ou parce que l'on ignore la somme de ces deux substances. S'il n'y a qu'un seul acide, soit du chlore ou de l'acide sulfurique, et si l'on est certain qu'il n'y a que de la potasse et de la soude, on peut aussi faire une analyse indirecte en dosant le chlore ou précipitant l'acide sulfurique. Si d'un autre

côté on veut précipiter la potasse seule par le chlorure de platine et dans la liqueur doser la soude avec l'acide hydrofluosilicique, l'utilité de la méthode se trouve bien réduite.

Mais l'analyse indirecte est de toutes les méthodes la plus mauvaise, parce qu'elle multiplie les erreurs.

On ne peut donc s'attendre à ce que cette méthode soit l'objet de nombreuses applications.

Acide borique.

Suivant *Marignac*, il ne doit y avoir que des bases alcalines, ce que l'on obtient facilement en fondant la substance avec du carbonate de sodium, qui décompose tous les borates. On neutralise l'excès de carbonate de sodium avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de magnésium et assez de sel ammoniac pour qu'il ne se forme pas de précipité ou pour que celui produit disparaisse bientôt quand on chauffe. On évapore à siccité en opérant, au moins vers la fin, dans une capsule en platine. Après dessiccation on chauffe au rouge sombre, on traite le résidu avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide ne trouble plus la solution d'argent. Le premier résidu renferme la plus grande partie de l'acide borique à l'état de borate de magnésium. On évapore de nouveau le liquide filtré additionné d'ammoniaque, on calcine et on lave un peu. Les deux résidus sont longtemps fortement calcinés au rouge dans un creuset ouvert pour décomposer le peu de chlorure de magnésium qui est retenu, et on prend le poids de la masse. Enfin, on dose la magnésie alcalimétriquement, puisque l'acide borique n'agit pas sur le tournesol comme l'acide normal. On dissout dans un volume connu d'acide chlorhydrique normal, et on ramène au bleu avec la potasse normale. On obtient ainsi le poids de la magnésie et par différence celui de l'acide borique. On pourrait aussi précipiter le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et le doser alcalimétriquement sous cette forme (voy. p. 132), mais ce serait plus long.

Nous avons déjà donné, p. 84, les indications nécessaires relativement à l'emploi de l'orange de méthyle comme indicateur en présence de l'acide borique. Une autre méthode due à *E. Smith* est décrite plus loin, à propos du caméléon.

Acidité de l'urine ¹.

La mesure alcalimétrique de la réaction acide naturelle de l'urine offre des difficultés particulières. Bien que l'acide urique ait par lui-même une

¹ Voy. *L. Gautier, Guide pratique pour l'analyse de l'urine*, p. 17, Paris, 1887.

réaction à peine acide, nous savons, d'après les recherches de *Liebig*, qu'il met en liberté une partie de l'acide phosphorique, qui donne lieu alors à une réaction nettement acide.

L'urine d'un homme en bonne santé rougit très distinctement le papier de tournesol et aussi la teinture de tournesol. Toutefois, en ajoutant à l'urine de la teinture de tournesol et y faisant couler goutte à goutte de la potasse normale, on ne peut pas reconnaître avec exactitude le changement de teinte, ce qui tient surtout à la couleur naturelle de l'urine. Il s'y développe une nuance sombre au milieu de laquelle les nouvelles gouttes d'alcali qu'on laisse tomber forment comme des taches plus fortement colorées, et, si l'on continue à verser la potasse jusqu'à ce que toute la masse ait pris cette teinte plus foncée, la neutralité est de beaucoup dépassée et le papier de tournesol rougi imprégné de ce liquide est fortement coloré en bleu. La même chose a lieu avec la teinture de bois de Fernambouc et de Campêche. L'eau de baryte ne peut pas non plus être employée, parce que l'ammoniaque séparée donne sur le papier de curcuma une large tache brune, mais non l'anneau caractéristique, qui n'est produit que par la baryte libre. Ainsi, dans le liquide même, on ne peut pas reconnaître assez rigoureusement quand a lieu la neutralité, de sorte qu'avant la fin de l'opération on a déjà un liquide alcalin. Toutes les fois que les liquides à essayer sont colorés, il faut se servir de papier de tournesol. On le prépare avec du papier blanc à écrire dont la pâte n'a pas été blanchie au chlore et dont on recouvre une face au pinceau avec un extrait aqueux de tournesol (1 pour 6 d'eau). Le liquide le pénètre facilement, et on voit l'effet produit seulement sur la face supérieure colorée. Le papier non collé est bien moins bon; quand on l'humecte simplement avec de l'eau, il prend déjà une autre nuance. Quand le papier a été blanchi au chlore, il devient rougeâtre après dessiccation.

Le papier rouge se prépare en étendant au pinceau un acide très faible sur le papier bleu. Il est très commode de ne passer le pinceau trempé dans l'acide que sur des bandes parallèles de la feuille bleue, de manière à réserver autant de raies bleues un peu larges qu'on en a fait de rouges avec le pinceau. Puis avec des ciseaux on coupe des rubans qui, sur toute la longueur, sont moitié rouges et moitié bleus. De cette manière, on voit immédiatement quelle est la réaction d'un liquide quelconque.

C'est avec une pareille bande de papier de tournesol que l'on fait l'essai de l'acide libre que renferme l'urine. On mesure 50 ou 100 C. C. d'urine, que l'on verse dans un large gobelet de verre, et l'on y plonge une petite plume d'oiseau, aussi bien pour agiter le liquide que pour faire des traits sur le papier. On commence par faire, avec la plume frottée contre le bord du verre, un trait sur le double papier, afin de voir la réaction naturelle de l'urine. La partie bleue devient aussitôt rouge et la partie rouge ne

change pas. On fait tomber 4 ou 5 gouttes de potasse caustique, on remue et avec la plume on fait un nouveau trait sur le papier. En continuant ainsi par 4 ou 5 gouttes, on remarque que la coloration rouge devient de plus en plus faible et finit enfin par disparaître complètement. Il faut examiner la couleur immédiatement après avoir fait le trait, parce que ceux qui déjà restent bleus redeviennent rouges quand ils sont secs, ce qui tient aux sels ammoniacaux contenus dans l'urine. Sitôt donc que le trait fait par la plume est bleu et conserve cette teinte quelques secondes, on cesse de verser la potasse et on lit le volume employé. On connaît alors en équivalents de potasse la quantité d'acide, mais non pas sa nature. Cela est suffisant pour les recherches pathologiques, dans lesquelles la réaction acide de l'urine est un symptôme important. On peut suivre ainsi l'augmentation ou la diminution de l'acidité des urines par suite du traitement médical ordonné au malade.

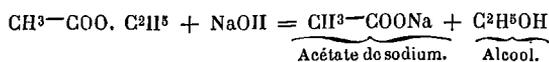
Quand la bande de papier est sèche, tous les traits sur la partie bleue sont nettement rouges, et les derniers sur le papier rouge sont bleus, de sorte que le liquide analysé semble donner à la fois les deux réactions.

Éther acétique.

(En général éthers composés.)

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE POTASSE NORMALE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE POTASSE NORMALE CORRESPOND A |
|-------------------------|--|---------------------|---|--|
| 64. Éther acétique..... | C ⁴ H ⁸ O ² | 87,8 | 8,78 gr. | 0,0878 gr. |

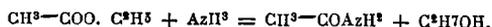
Les alcools donnent avec les acides, en perdant de l'eau, des combinaisons que l'on nomme éthers composés, dans lesquels un résidu d'hydrocarbure est uni par de l'oxygène avec un résidu d'acide ¹. Comme les résidus d'hydrocarbure remplacent l'hydrogène des acides, les éthers composés ne présentent pas de propriétés acides, ils sont par conséquent neutres. Si l'on chauffe les éthers composés avec des alcalis, ils se dédoublent en alcool et en un sel de l'acide, par exemple ² :



¹ Par exemple, éther éthylacétique :



² L'ammoniaque fournit des amides acides et de l'alcool, par exemple :



Mohr avait déjà indiqué dans la première édition de ce livre une méthode de dosage de l'éther acétique basée sur cette réaction. Comme la décomposition a lieu avec tous les éthers composés, le dosage peut être effectué d'après le même principe.

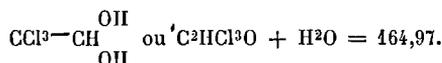
Le réactif le plus convenable pour la décomposition de l'éther est l'eau de baryte titrée et réduite au titre normal ou normal décime. La décomposition n'a jamais lieu instantanément, elle se fait peu à peu et exige un long temps. La dilution et la chaleur la favorisent, et, à cause de la volatilité d'un grand nombre d'éthers et de l'acide carbonique de l'atmosphère, elle doit être effectuée dans des vases bien fermés, dans des flacons à l'émeri.

En général, on peut compter que, pour chaque gramme d'éther, 12 C. C. d'alcali normal ou d'eau de baryte seront suffisants pour qu'il reste encore, la décomposition achevée, un excès d'eau de baryte, que l'on mesure ensuite d'après la méthode de *Pettenkofer* avec l'acide oxalique normal décime.

Il faut tout d'abord s'assurer de la fermeture hermétique du vase employé, parce que sous l'influence de la chaleur il se produit une tension à l'intérieur du vase, et, si la fermeture est défectueuse, il en résulte une perte. On pèse exactement l'éther en le faisant couler avec une pipette dans le flacon taré, on ajoute la quantité d'eau de baryte nécessaire, on bouche immédiatement, et on assure la solidité du bouchon à l'aide d'un dispositif convenable, par exemple à l'aide de celui qui sera ultérieurement décrit à propos de l'iodométrie. On abandonne le mélange à lui-même pendant longtemps, puis on place le flacon dans de l'eau et on laisse refroidir.

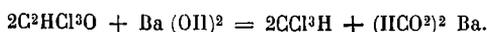
Lorsqu'on ouvre ce dernier, on ne doit plus percevoir l'odeur de l'éther et le liquide doit produire sur le papier de curcuma des taches brunes, c'est-à-dire qu'il doit encore renfermer un excès de baryte. On a alors la certitude que l'éther est décomposé, et une quantité d'eau de baryte équivalente à ce dernier a été saturée. On place maintenant le liquide sous la burette à acide oxalique normal décime et on titre la baryte libre en s'aidant du papier de curcuma. Voici un exemple de l'opération tout entière :

3 C. C. d'éther acétique pesaient 2,667 gr., ce qui donne le poids spécifique $\frac{2,667}{3} = 0,889$. On y ajouta 90 C. C. d'eau de baryte avec le facteur de correction 0,345, qui par conséquent représentaient 31,05 C. C. de solution normale. Au bout de deux heures le flacon fut ouvert; toute odeur avait disparu et la réaction de la baryte existait encore. On employa pour la saturation de la baryte 71,4 C. C. d'acide oxalique décime = 7,14 C. C. d'acide normal. Par conséquent, $31,05 - 7,14 = 23,91$ C. C. de baryte normale avaient été saturés. Ce qui fait $23,91 \times 0,0878 = 2,09929$ gr. d'éther acétique pur dans les 2,667 gr. de l'éther essayé, soit 78,71 p. 100.

Hydrate de chloral.

1 C. C. d'alcali normal = 0,16497 gr. d'hydrate de chloral.

L'hydrate de chloral est encore plus facilement décomposé par la baryte que l'éther acétique, et, pendant qu'il se forme de l'acide formique ou du formiate de baryum et du chloroforme neutre, une partie équivalente de l'alcalinité de l'eau de baryte disparaît. La décomposition a lieu d'après la formule suivante :



On introduit dans un flacon l'hydrate de chloral pesé, on le dissout dans l'eau, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, pour voir s'il contient de l'acide libre, qu'on neutralise avec quelques gouttes de baryte ; on fait ensuite couler de l'eau de baryte avec une burette : 7 à 8 C. C. de baryte normale pour chaque gramme d'hydrate de chloral. Comme 164,97 gr. = 1000 C. C. de baryte normale, $\frac{1000}{164,97} = 6$ et une fraction convient pour 1 gr., de sorte que 7 gr. suffisent. La réaction doit avoir lieu à froid, parce qu'à chaud une partie du chloroforme pourrait aussi être décomposée par l'excès de baryte.

2 gr. d'hydrate de chloral dissous dans l'eau renfermaient un peu d'acide, qui fut neutralisé par une goutte d'eau de baryte. On ajouta 40 C. C. d'une eau de baryte avec le facteur 0,345, représentant par conséquent 13,80 C. C. de solution normale ; le vase fut bouché, et après avoir agité fréquemment on prit le titre, au bout d'une heure. On employa 16,2 C. C. d'acide normal décime = 1,62 C. C. d'acide normal, par conséquent 13,80 — 1,62 = 12,18 C. C. de baryte normale avaient été saturés ; ces C. C. multipliés par 0,16497 donnent 2,00933 gr. d'hydrate de chloral. J'ai presque toujours obtenu un léger excès, provenant peut-être d'un commencement de décomposition du chloroforme.

Dosage des acides dans les liquides colorés.

(Vinaigre, acide pyroligneux, vin blanc, vin rouge, moût, etc.)

On ne peut pas reconnaître facilement les changements de couleur de la cochenille ou du tournesol dans les liquides colorés. Ceux-ci renferment aussi souvent des matières dont la couleur se modifie par le fait même de la neutralisation des acides. J'ai cherché la méthode qui pourrait le plus généralement s'appliquer à ce cas, et j'ai trouvé que le meilleur procédé était celui de *Pettenkofer* avec l'eau de baryte et le papier de curcuma.

L'opération analytique est très simple.

On prend avec une pipette 10 C. C. du liquide à analyser, on ajoute quelques gouttes de tournesol, puis on y verse assez de pipettes de 5 C. C. d'eau de baryte pour que le tournesol soit nettement bleu. On laisse toujours écouler entièrement la dernière pipette.

On place ensuite le liquide sous la burette à acide oxalique normal décime et on titre jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de tache brune sur le papier de curcuma. On transforme les pipettes d'eau de baryte employées en acide oxalique décime et on en retranche ce qu'il a fallu de ce dernier pour saturer l'excès de baryte; la différence mesure la valeur de l'acide qu'on voulait doser.

Voici quelques exemples :

5 C. C. eau de baryte = 19,1 C. C. acide oxalique normal décime.

a. *Vin blanc*. 10 C. C. mélangés avec du tournesol furent rendus alcalins avec une seule pipette de 5 C. C. d'eau de baryte. Il fallut en outre 10,7 C. C. d'acide oxalique décime pour ramener la neutralité avec le curcuma. 5 C. C. eau de baryte = 19,1 C. C. acide décime; en en retranchant 10,7, il reste 8,4 C. C. d'acide décime pour mesurer l'acidité produite par l'acide tartrique. Le poids équivalent de l'acide tartrique cristallisé est 74,82, donc 1 C. C. d'acide décime = 0,007482 gr. d'acide tartrique, par conséquent 8,4 C. C. = $0,007482 \times 8,4 = 0,06284$ gr. d'acide tartrique dans 10 C. C. de vin ou 6,28 gr. par litre.

b. *Vin rouge*. Pour 10 C. C. on employa 5 C. C. d'eau de baryte, puis 11,8 C. C. d'acide décime. Par conséquent $19,1 - 11,8 = 7,3$ C. C. d'acide oxalique décime. Donc $0,007482 \times 7,3 = 0,05461$ gr. d'acide tartrique dans 10 C. C. de vin rouge ou 5,461 gr. dans un litre.

c. *Vinaigre de table*¹. Pour 10 C. C. il fallut 5 pipettes d'eau de baryte pour produire la réaction alcaline nette, puis 12,5 C. C. d'acide oxalique normal décime. 5 pipettes d'eau de baryte = $5 \times 19,1 = 95,5$ C. C. acide décime; $95,5 - 12,5 = 83$ C. C. d'acide décime mesurant la force du vinaigre. L'acide acétique cristallisable a pour poids équivalent 59,816, donc 1 C. C. d'acide oxalique décime = 0,005986 d'acide acétique; donc 83 représentent $83 \times 0,005986 = 0,4968$ gr. d'acide acétique dans 10 C. C. de vinaigre ou 4,98 p. 100.

Les résultats des nombreux essais faits par cette méthode pour une même substance ont été parfaitement d'accord; les différences étaient au plus 0,1 de C. C.; on peut l'appliquer à tous les acides; et, si l'on avait à en faire un fréquent usage, on pourrait rendre le procédé plus rapide et plus commode en faisant la solution d'eau de baryte d'une force égale à celle de l'acide oxalique normal décime et on la mesurerait dans une burette se

¹ Relativement à l'emploi de la phénolphthaléine pour le titrage des liquides colorés, voy. *Acide acétique*, p. 160.

remplissant par le bas et garnie de tubes à chaux sodée pour empêcher l'accès de l'acide carbonique de l'air (page 139). La différence entre le nombre de C. C. d'eau de baryte versés pour donner la réaction bleue et le nombre de C. C. d'acide oxalique décime donnerait immédiatement sans calcul la mesure de l'acide à doser. La méthode est surtout convenable pour l'acide acétique, parce que ses sels neutres ne sont pas neutres au tournesol. Une analyse d'*acidum aceticum dilutum* officinal a donné les résultats suivants : 1 C. C. de cet acide pesait 1,038 gr. ; ce poids est en parfait accord avec le poids spécifique 1,038 indiqué par la pharmacopée ; on ajouta trois pipettes d'eau de baryte = 57,3 C. C. d'acide oxalique normal décime, puis 6,8 C. C. de ce dernier acide, par conséquent 57,3 — 6,8 = 50,5 C. C. d'acide oxalique décime ; et ces C. C. multipliés par 0,005986 donnent 0,30229 gr. d'acide acétique dans 1,038 gr., par conséquent $\frac{100 \times 0,30229}{1,038} = 29,12$ p. 100 d'acide acétique cristallisable. La pharmacopée indique 29 p. 100¹.

Méthode générale de dosage des acides dans les sels métalliques.

Lorsque le métal combiné à l'acide peut être précipité complètement par un alcali pur ou carbonaté, l'acide se combine à ce dernier et le sature. Si donc on a ajouté un excès d'alcali, il suffira de mesurer cet excès dans le liquide filtré pour en conclure la quantité d'acide dans le sel analysé. Ce moyen fut d'abord indiqué par *Roucher* et décrit par *Schwarz* en 1853, dans son *Traité d'analyse volumétrique*. Dans la première édition de mon ouvrage, j'ai souvent appliqué ce procédé. Plus tard, *Langer* et *Wawnikiewicz*² s'en sont servis pour l'analyse d'un grand nombre de sels, en le disant recommandé par *Bunsen*.

On opère généralement de la façon suivante :

Le sel étant dissous dans l'eau, on y ajoute avec une burette, jusqu'à réaction nettement alcaline, un volume mesuré d'un hydrate ou d'un carbonate alcalin, suivant la nature du métal à précipiter. On filtre, on lave avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que le liquide ne ramène plus au bleu le papier rouge de tournesol, et dans la liqueur filtrée on mesure l'excès d'alcali avec un acide titré. Plus simplement : on précipite le sel dans un ballon jaugé de 300 C. C. avec un excès d'alcali ; on remplit jusqu'au trait avec de l'eau bouillie, on agite, on laisse déposer et avec une pipette on prend 100 C. C. du liquide clair pour y doser l'excès d'alcali. En triplant le résultat et le retranchant de la quantité totale d'alcali employé, on a la

¹ La nouvelle pharmacopée (Berlin, 1882) fixe le poids spécifique de l'*acidum aceticum dilutum* à 1,041 avec une teneur de 30 p. 100 en acide acétique ; 10 gr. doivent saturer 50 C. C. de potasse normale.

² *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVII, 230.

mesure de l'acide cherché. Ordinairement, on fait la précipitation dans le liquide bouillant pour que le précipité rendu ainsi plus compacte se sépare plus facilement.

En passant en revue les différents métaux, nous ferons les remarques suivantes :

1° Le procédé ne peut pas naturellement s'appliquer aux sels alcalins, parce qu'on ne peut pas précipiter un alcali avec lui-même. On peut chasser l'ammoniaque par ébullition, et cela fait l'effet de la filtration. C'est ainsi que, dans notre première édition, nous avons indiqué ce moyen pour déterminer la quantité d'acide dans le sel ammoniac et que *Langer* et *Wawnikiewicz* (*loc. cit.*) ont mesuré l'acide de l'azotate d'ammonium.

2° Les oxydes des métaux alcalino-terreux, les oxydes de calcium, de strontium et de baryum sont solubles dans l'eau à l'état pur, caustique; on ne pourra donc pas les précipiter avec l'alcali pur, mais on prendra un carbonate alcalin. En outre, comme les carbonates des métaux alcalino-terreux précipités à froid sont amorphes et un peu solubles dans l'eau, on opérera à chaud, surtout pour le calcium.

Les sels de magnésium peuvent être précipités par les alcalis purs ou carbonatés; pour l'alun de potassium, il faut employer le carbonate de sodium, parce que l'hydrate d'aluminium est soluble dans l'alcali caustique.

3° Parmi les sels métalliques proprement dits, les suivants peuvent se prêter à cette méthode.

a. Les sels de zinc seront précipités à l'ébullition par un excès de carbonate de sodium, pour éviter la formation d'un sel basique; l'oxyde de zinc est soluble dans la potasse.

b. Les sels de cuivre seront traités à l'ébullition par la potasse pure : il se forme un précipité noir consistant en un mélange d'hydrate et de bioxyde de cuivre.

c. Les sels d'argent, même le chlorure, sont décomposés par la potasse caustique; mais le chlorure résiste aux carbonates alcalins;

d. Les sels de bismuth, par le carbonate de sodium à l'ébullition; il faut faire bouillir au moins une demi-heure (*Langer, Wawnikiewicz*);

e. Les sels de nickel et de cobalt, avec le carbonate de sodium;

f. Les sels de plomb, même le sulfate et le chlorure, avec le carbonate de sodium;

g. Les sels de fer au minimum et au maximum, avec les alcalis purs ou carbonatés à l'ébullition;

h. Le protochlorure ou le bichlorure de mercure et les autres sels, avec l'alcali pur;

i. Les sels de protoxyde de manganèse, à l'ébullition avec le carbonate de sodium.

k. Les sels de sesquioxyde de chrome sont complètement décomposés

par leur ébullition avec la potasse pure. Dans un excès de carbonate de sodium il se dissout un peu d'oxyde de chrome (*H. Rose*).

Sans doute on peut ajouter à cette liste beaucoup d'autres sels, et de plus, si l'on est bien certain de la pureté du composé, on pourra aussi dans ce procédé doser la base. (Voyez à ce sujet : Dosage des terres alcalines, p. 118.)

Wolcott Gibbs ¹ a proposé une autre marche générale pour doser les acides dans les sels métalliques précipités par l'acide sulfhydrique. L'acide toutefois ne doit être ni volatil, ni décomposé par l'hydrogène sulfuré. Si l'on traite la solution d'un de ces sels par un excès d'acide sulfhydrique, l'acide du sel est mis en liberté, et il se précipite un sulfure métallique. Après avoir éliminé l'excès d'acide sulfhydrique et séparé le précipité par filtration, on dose l'acide libre avec l'ammoniaque demi-normale ou avec une autre liqueur alcaline titrée. Si l'acide était décomposé par l'hydrogène sulfuré, comme l'acide azotique, ou était volatil, comme l'acide acétique, on ajouterait, suivant l'auteur, un sel neutre à acide organique fixe, qui s'emparerait de l'acide et mettrait en liberté une quantité équivalente d'acide non volatil. *Gibbs* propose le tartrate double de potassium et de sodium (sel de *Seignette*); mais il faut faire attention que dans la liqueur étendue il ne se dépose pas de bitartrate de potassium. Cette méthode est longue et désagréable, à cause de l'emploi de l'acide sulfhydrique; en outre, elle est moins exacte que la précédente, parce qu'elle offre plus de causes d'erreurs.

Détermination des équivalents par titrage.

Si l'on peut avec le poids équivalent exact déterminer la quantité d'un acide, on doit aussi, inversement, si l'on connaît la quantité, pouvoir trouver le poids équivalent, qui avec des liqueurs normales est égal à mille fois le poids trouvé pour un centimètre cube. Il faut pour cela une liqueur alcaline normale ou une eau de baryte, dont le titre a été fixé avec un acide exact, par exemple l'acide oxalique. Voici quelle est la marche à suivre pour cette détermination.

On prépare une eau de baryte quelconque et on l'introduit dans l'appareil (fig. 92, p. 139). On a pesé 1,26 gr. d'acide oxalique cristallisé et titré au bleu avec l'eau de baryte et le tournesol. On a employé 58,6 C. C. Ces 1,26 gr. d'acide oxalique représentent dans notre système $\frac{1,26 \times 1000}{62,85} = 20,05$ C. C.; nous avons donc pour la réduction au titre normal, d'après l'équation :

$$58,6 x = 20,05,$$

¹ *Sillimann's Americ. journal*, XLIV, 207. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 94.

comme facteur de l'eau de baryte :

$$x = \frac{20,05}{58,6} = 0,342.$$

Supposons maintenant qu'il s'agisse de trouver le poids équivalent d'un acide, de l'acide salicylique, par exemple. On pesa 1 gr. d'acide salicylique cristallisé de Dresde et on titra au bleu avec l'eau de baryte. On employa 21,1 C. C., qui multipliés par 0,342 donnent 7,216 C. C. de baryte normale. La valeur d'un centimètre cube en acide salicylique est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} 7,216 x &= 1, \\ x &= \frac{1}{7,216} = 0,1385; \end{aligned}$$

le poids équivalent serait par conséquent 138,5¹.

On sait que la formule des corps organiques est déduite des résultats de l'analyse élémentaire, et la grandeur du poids équivalent de la détermination de la capacité de saturation, d'après *Berzelius*, de l'analyse de la combinaison de plomb ou d'argent; cette grandeur sert ensuite pour la fixation du multiple de la formule déduite de la combustion.

2 gr. d'acide tartrique ont exigé 78,4 C. C. de baryte = 26,7344 C. C. de baryte normale, et ceux-ci donnent 74,8 au lieu de 74,82.

2,267 gr. d'acide citrique ont exigé 94 C. C. d'eau de baryte = 37,054 C. C. de baryte normale, ce qui donne le poids équivalent :

$$\frac{1000 \times 2,267}{32,054} = 70,72 \text{ au lieu de } 69,833.$$

Si les nombres obtenus ne concordent pas exactement, cela tient à ce qu'on ne peut pas dessécher sûrement les acides cristallisés et à ce que l'expression de séché à l'air est quelque chose de très vague, tandis que les sels de plomb et d'argent peuvent être desséchés parfaitement. Il ne s'agit du reste que de décider s'il y a une ou plusieurs molécules d'eau, et sur ce point la détermination ne laisse aucun doute.

¹ C₇H₆O₃ = 137,67.

CHAPITRE III

ANALYSES PAR OXYDATION ET RÉDUCTION

Généralités.

Les analyses par oxydation ou par réduction forment une partie très importante de la méthode volumétrique, attendu qu'elles permettent d'effectuer le dosage d'un grand nombre de substances avec une rigueur et une facilité dont les analyses par les pesées n'offrent pas d'exemples. Les phénomènes à l'aide desquels on reconnaît que l'oxydation est achevée sont généralement si nets, que dans la plupart des cas on n'est jamais incertain même d'une goutte du liquide à ajouter. Les substances qui absorbent l'oxygène sont titrées directement jusqu'à leur complète oxydation au moyen d'un agent oxydant d'une composition connue; les corps qui cèdent au contraire de l'oxygène sont d'abord réduits au moyen d'une quantité connue, mais en excès, d'un agent réducteur, puis on mesure l'excès de ce dernier en employant l'agent d'oxydation titré.

Les nombreuses recherches des savants dirigées dans ce but ont considérablement accru nos moyens, et comme plusieurs des procédés employés peuvent s'appliquer de la même manière à beaucoup de substances, on peut, en les combinant convenablement, en déduire un si grand nombre de méthodes qu'on est presque embarrassé d'une pareille richesse. Mais toutes les méthodes ne sont ni également bonnes ni même bonnes. Aussi nous nous garderons de les exposer toutes et d'énumérer même historiquement tous les procédés mis en usage; nous n'indiquerons que ceux reconnus comme les meilleurs, après de nombreux essais; quant aux moins bons, applicables cependant toujours dans quelques cas particuliers, nous les mentionnerons à l'occasion. Nous commencerons par passer en revue les agents d'oxydation et ceux de réduction; nous les comparerons entre eux, afin d'arriver ainsi à en faire un choix convenable.

Comme agents d'oxydation, on a employé : 1° le permanganate de potas

sium (caméléon minéral), que dans cet ouvrage on désignera simplement sous le nom de caméléon pour abrégé; 2° le chlore et les hypochlorites alcalins; 3° la dissolution d'iode; le bichromate de potassium; 5° le prussiate rouge; et comme agents de réduction: 1° l'acide sulfureux; 2° l'hyposulfite de sodium; 3° le protochlorure d'étain; 4° les sels de protoxyde de fer; 5° l'acide oxalique; 6° l'acide arsénieux; 7° l'arsénite de potassium; 8° le prussiate jaune de potasse; 9° le zinc métallique; 10° l'acide iodhydrique.

Toutes ces substances n'ont pas la même valeur au point de vue de l'analyse, et nous devons d'abord chercher quelles sont les conditions qu'elles doivent remplir. Il faut: 1° qu'on puisse se les procurer facilement très pures et lorsque c'est possible à l'état anhydre; 2° qu'elles se conservent en dissolution étendue, et surtout que les substances réductrices ne soient pas altérées par l'oxygène de l'air atmosphérique; 3° qu'elles indiquent la fin de l'opération par un phénomène très net; 4° qu'elles soient solides, non liquides ou gazeuses; 5° qu'elles ne soient pas hygroscopiques; 6° qu'elles aient un poids équivalent élevé.

Si l'on pouvait faire réagir chacun des agents oxydants ci-dessus énumérés sur chacun des agents de réduction, on pourrait en déduire 10×5 ou 50 méthodes différentes. Mais d'abord toutes ces combinaisons ne sont pas possibles, parce que certains des corps mis en présence n'agiraient pas l'un sur l'autre, comme l'iode avec l'acide oxalique, ou le bichromate avec l'acide oxalique, au moins à froid et en solution étendue. En outre, toutes ces combinaisons ne sont pas nécessaires, il suffit de quelques-unes des meilleures pour presque tous les cas qui se présentent en analyse, et elles conduisent même souvent à plusieurs méthodes pour doser la même substance.

Le protochlorure d'étain n'a pas rendu les services qu'on en attendait, parce que son action dépend de la concentration des liqueurs. Toutefois on peut l'appliquer dans certains cas particuliers. Le zinc sert pour faire des réductions, mais non pas de dosages. Les meilleures combinaisons, celles qui nous serviront surtout dans la suite, sont:

1. *a.* Le caméléon en présence du protoxyde de fer, avec la coloration rouge du premier comme indicateur;
- b.* Le caméléon en présence de l'acide oxalique, avec la même coloration comme indicateur;
2. Le bicarbonate de potassium en présence du protoxyde de fer, avec la réaction du prussiate rouge;
3. L'iode réagissant sur l'hyposulfite de sodium, avec la réaction de l'iodure d'amidon;
4. L'arsénite de sodium en présence du chlore, du brome, de l'iode et des hypochlorites, également avec la réaction de l'iodure d'amidon.

CAMÉLÉON MINÉRAL

RÉACTION DU PERMANGANATE DE POTASSIUM SUR LE PROTOXYDE DE FER OU L'ACIDE OXALIQUE

Solution empirique de caméléon : 5,634 gr. de permanganate de potassium par litre
= le peroxyde de 10 gr. de fer métallique.

Fe désigne partout le fer métallique renfermé dans le *protoxyde de fer*.

Propriétés générales du caméléon.

Le permanganate de potassium a été employé pour la première fois par *Marguerite*¹ dans les analyses volumétriques. Quand il est pur, il se présente sous forme d'aiguilles noires, brillantes, qui se dissolvent dans l'eau en lui communiquant une magnifique couleur rouge violet. Il possède un pouvoir colorant très intense, de sorte que dans un liquide incolore, transparent, placé sur un fond blanc, on peut en reconnaître les moindres traces. Son emploi repose sur cette propriété et sur ce qu'il cède aux corps oxydables les 5/7 de son oxygène pour se transformer en sel de protoxyde de manganèse incolore².

Le permanganate de potassium cristallise sans eau et a pour formule KMnO_4 ; son poids équivalent est 155,67. C'est un des sels qui peuvent être obtenus à l'état pur avec la plus grande facilité, et l'aspect de ses cristaux noirs, brillants est le signe extérieur de sa pureté. Comme nous aurons souvent à nous occuper de ce corps, il sera bon de rappeler la plupart des substances au contact desquelles on le mettra, soit à dessein, soit accidentellement.

Le permanganate de potassium est décomposé par une forte élévation de température; il perd 10,8 p. 100 d'oxygène, se transforme en une poudre noire, de laquelle l'eau extrait du manganate vert de potassium et laisse pour résidu 54 p. 100 de sesquioxyde de manganèse noir. Les cristaux détonent par le frottement avec le phosphore et plus fortement lorsqu'on chauffe; la détonation est plus faible avec le soufre; avec le charbon le frottement seul ne détermine pas de réaction, mais il y a explosion par l'action de la chaleur et le charbon brûle comme de l'amadou.

Les acides forts décomposent le permanganate de potassium : l'acide mis en liberté a la même couleur que le sel en dissolution, seulement il ne tarde pas à se décomposer par réduction. La solution aqueuse du sel portée à l'ébullition avec de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique dégage

¹ *Ann. de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 244.

² Par exemple :



abondamment de l'oxygène, tandis qu'il se fait un précipité, un mélange de sesquioxyde hydraté et de peroxyde de manganèse.

Mais ce qui nous intéresse le plus, c'est la manière dont se comporte ce sel en présence des autres corps à la température ordinaire et quand il est en dissolution étendue, puisque c'est ainsi seulement que nous l'emploierons. Les cristaux se dissolvent dans 16 parties d'eau à 15° cent. en donnant une couleur rouge pourpre intense. L'addition d'une solution concentrée de potasse ne change pas la couleur, s'il n'y a ni matière organique ni corps réducteur. Mais si ces dernières substances existent dans la liqueur, la couleur passe au vert par suite de formation de manganate de potassium. L'addition d'un acide ramène la couleur rouge, en même temps qu'il se dépose un peu de peroxyde de manganèse.

L'*acide sulfurique* étendu ne décompose pas le sel. On pourra dès lors employer de cet acide pour acidifier les liqueurs à essayer. Comme le sel pur est neutre et que le protoxyde de manganèse formé par la décomposition ne peut exister qu'en solution acide (sous forme de $MnSO^4$), *il faut que la liqueur à titrer possède un excès notable d'acide libre*. Sans cette précaution, il se précipite du peroxyde de manganèse brun, qui détruit la transparence du liquide et trouble le phénomène, de telle façon qu'il est impossible de reconnaître la fin de l'opération. En outre, l'analyse serait inexacte, car l'acide permanganique doit être réduit en protoxyde et non en un oxyde plus élevé. C'est dans tous les cas l'acide permanganique libre qui détermine la décomposition. Lorsque, par suite d'une trop grande concentration et d'une trop faible quantité d'acide, le liquide s'est troublé, il n'est plus guère possible de lui rendre sa limpidité en ajoutant des acides, surtout si, comme cela arrive pour l'analyse du bioxyde de manganèse, la liqueur contient déjà un sel de protoxyde de manganèse.

L'*acide chlorhydrique* est décomposé à la température ordinaire quand il est fortement concentré, et à une température plus élevée quand il est étendu; il se dégage alors du chlore ¹. L'acide chlorhydrique froid étendu ne décompose pas le sel instantanément, ni surtout pendant le temps très court nécessaire pour achever complètement une analyse. Lorsque le liquide à traiter contient de l'acide chlorhydrique, comme les dissolutions des minerais de fer, il faut toujours étendre beaucoup les liqueurs et les refroidir au moins jusqu'à la température de l'appartement. Comme pour la plupart des corps, à l'exception de l'acide oxalique, la décoloration du sel se manifeste instantanément et à toute température, il sera préférable de refroidir les liquides à la température ordinaire. Dans tous les cas, il faudra s'assurer si l'on ne sent pas l'odeur du chlore. Alors, l'analyse devrait

¹ $KMnO^4 + 8HCl = 5Cl + KCl + MnCl^2 + 4H^2O$.

être regardée comme inexacte. Comme la majeure partie des substances dans lesquelles le fer doit être dosé sont décomposées plus rapidement et plus complètement par l'acide chlorhydrique que par tout autre acide, et comme en outre il est difficile d'éviter que la solution renferme un excès d'acide, on ne peut obtenir un titrage satisfaisant du fer avec le caméléon qu'en éliminant préalablement par évaporation l'excès d'acide chlorhydrique. Mais alors la méthode perd beaucoup de sa valeur, pour le métallurgiste. Cependant on peut, suivant *Kessler*¹ et *Zimmermann*², faire disparaître l'influence de l'acide chlorhydrique en ajoutant au liquide à titrer une quantité suffisante de protochlorure de manganèse, ou mieux de sulfite de manganèse. On emploie une solution contenant 200 gr. de ce dernier sel par litre et on en ajoute au liquide, à la liqueur à titrer, 20 C. C. (*Zimmermann*³).

L'acide azotique pur et très étendu ne décompose pas le caméléon, non plus que les azotates, en présence de l'acide sulfurique étendu. Mais aussitôt qu'il y a des traces de composés nitreux à un degré inférieur d'oxydation, la décoloration a lieu. En étendant d'eau l'acide azotique fumant jaune, jusqu'à ce qu'il soit incolore, il détruit encore la couleur du caméléon. Seulement, par une ébullition prolongée, on peut débarrasser l'acide azotique des oxydes d'azote et de l'acide nitreux, de façon qu'il ne décompose plus le caméléon. *Dans les dosages de fer il faudra toujours éviter d'ajouter de l'acide azotique aux corps à analyser, car cet acide, agissant comme oxydant, pourrait changer l'état des corps avant leur analyse.*

L'ammoniaque caustique ajoutée au caméléon étendu ne le décolore pas, non plus que les sels ammoniacaux, dont la présence est du reste seule admissible, puisque les liquides à essayer doivent être fortement acides. La présence des sels ammoniacaux ne sera donc pas un obstacle à l'emploi du caméléon.

Les substances que nous venons d'examiner ne sont qu'incidence, et toujours une seule d'entre elles, employées comme dissolvants. Les corps à analyser sont pour la plupart des métaux en dissolution, ayant deux degrés d'oxydation, et qui au minimum décomposent le caméléon, tandis qu'au maximum ils n'agissent pas sur lui, comme par exemple le fer, l'étain, le cuivre. Le caméléon mesure donc la quantité d'oxygène nécessaire pour faire passer le métal du degré inférieur au degré supérieur d'oxydation, et quand on connaît d'avance la nature du métal et de son oxyde, de même que la force du caméléon, on peut trouver la nature du composé ou sa richesse en métal.

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1882, 2755.

² *Ibid.*, 1881, 779.

³ D'après W. Thomas (*Amer. chem. journ.*, IV, 359), une solution de chlorure de plomb (50 gr. $PbCl_2$ dans un litre) rend le même service. Au liquide à titrer on ajoute environ 40 C. C. de la solution pour environ 30 C. C. d'acide chlorhydrique.

1° *Fer*. Les sels acides de *protoxyde de fer* et le *chlorure* correspondant décolorent subitement le caméléon. Le filet liquide rouge qu'on verse dans la solution de fer disparaît pour ainsi dire comme un bâton que l'on briserait à la surface même du liquide à essayer. En continuant à verser le caméléon, la portion qui pénètre dans le liquide est rouge et reste de plus en plus étendue avant de disparaître, jusqu'à ce que tout d'un coup la masse entière prenne une teinte rouge clair. Les dissolutions de *peroxyde de fer* et le *perchlorure* sont sans effet.

2° *Étain*. Les sels de *protoxyde* et de *protochlorure d'étain* décolorent le caméléon aussi promptement que les sels de *protoxyde de fer* et avec les mêmes phénomènes. Les sels de *bioxyde d'étain* sont sans effet.

3° *Cuivre*. Les sels acides de *protoxyde de cuivre* décolorent le caméléon aussi bien que ceux des deux métaux précédents. Le sel de *protoxyde incolore* donne naissance à un sel de *bioxyde bleu*, qui par sa couleur trouble un peu les apparences. Les sels de *bioxyde* sont sans action.

4° Le *zinc* n'a qu'un seul degré d'oxydation, il n'agira donc pas sur le caméléon; il en est de même pour le *cadmium*. Cela est important, car, dans la réduction des sels de *peroxyde de fer* par le *zinc*, il se forme toujours un sel de *zinc*.

5° *Manganèse*. Les dissolutions très étendues et bien acides des sels de *protoxyde de manganèse* sont sans action sur le caméléon, bien que le *manganèse* ait d'autres degrés d'oxydation plus élevés. La première goutte colore la solution en rouge rose et la couleur persiste longtemps.

Les dissolutions neutres des sels de *protoxyde de manganèse* donnent avec le caméléon, outre la décoloration, un précipité floconneux brun d'hydrate de *peroxyde de manganèse*, qui ne se dissout pas facilement dans un excès d'acide, excepté en chauffant avec l'acide *chlorhydrique*, et dans ce cas il se dégage du *chlore*.

Les dissolutions acides des sels de *protoxyde de manganèse*, qui ne sont pas très étendues, sont au commencement colorées par le caméléon; au bout de peu de temps, la décoloration a lieu sans trouble; par une nouvelle addition de caméléon, le liquide prend une couleur brune qui fait qu'on n'y peut plus reconnaître un excès de caméléon, et, en l'abandonnant à lui-même, il se trouble. Ce phénomène est trop obscur pour qu'on puisse l'appliquer au dosage du *protoxyde de manganèse*. En outre, les résultats seraient faux, parce que dans l'hydrate de *peroxyde* il y a de l'*oxygène* qui pourrait par réduction se porter sur le *protoxyde*. Il ne faut donc pas oublier qu'en présence des sels de *protoxyde de manganèse*, comme dans l'analyse du *peroxyde*, l'effet du *protoxyde* doit être empêché en étendant beaucoup les solutions et en les acidifiant fortement par l'acide *sulfurique*.

6° L'acide *sulfureux*, l'acide *sulhydrique* le décolorent instantanément.

On ne se sert pas directement de cette propriété, mais indirectement après l'action sur des sels de peroxyde de fer.

7° Les sels de protoxyde de mercure, étendus et acidulés avec l'acide azotique, décolorent instantanément; le sublimé corrosif et les sels de bioxyde sont sans action.

8° Les sels de plomb rendus acides par l'acide azotique ne décolorent pas.

9° Beaucoup de matières organiques en solution étendue et acidulée par l'acide sulfurique, comme l'alcool, l'acide tartrique, l'acide acétique, ne décolorent pas immédiatement. On aura soin toutefois d'éliminer tout d'abord les substances organiques, ce qui n'offre pas de difficulté.

10° L'azotate de sodium, les sulfates de potassium, de sodium, de magnésium, de zinc, de cuivre, les chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de calcium, le phosphate de sodium, sont sans action sur le caméléon; il en est naturellement de même des corps insolubles ou non dissous.

11° L'acide oxalique décompose à froid la dissolution de caméléon.

Excepté l'acide oxalique, aucun autre acide organique ne peut être titré complètement avec le caméléon. Il en est qui agissent d'abord avec énergie, mais vers la fin l'action est toujours plus faible. Dans tous les cas, une partie seulement de l'hydrogène est oxydée, et il reste une autre combinaison organique.

Les acides tannique, gallique et pyrogallique, mélangés avec beaucoup d'acide sulfurique, décolorent d'abord très énergiquement; il se produit une coloration jaune, mais celle-ci disparaît ensuite. Le liquide rougi se décolore de nouveau au bout d'un long temps, et ne peut pas servir d'une manière positive quand la réaction est terminée.

Les acides formique, salicylique, phénique, urique agissent d'abord énergiquement, puis ils n'ont plus aucune action et le titrage ne peut pas être terminé.

Préparation du caméléon.

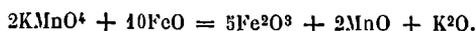
Autrefois les chimistes devaient eux-mêmes préparer ce sel, et c'est ce qu'ils faisaient en chauffant au rouge du peroxyde de manganèse en poudre fine avec un mélange de potasse caustique et de chlorate de potassium; la masse était ensuite dissoute dans l'eau; la solution verte, décantée après clarification, était traitée par le chlore gazeux et abandonnée à cristallisation. Aujourd'hui, le permanganate de potassium est préparé à l'état pur en grandes quantités dans les fabriques de produits chimiques et on peut se le procurer dans le commerce à un prix peu élevé. En grand, la pyrolusite, mélangée avec de la potasse caustique, est ordinairement fondue au rouge

modéré dans des vases en fonte, et l'oxygène emprunté à l'air atmosphérique au lieu d'être fourni par du chlorate de potassium. La solution verte de manganate de potassium, une fois clarifiée par le repos, est décomposée par l'acide carbonique, qui la fait passer au rouge. Le rendement ainsi obtenu est un tiers moins grand que par le traitement au moyen du chlore, mais on peut se servir de nouveau du carbonate de potassium formé après l'avoir transformé en potasse caustique, tandis qu'avec le chlore il se forme du chlorure de potassium, et il faut, par suite, toujours employer de nouvelles quantités de potasse.

Préparation des liqueurs titrées.

Nous admettons que l'on a sous la main du permanganate de potassium cristallisé en aiguilles noires, conservé dans des vases opaques. Comme c'est avec les sels de protoxyde de fer acides que la réaction a lieu le plus rapidement et le plus complètement, le mieux est de rapporter les analyses faites avec le caméléon au fer métallique renfermé dans le protoxyde, et de transporter par le calcul sur d'autres corps. C'est pourquoi nous n'avons pas ici de liqueurs *titrées systématiques* (voy. p. 54), mais seulement deux liqueurs *empiriques*, qui sont titrées de façon que la plus forte corresponde à 10 gr. de fer métallique sous forme de protoxyde dans un litre, et la plus faible à 1 gr. Dans ce cas, on peut lire immédiatement sur la burette la quantité du fer oxydé.

La préparation est basée sur le calcul suivant : 315,34 de permanganate de potassium, KMnO_4 , cèdent 5 atomes d'oxygène, et ceux-ci oxydent le protoxyde de 10 atomes du fer métallique = 558,8.



Par conséquent, 315,34 de permanganate de potassium et 558,8 de fer sous forme de protoxyde sont les quantités équivalentes, qui se décomposent complètement. La quantité de permanganate de potassium nécessaire pour préparer un liquide dont 1 litre correspond à 10 gr. de fer nous sera donnée par la proportion suivante :

$$558,8 : 315,34 = 10 : x,$$

d'où :

$$x = \frac{3153,4}{558,8} = 5,643 \text{ gr. KMnO}_4.$$

Le liquide le plus faible, que nous pouvons nommer *empirique décime*, contient :

$$0,5643 \text{ gr. du sel par litre.}$$

On peut aussi le préparer avec le plus fort, en étendant 100 C. C. de ce dernier à 1 litre.

$$\begin{aligned} 1 \text{ C. C. du premier} &= 0,010 \text{ gr. Fe} \\ 1 \text{ C. C. du second} &= 0,001 \text{ —} \end{aligned}$$

Pour le premier liquide, les centimètres cubes employés correspondent aux centigrammes, et pour le second aux milligrammes; ainsi, par exemple, 37 C. C. du liquide fort = 0,37 gr. Fe, et la même quantité du liquide faible = 0,037 gr. Fe. Si l'on a pris pour l'analyse 1 gr. d'un minéral de fer, la lecture sur les burettes fait connaître immédiatement la teneur centésimale en fer métallique.

La dissolution du sel pesé (5,643 gr. pour 1 litre) ne doit pas être faite dans le ballon jaugé, parce que la coloration intense du liquide empêche de reconnaître si tout le sel est dissous; on opère dans un gobelet de verre muni d'un bec. Les vases sont préalablement lavés avec une solution alcaline de caméléon, afin d'éliminer toutes les matières organiques; le ballon d'un litre étant posé sur une assiette de porcelaine, on y verse la solution contenue dans le gobelet de verre, on ajoute encore de l'eau dans ce dernier, on verse la nouvelle solution dans le ballon et ainsi de suite jusqu'à ce que le gobelet soit tout à fait incolore, et en chauffant ce dernier après chaque nouvelle addition d'eau; on remplit ensuite le ballon jusqu'à la marque, et après refroidissement on regarde si le niveau est exact, et on ajoute encore un peu d'eau si c'est nécessaire. Il est évident qu'il faut employer de l'eau distillée, et, de plus, il faut que celle-ci ne renferme aucune substance agissant sur le caméléon; pour s'assurer qu'il en est réellement ainsi, on colore en rouge clair 200 ou 300 C. C. d'eau avec quelques gouttes de la solution faible et on abandonne le liquide à lui-même dans un lieu chaud; si la couleur persiste pendant un jour, l'eau peut être employée. L'eau de pluie n'est pas du tout convenable, parce qu'elle décolore peu à peu une assez grande quantité de caméléon. Mais une pareille eau, distillée avec un peu de caméléon, est ce qu'il y a de plus convenable. Les solutions de caméléon préparées avec de l'eau pure se conservent pendant très longtemps. Il faut autant que possible les mettre à l'abri de la lumière.

Fixation du titre du caméléon.

La solution du permanganate de potassium pur dans l'eau pure est inaltérable. Si l'on a eu soin de la verser bien claire dans le flacon, on reconnaîtra par l'absence d'un dépôt au fond ou sur les parois du vase qu'elle s'est bien conservée.

Si elle est devenue trouble avec le temps ou si l'on a quelques raisons

de croire qu'elle a éprouvé un changement (ou enfin si l'on veut une certitude absolue de sa force), il faut de nouveau en prendre le titre et avoir recours à la balance dans le cas où les liqueurs désoxydantes seraient préparées depuis longtemps.

1. FIXATION DU TITRE PAR LE FER MÉTALLIQUE ¹.

On choisit du fil de fer fin, malléable, sans rouille, tel par exemple que celui qui sert à lier les bouchons sur les bouteilles ou est employé dans la fabrication des fleurs artificielles. Plus le fer est malléable après avoir été recuit, moins il renferme de charbon. Il ne faut pas faire usage de fil de clavecin dur et aciéré ². On frotte le fil de fer avec du papier à l'émeri, et l'on en pèse un morceau de 0,1 à 0,3 gr. Après avoir ajusté la balance à

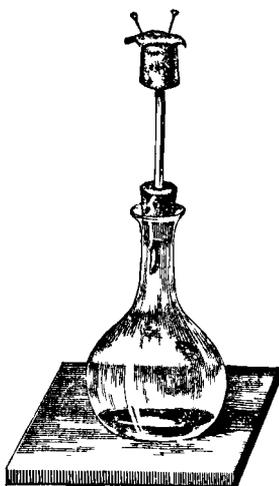


Fig. 96. — Dissolution du fil de fer. par un tube qui dépasse un peu dans la fiole;

substances et y avoir placé les poids nécessaires, on coupe un morceau de fil de fer avec des ciseaux et on le met en équilibre avec les ciseaux ou une lime fine. On peut alors prendre des bouts de même longueur, auxquels on achèvera facilement de donner le poids exact, et on les conservera dans un tube de verre étiqueté.

On dissout ensuite le morceau de fil de fer dans l'acide sulfurique étendu bouillant. Si l'on ne chauffe pas, le fer n'est attaqué que lentement. Pour éviter la suroxydation qui se produirait facilement, on opère dans un petit ballon fermé par une soupape en caoutchouc (fig. 96). Le bouchon du ballon est traversé

¹ Relativement à la fixation du titre du caméléon à l'aide du *nitromètre* d'après Lunge, voy. *Chemische Industrie*, 1885, p. 161 et 1872.

² Le fil à fleurs n'est pas non plus chimiquement pur. Lorsqu'il s'agit de dosages *tout à fait exacts*, il vaut mieux préparer du fer métallique pur. Dans une capsule de platine tarée, on dissout une quantité quelconque de sulfate de fer et d'ammonium cristallisé, environ 1 gr. dans 25 C. C. d'eau, on ajoute une solution d'oxalate de potassium (1 p. $K^2C^2O^4$ dans 3 p. H^2O), jusqu'à ce que le liquide offre une coloration rouge jaune intense. Dans ce liquide on dissout encore en chauffant 4 à 5 gr. d'oxalate d'ammonium, on étend avec 200 à 250 C. C. d'eau et l'on sépare le fer de la solution bouillante au moyen d'un courant galvanique; deux éléments de Bunsen sont suffisants. Lorsque le liquide est décoloré, on interrompt le courant, on décante immédiatement et on lave le fer fortement adhérent à la capsule de platine d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'alcool concentré pur. Le métal est ensuite desséché pendant quelques minutes dans un bain d'air (à 80-100°) et dissous dans l'acide sulfurique. A cet effet, on verse sur le fer de l'acide sulfurique étendu et on ajoute ensuite de l'acide concentré, de façon que le liquide s'échauffe et que la dissolution ait lieu rapidement. Enfin, on titre immédiatement le liquide chaud dans la capsule de platine avec le permanganate de potassium. (Voy. *Précis d'analyse chimique qualitative*, par A. Classen, 2^e édit. Paris, 1888.)

l'extrémité supérieure du tube traverse un second bouchon en dépassant à peine la face supérieure du liège bien aplani. Sur celle-ci on fixe avec deux épingles une lame mince de caoutchouc en feuille, qui forme une soupape permettant au gaz intérieur de sortir, mais empêchant l'entrée de l'air extérieur. Quand l'acide est chauffé à l'ébullition, l'hydrogène se dégage par la soupape avec de la vapeur d'eau. La dissolution achevée, on enlève la lampe, la lame de caoutchouc s'applique contre le bord du tube et ferme tout accès à l'air extérieur. Si au bout de quelques minutes on souffle sur le ballon, l'ébullition recommence dans le vide.

La figure 97 représente une autre disposition de soupape employée par *Kroenig*. C'est un morceau de tube en caoutchouc à paroi épaisse, fermé

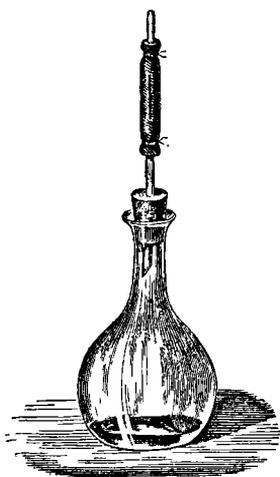


Fig. 97. — Dissolution du fil de fer.

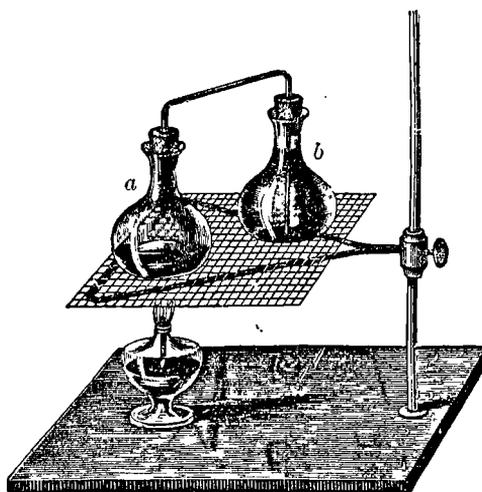


Fig. 98. — Dissolution du fil de fer.

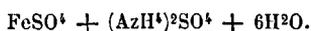
en haut avec un bout de baguette de verre, et qui porte sur le côté une fente verticale. Pour faire celle-ci, on ploie le tube en caoutchouc et l'on fait une incision de 10 à 15^{mm} de longueur dans le sens de la longueur avec une lame de rasoir mouillée avec de la salive.

On peut aussi se servir de l'appareil de la figure 98, formé de deux petits ballons réunis par un tube deux fois recourbé à branches inégales. Le ballon contenant le fer est fermé par un bouchon traversé par la courte branche; l'autre ballon, plein d'eau distillée, est fermé par un bouchon traversé par la longue branche qui plonge jusqu'au fond. Une fois la solution faite à chaud, on retire la lampe, et bientôt toute l'eau du ballon passe dans le ballon vide et refroidit la dissolution de fer en l'étendant. Si l'on opérait tout simplement dans un tube de verre, il faudrait étendre la liqueur aussitôt après la dissolution achevée.

La solution de 0,1 gr. de fil de fer dans l'acide sulfurique doit exiger

exactement 10 C. C. de la solution de caméléon empirique forte. Si cela n'est pas, on calcule le facteur constant pour cette solution, en divisant par 10 les centimètres cubes employés, et on multiplie par le quotient obtenu la quantité de caméléon employée dans chaque essai.

2. FIXATION DU TITRE AVEC LE SULFATE DOUBLE DE FER ET D'AMMONIUM :



Il faut ordinairement un quart d'heure pour dissoudre le fer dans l'acide sulfurique. Pour éviter cette peine, on se sert d'un sel de protoxyde de fer de composition constante. On ne peut pas prendre le sulfate de protoxyde ordinaire, parce qu'il conserve toujours des eaux mères dans ses cristaux très friables; de plus, il s'oxyde et devient jaune très facilement. Mais on peut parfaitement faire usage du sulfate double de protoxyde de fer et d'ammonium, qu'il est très facile de préparer pur, et qui se conserve indéfiniment sans altération, même dans des flacons non bouchés. Il est formé de 1 molécule de sulfate de fer avec 1 molécule de sulfate d'ammonium et 6 molécules d'eau; son poids équivalent est 195,65. On ne peut préparer ce sel pur qu'en prenant des matières premières pures; la cristallisation n'est pas ici une garantie, parce que les sulfates de potassium, de zinc, de magnésium, etc., isomorphes avec ceux de l'ammonium et du fer, peuvent toujours rester dans les cristaux. On fera donc d'abord une solution pure bleu pâle et non pas verte de sulfate de protoxyde de fer avec de l'acide sulfurique et du fer, puis une solution de sulfate d'ammonium avec de l'acide sulfurique et du carbonate d'ammonium. Les deux sels doivent être cristallisés. On pèse un poids équivalent (138,71) du sel de fer et un poids équivalent (65,91) de sulfate d'ammonium, on les dissout séparément dans le moins d'eau possible à 60° ou 70° et, si les solutions sont claires, on les mélange, sans filtrer, dans une capsule en porcelaine. On remue ensuite constamment avec une baguette en verre, jusqu'à refroidissement complet. On fera bien d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique qui retarderont l'action oxydante de l'air. Pendant le refroidissement, il se fait un abondant dépôt d'une sorte de farine cristalline bleu clair, qu'on laisse égoutter dans un entonnoir en verre, fermé par un tampon de coton et qu'on débarrasse le plus possible du liquide avec une petite machine centrifuge ou en faisant tourner comme une fronde l'entonnoir attaché à une ficelle, ou bien encore en lavant avec de l'alcool étendu. On étale ensuite sur du papier à filtre et on laisse sécher dans un endroit un peu chaud jusqu'à ce que la poudre cristallisée ressemble à de la fine poudre de chasse. Les grains ne doivent pas adhérer après un verre de montre bien sec. La composition de ce sel a ceci de commode que sur

195,65 parties il renferme 27,94 p. de fer, c'est-à-dire presque exactement le septième de son poids; on peut donc, lorsqu'il ne s'agit pas d'une exactitude absolue, indiquer immédiatement la quantité de fer contenue dans un poids connu du sel double ou réciproquement.

Calculée en centièmes, la quantité de fer égale 15,28. Un dosage volumétrique a donné 14,31 p. 100, ce qui diffère de la théorie dans les limites des erreurs d'expérience. Pour essayer la composition, on a dissous d'une part 1 partie de fil de fer dans de l'acide sulfurique, et d'autre part 7 parties du sel double, et il a fallu pour les deux le même volume d'une solution de caméléon.

On conserve dans de petits tubes de verre des quantités pesées du sel double égales à 0,7 gr., afin de pouvoir s'en servir au moment des besoins. Lorsqu'on a essayé sa provision de sulfate double de fer et d'ammonium et qu'on l'a trouvée exacte, on peut sans inconvénient employer toute la quantité, sans prendre de nouveau le titre. Il est plus facile de préparer ce sel à l'état pur que de se procurer du fer pur dans le commerce.

*B. Pawolleck*¹ a du reste fait remarquer combien sont peu altérables les solutions titrées du sel double de fer, de sorte qu'on peut même se dispenser d'en peser d'avance des quantités de 0,7 gr. *Pawolleck* effectue la dissolution du sel au milieu d'un courant énergique d'acide carbonique et le flacon destiné à contenir la solution, muni d'un siphon, est mis en communication avec un appareil à acide carbonique de *Kipp*. Une solution de 6 kilogr. de sulfate double de fer offre les titres suivants : le premier jour, 1 C. C. = 0,01110 (titre fixé avec le bichromate de potassium); cinq mois après, 1 C. C. = 0,011098.

Le sel double de potassium ne se conserve pas aussi bien que celui d'ammonium, il s'effleurit plus facilement; en outre, il ne renferme pas le fer dans une proportion aussi simple.

Pour abrégé, nous appellerons le sulfate double de fer et d'ammonium *sel double de fer*. On fixe avec lui le titre du caméléon tout à fait comme avec la dissolution du fer métallique. Une quantité de 0,7 gr. doit être égale à 10 C. C. de la solution empirique du caméléon.

3. FIXATION DU TITRE AVEC L'ACIDE OXALIQUE².

L'emploi de l'acide oxalique comme agent réducteur du caméléon a été proposé par *Hempel*. On dissout tout simplement l'acide oxalique dans

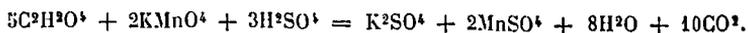
¹ *Berichte d. deutsch. chem. Ges.*, XVI, 3008.

² A la place de l'acide oxalique, on peut aussi employer un oxalate, surtout l'oxalate de sodium, qui peut être facilement préparé à l'état pur. Relativement à l'emploi de l'acide oxalique anhydre recommandé par *W. Hampe*, voy. *Alcalimétrie*, p. 92.

l'eau acidulée, comme on fait avec le sel double de fer. Il faut bien entendu être certain de la pureté complète de l'acide oxalique, que l'on reconnaît à la transparence, à la dureté et à l'état de siccité des cristaux, qui doivent en outre se volatiliser aussi complètement que possible ¹. Il vaut mieux le peser chaque fois que prendre une quantité déterminée d'une solution titrée au moyen d'une burette.

On pèse donc bien exactement l'acide oxalique (environ 0,629 gr.), on dissout dans beaucoup d'eau, additionnée d'une quantité assez notable d'acide sulfurique, on chauffe le tout à 35° ou 40° et l'on verse peu à peu le caméléon à l'aide de la burette d'abord remplie jusqu'au zéro. Au commencement, la couleur rouge persiste et ne disparaît qu'au bout de quelque temps. Elle est détruite plus rapidement, si le liquide est plus concentré et s'il y a beaucoup d'acide sulfurique. Quoi qu'il en soit, une fois que la décoloration a commencé à se produire, elle a lieu toujours plus rapidement. La coloration rouge produite par le caméléon passe par le brun rouge, puis le brun pâle, le jaune, et enfin le liquide est parfaitement incolore, s'il est trop concentré ou trop peu acide. Les choses se passent convenablement si la couleur rouge rosé apparaît immédiatement, pour disparaître aussitôt. Vers la fin, ce changement de nuance se fait de plus en plus vite, et, si le liquide est assez étendu et suffisamment acide, il reste incolore entre chaque addition de caméléon, jusqu'à ce qu'enfin une goutte produise la teinte rouge rose permanente. Si l'on a essayé une fois avec soin et attention, il n'y a pas moyen de se tromper sur la fin de l'opération. On emploie l'acide oxalique pour la fixation du titre du caméléon surtout dans les cas où il est le corps à oxyder, comme pour les oxalates de calcium, de plomb, etc.

L'acide oxalique, en absorbant de l'oxygène, se transforme en acide carbonique, qui se dégage en produisant une légère effervescence :



Si les substances employées sont pures, les résultats fournis par le fer et ceux donnés par l'acide oxalique sont parfaitement égaux.

Dans un essai on a obtenu :

| | |
|------------------------------|--------------------------|
| Avec 0,56 gr. de fil de fer, | 53,95 C. C. de caméléon. |
| — 0,63 gr. d'acide oxalique, | 54, C. C. — |

Comme on l'a déjà dit, l'oxalate de sodium peut aussi être employé pour la fixation du titre du caméléon. L'équivalent des quantités précédentes serait 0,570 gr.

¹ Pour la préparation de l'acide oxalique pur, voy. Alcalimétrie, p. 92.

4. FIXATION DU TITRE AVEC LE PRUSSATE JAUNE DE POTASSE.

*Gintl*¹ recommande le prussiate jaune pour fixer le titre du caméléon; je n'y trouve pas d'avantage, à moins que ce ne soit pour doser ensuite le prussiate jaune lui-même. Comme il se forme toujours du prussiate rouge, qui donne à la liqueur une teinte jaune, le changement de couleur n'est pas aussi net qu'avec le sel de fer, où un liquide tout à fait incolore devient subitement rouge rose pâle. En outre, il se forme toujours un trouble de nuance de verre d'urane, qui n'est pas sans inconvénient. Comme le sel double de fer peut se conserver des années et même dans une boîte, il n'y a pas de raison pour le rejeter. Ajoutons encore que le caméléon est plus souvent employé pour doser des sels de fer que le prussiate de potasse, et il vaut toujours mieux fixer le titre d'une liqueur avec la substance même que l'on voudra mesurer plus tard dans une combinaison.

5. FIXATION DU TITRE PAR VOIE IODOMÉTRIQUE

*J. Volhard*² préfère le procédé iodométrique à tous les autres. Si, dans une solution d'iodure de potassium acidifiée par l'acide chlorhydrique, on fait tomber goutte à goutte la solution de caméléon, immédiatement une quantité d'iode correspondant à l'oxygène actif du caméléon devient libre; cet iode reste en dissolution dans l'iodure de potassium (ce dernier doit par conséquent être en excès) et on le titre à l'aide de l'hyposulfite de sodium³.

Pour la fixation du titre, on étend 10 C. C. d'une solution d'iodure de potassium (contenant environ 0,5 gr. de ce corps) avec 150 C. C. d'eau et on ajoute environ 5 C. C. d'acide chlorhydrique pur exempt de chlore. Maintenant, on verse, en agitant continuellement, un volume mesuré (20 C. C. environ) de la solution de caméléon à titrer, on ajoute ensuite une quantité déterminée et en excès d'hyposulfite de sodium et on titre l'excès à l'aide d'une solution décime d'iode. Si des centimètres cubes d'hyposulfite de sodium on retranche 1/10 des centimètres cubes de solution d'iode employés et si l'on divise par les centimètres cubes de caméléon, on obtient le facteur du permanganate de potassium.

Lorsqu'on emploie le permanganate de potassium pour le dosage du manganèse, du protoxyde de manganèse (voy. plus loin), il faut considérer qu'il ne cède aux sels de protoxyde de manganèse que les 3/5 de son oxygène, qui, lors de la fixation du titre, sont mesurés sous forme d'iode. Par conséquent, 5 atomes d'oxygène mesurés sous forme d'iode correspondent

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VI, 446.

² *Liebig's Annalen*, XCCVIII, 333.

³ Voyez le chapitre : Iode et hyposulfite de sodium.

à 3 atomes de manganèse (par suite, 79,8 milligr. d'oxygène = 164,4 milligr. de manganèse).

Calcul des analyses faites avec le caméléon.

En général, on prend comme point de départ la quantité de fer métallique qui est indiquée par la quantité employée des liqueurs empiriques. Si celles-ci sont exactes ou rectifiées par fixation du titre, il suffit de multiplier la quantité de fer par le facteur qui est indiqué pour chaque substance.

On trouve toujours ce facteur en divisant le poids équivalent d'un corps, qui absorbe 1 atome d'oxygène, par 2 équivalents de fer, qui, sous forme d'oxydure, absorbent également 1 atome d'oxygène. Supposons que l'on cherche à doser l'acide oxalique anhydre d'après la quantité de solution empirique de caméléon, on lit sur la burette le fer contenu dans le protoxyde, et on le multiplie par :

$$\frac{C^2O^3}{2Fe} = \frac{35,91}{53,88} = 0,6426.$$

Si l'on cherche à doser le plomb d'après l'oxalate de plomb, le facteur est $\frac{Pb}{2Fe}$, et, si l'on veut trouver l'oxyde de plomb, le facteur est $\frac{PbO}{2Fe}$. Pour l'acide permanganique, qui cède 5 atomes d'oxygène, il est égal à $\frac{Mn^2O^7}{10Fe}$ ¹.

Remarques pratiques sur l'emploi du caméléon.

La solution de caméléon est employée dans trois conditions différentes :

1° Directement, pour le protoxyde de fer, l'acide oxalique, les oxalates de calcium et de plomb, le ferrocyanure de potassium, l'acide azoteux, l'oxyde de molybdène, le bleu de Berlin, le ferricyanure de potassium (après une préparation préliminaire pour ces trois derniers) ;

2° Dans les dosages par reste pour des corps oxydants, qui ont été réduits par un excès de protoxyde de fer dont la quantité est connue : peroxydes, acide azotique, acide chromique, acide chlorique, chlorure de chaux, etc. ;

3° Pour des corps réducteurs après action préalable sur le sulfate de peroxyde de fer : acide sulfhydrique, sulfure de zinc, sulfure de cadmium, cuivre métallique, protoxyde de cuivre, etc.

- Dans tous les cas, l'analyse par le caméléon se termine par une couleur rougeâtre, qui indique à proprement parler qu'il y a déjà un excès de la liqueur titrée. Cet excès est d'autant moins important que la quantité de caméléon employée est plus grande. Comme ces opérations doivent

¹ $Mn^2O^7 + 10FeO = 5Fe^2O^3 + 2MnO.$

toujours avoir lieu dans des liquides très étendus, on peut de la manière suivante se mettre à l'abri de cette petite erreur. On mélange l'eau destinée à la dilution avec la quantité d'acide sulfurique encore nécessaire et on la colore en rouge clair avec quelques gouttes de caméléon ; on met de côté une partie de ce liquide et dans l'autre on introduit la substance à doser. On verse maintenant le caméléon à l'aide de la burette jusqu'à ce qu'on ait produit la même coloration que dans l'autre partie. On n'a alors rien à retrancher, puisque l'excès est égal à celui qui existait déjà auparavant.

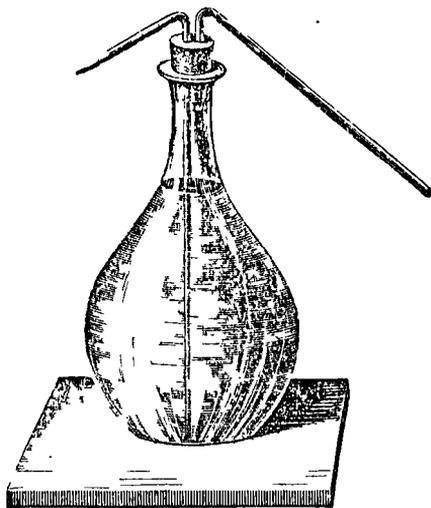


Fig. 99. — Fiole à jet pour la conservation du caméléon.



Fig. 100. — Flaçon à acide sulfurique avec pipette à boule en caoutchouc.

La couleur du caméléon est le plus souvent si intense, que la liqueur n'offre pas de transparence et on ne peut pas apercevoir la partie concave du ménisque. On fait la lecture à l'affleurement du bord supérieur du liquide, qui apparaît comme une ligne droite, si l'on a la précaution de tourner le dos à une fenêtre, de placer la burette un peu de côté en pleine lumière et de tenir à quelque distance derrière elle une feuille de papier blanc. On peut alors lire commodément les dixièmes de centimètre cube, si l'on est habitué à faire des observations barométriques. Dans ce cas, l'emploi du flotteur d'*Erdmann* facilite beaucoup la lecture.

La solution de caméléon bien préparée se conserve bien mieux qu'on ne pense ; le titre reste souvent plus de trois mois sans subir d'altération. Seulement c'est un liquide qui mousse facilement, et il est assez difficile de faire disparaître les bulles qui se forment à la surface. Pour les éviter, on versera la solution contre les parois de la burette ou mieux on gardera la liqueur dans une fiole à jet (fig. 99), et en soufflant fortement par le tube latéral on fera arriver le caméléon en filet continu contre la paroi de la

burette. Il y a encore un autre avantage à conserver ainsi le caméléon. D'abord on n'ouvre pas le flacon chaque fois qu'il faut remplir la burette; et dès lors on évite les poussières atmosphériques; s'il y a un dépôt, le liquide n'est pas troublé. Le bouchon n'est jamais en contact avec la liqueur, et, quand la fiole est à demi vide, on peut, en l'inclinant légèrement, voir s'il y a un dépôt. S'il n'y en a pas, il est inutile de reprendre le titre.

Quant à l'acide sulfurique, dont il faut faire un si fréquent usage, on le prendra avec une pipette munie d'une boule en caoutchouc (fig. 100). On presse sur la boule, on laisse l'acide sulfurique monter dans le tube, et aussitôt on transporte ce dernier au-dessus du vase destiné à recevoir l'acide. Pour éviter les projections lorsqu'on opère avec des liquides chauds, il vaudra mieux employer de l'acide un peu étendu; du reste, l'acide s'étend de lui-même en absorbant l'humidité atmosphérique.

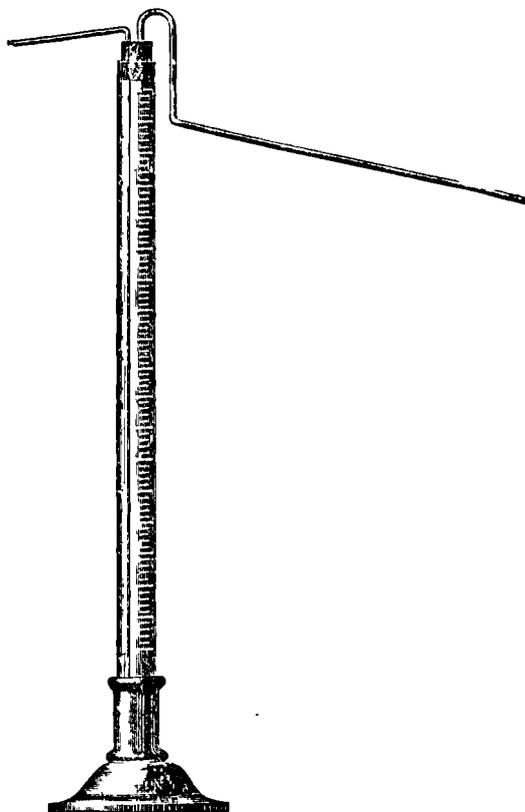


Fig. 101.

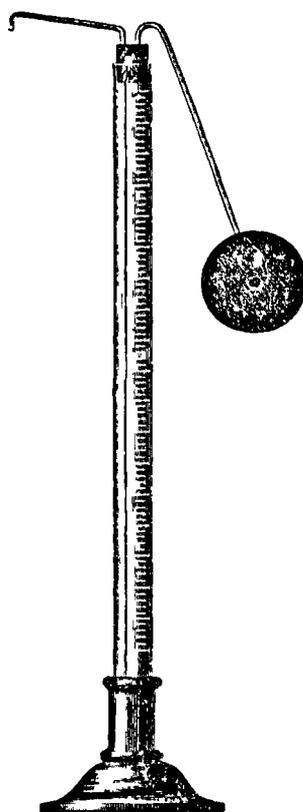


Fig. 102.

On ne trouve pas facilement dans le commerce des boules en caoutchouc munies d'un ajutage; on est par suite obligé de prendre un ballon comme ceux dont les enfants se servent pour jouer et dans lequel on mastique solidement le tube de verre avec de la gomme laque.

La solution de caméléon ne peut pas être mise en contact avec les matières organiques solides sans éprouver une décomposition. C'est pourquoi on se sert des burettes à jet à tube latéral d'insufflation ou à boule en caoutchouc. On verse la solution de fer dans un ballon à large col, on étend fortement avec de l'eau froide et on commence l'opération. A l'aide d'une des burettes représentées par les figures 101 et 102, on fait couler le caméléon dans la solution de fer, pendant que, tenant le ballon de la main gauche par le col, on imprime au liquide un mouvement giratoire. Tant que la coloration rouge disparaît, on peut laisser couler le caméléon en jet continu; mais, quand la tache colorée devient plus large, on ne verse plus que goutte à goutte et avec précaution, et on agite après chaque addition de caméléon. Une goutte de caméléon de plus qu'il n'en faut suffit pour colorer tout le liquide en rouge rose pâle. On lit alors les centimètres cubes employés et on inscrit le nombre sur une feuille de papier collée sur le flacon, en ajoutant la date du jour où l'on a pris le titre. L'essai est fini quand la teinte rouge est permanente après agitation, peu importe si elle disparaît peu de temps après.

Correction des analyses dans lesquelles on a dépassé le point final.

Lorsqu'on titre le peroxyde de fer, on ne dépasse que rarement le point final, parce que le changement de couleur a lieu instantanément; mais avec l'acide oxalique il peut arriver facilement que l'on termine avec une teinte rouge un peu vive. Pour faire disparaître cette erreur, on prépare une solution de fer égale à 1/10 de la solution empirique de caméléon en dissolvant 0,1 gr. de fil de fer ou plus simplement 0,7 gr. de sel double de fer dans l'acide sulfurique et étendant à 100 C. C., et avec ce liquide contenu dans une burette divisée en dixièmes de C. C. on fait disparaître la coloration rouge. Ces centimètres cubes employés représentent des milligrammes de fer et on les retranche de la quantité de fer lue sur la burette. Relativement à la conservation d'une pareille solution, voy. p. 193.

Fer.

Si m gr. de fer correspondent à k C. C. de caméléon, 1 C. C. de caméléon = $\frac{m}{k}$ gr. de fer métallique.

Fer métallique $\times 1,2856$ = protoxyde de fer.
 — $\times 1,4284$ = sesquioxyde de fer.
 — $\times 2,0692$ = carbonate de prot. de fer.
 — $\times 4,9646$ = sulfate de fer cristallisé.

Fer métallique $\times \frac{\text{poids équiv.}}{27,9\frac{1}{2}}$ = toute combinaison de fer renfermant 1 de fer.

Fer métallique $\times \frac{\text{poids équiv.}}{55,88}$ = toute combinaison de fer renfermant 2 de fer.

$$\frac{\text{Fer métallique} \times 71,84}{53,88} = \text{protoxyde de fer.}$$

$$\frac{\text{Fer métallique} \times 79,82}{53,88} = \text{sesquioxyde de fer.}$$

$$\frac{\text{Sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium}}{7} = \text{fer métallique.}$$

Il vaut mieux doser le fer avec le fer ou le sel double plutôt qu'avec l'acide oxalique. Si l'on a pris le titre avec un fil de fer et si l'on veut doser le fer métallique, il n'y a qu'une simple proportion à calculer. Lorsque des quantités égales de fer donnent des nombres égaux avec le caméléon, on peut être certain de l'exactitude des résultats.

Si la dissolution renferme le fer à l'état de protoxyde, elle est toute prête pour le dosage.

Si le fer est à l'état de peroxyde, il faut d'abord le ramener au minimum d'oxydation.

S'il y a à la fois les deux oxydes et si l'on veut les doser séparément, on détermine d'abord le protoxyde immédiatement après la dissolution ; ensuite dans un volume nouveau égal au premier on réduit tout, on dose de nouveau et, en retranchant de la totalité du fer celui qu'on avait trouvé la première fois à l'état de protoxyde, on a la quantité du métal qui était peroxydé.

Lorsqu'on dissout une substance contenant du protoxyde de fer qui

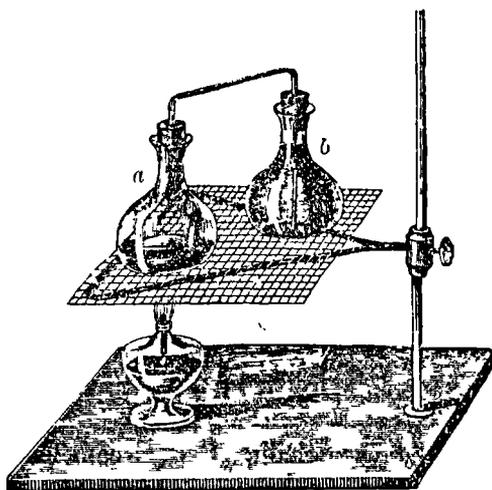


Fig. 103. — Dissolution du minerai de fer.

doit être dosé tel quel, il faut pendant l'opération éviter toute cause d'oxydation. Pour cela, on pourra disposer un petit appareil analogue à celui de la figure 103. Dans le ballon de gauche se trouve la substance avec de l'acide chlorhydrique concentré. On y projette un peu de bicarbonate de sodium ou de magnésite, et l'on ferme aussitôt. Le gaz se dégage en traversant l'eau distillée qui remplit le deuxième ballon. On chauffe le premier, jusqu'à ce que la dissolution soit complète.

Tout d'abord il se dégage de

l'acide carbonique qui chasse l'air, puis il se forme des vapeurs qui déplacent le gaz. En éloignant la lampe, la vapeur se condense et l'eau distillée passe par absorption dans le ballon où s'est faite la dissolution. La liqueur est de cette façon étendue et refroidie, de sorte qu'on peut la verser dans un vase plus grand et procéder au dosage. Si l'on voulait tout

réduire à l'état de protoxyde, il serait inutile de prendre ces précautions.

La réduction du peroxyde en protoxyde se fait le mieux avec le zinc métallique, qui doit naturellement être exempt de fer. Le zinc ordinaire en renferme toujours un peu, parce que presque toujours il a été coulé dans des moules en fer, ou fondu dans des vases du même métal. On peut prendre dans les usines métallurgiques le zinc qui s'est condensé dans les allonges en terre ; celui-là est suffisamment pur pour faire les réductions. Il ne renferme que des traces de fer qui ne correspondent qu'à quelques gouttes de la solution de caméléon pour 2 à 3 grammes du zinc dissous dans l'acide sulfurique distillé. Mais on peut aussi se procurer du zinc pur dans les fabriques de produits chimiques, ce qui est toujours préférable. On peut opérer la réduction par le zinc de différentes façons.

On jette dans la solution chlorhydrique concentrée et encore chaude quelques morceaux de zinc, qui se dissolvent avec un dégagement tumultueux d'hydrogène. Aussitôt qu'un morceau est dissous, on en jette un second, sans quoi il se produirait une nouvelle oxydation ou du moins la réduction s'arrêterait. Celle-ci se fait rapidement, mais elle exige une certaine attention. On reconnaît qu'elle est complète à ce que le liquide est tout à fait incolore ; ou bien en touchant une goutte de sulfocyanure de potassium, déposée sur une assiette ou un morceau de papier blanc, avec une goutte du liquide prise avec une baguette en verre, il ne doit pas se produire de coloration rouge. Pour opérer la réduction par ce moyen, on dissout le corps dans un large tube à essais, que l'on tient incliné pendant la réaction du zinc, de sorte qu'il s'établisse dans le liquide un courant qui en amène successivement toutes les parties en contact avec le zinc.

Dans un liquide étendu et froid la réduction se fait lentement. On opère dans une éprouvette à pied (fig. 104), au fond de laquelle on met quelques gros morceaux de zinc amalgamé et par-dessus une lame de platine. L'hydrogène se dégage sur le platine, et la réduction se fait au contact du platine et au contact du zinc.

Elle marche plus rapidement et plus sûrement dans une fiole renfermant une assez grande quantité de *zinc amalgamé* pour que le liquide étendu le recouvre tout juste. Il se dégage peu d'hydrogène, mais cependant la réduction est vive, parce qu'en général ce n'est pas l'hydrogène à l'état gazeux qui agit. On ferme la fiole avec une lame de verre pour empêcher le renouvellement de l'air ; on remet de temps en temps de nouveaux morceaux de zinc sur lesquels on a versé quelques gouttes de mercure pour

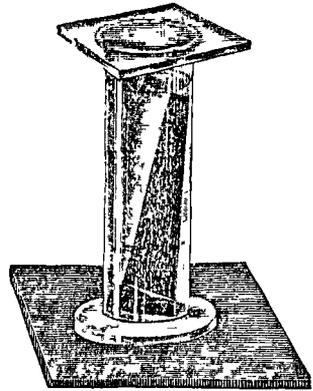


Fig. 104. — Réduction du peroxyde de fer en protoxyde.

remplacer ce métal qui se dissout. On peut garder le zinc dans cette fiole en le recouvrant d'eau additionnée de quelques gouttes de carbonate d'ammonium et l'avoir ainsi toujours prêt. L'amalgame a l'avantage de ne permettre la dissolution que d'une quantité de zinc correspondant au peroxyde de fer réduit, puisqu'un acide étendu n'attaque pas le zinc amalgamé. Sans cela, tout l'acide libre est saturé par le zinc.

Enfin, la réduction est très rapide dans une *capsule en platine couverte* et elle exige peu de zinc. Il se forme un élément de pile, et de toute la surface de platine mouillée il se dégage de l'hydrogène qui produit la réaction.

Si l'on veut déterminer la teneur en fer métallique, on prend le titre du caméléon avec 0,1 gr. de fer en fil, ou 0,7 gr. de sel double de fer. Voici un exemple :

Fixation du titre. Pour 0,7 gr. de sel double de fer, il fallut 17,3 C. C. de caméléon. Or 0,7 gr. de sel double correspond à 0,1 gr. de fer ¹, donc 1 C. C. caméléon = $\frac{0,1}{17,3} = 0,00578$ gr. de fer; on aurait dû employer 10 C. C. de la liqueur empirique, par conséquent $17,3 \times 10 = 173$, et le facteur pour le liquide précédent = $\frac{10}{17,3} = 0,578$.

Analyse. 1 gramme de sulfate de fer exigea 32,6 C. C. de caméléon, à combien de fer cela correspond-il?

D'après le titre précédent, 32,6 fois 0,00578 donnent 0,188428 gr. de fer ou 18,84 p. 100, ou $32,6 \times 0,578 = 18,84$ C. C. = 0,1884 Fe = 18,84 Fe p. 100.

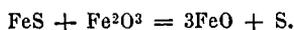
Nous donnerons dans le chapitre des Applications pratiques la marche à suivre pour les analyses des minerais de fer et des scories.

Voici encore un exemple de la rigueur avec laquelle le caméléon permet de doser le fer. On prépara en même temps deux dissolutions, renfermant par litre, l'une 1,5767 gr. de permanganate de potassium, l'autre 1,9564 gr. de sel double de fer; les deux liquides étaient donc équivalents. Voici les résultats des opérations :

| SOLUTION DE FER EMPLOYÉE | QUANTITÉ DE FER CONTENUE | SOLUTION DE CAMÉLÉON EMPLOYÉE | FER TROUVÉ |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------|
| 1 C. C. | 0,00028 gr. | 1 C. C. | 0,000280 gr. |
| 1,4 » | 0,000392 » | 1,4 » | 0,000392 » |
| 1,8 » | 0,000504 » | 2 » | 0,000506 » |
| 3,2 » | 0,000896 » | 3,2 » | 0,000896 » |
| 4,8 » | 0,001344 » | 4,8 » | 0,001344 » |
| 8 » | 0,00224 » | 8,2 » | 0,002296 » |
| 8,8 » | 0,002464 » | 8,9 » | 0,002492 » |
| 20 » | 0,00560 » | 20,2 » | 0,005684 » |
| 25 » | 0,00700 » | 25,2 » | 0,007056 » |
| 30,8 » | 0,008624 » | 31 » | 0,008680 » |

On voit par ces nombres que cette méthode est une des plus délicates de l'analyse chimique. Si l'on ajoute à 100 C. C. d'eau quelques gouttes d'acide sulfurique pur, puis une goutte de la solution de caméléon employée plus haut, la coloration rouge est déjà saisissable; avec 2 gouttes elle est tout à fait nette. Or 2 gouttes représentent $\frac{1}{12}$ de C. C., et cela correspond à $\frac{0,00028}{12} = 0,000023$ gr., c'est-à-dire environ $\frac{1}{50}$ de milligramme de fer. On pourra donc, en prenant une solution très étendue de caméléon, doser de très petites quantités de fer, comme cela arrive dans les eaux de fontaine, les eaux minérales, les cendres de plantes, les cendres du sang, le sulfate de sodium brut, les marnes, etc., et l'on fera la réduction dans une capsule en platine avec très peu de zinc.

Lorsque le fer est en petite quantité dans des liqueurs étendues, comme dans les eaux, les eaux mères, etc., il faut d'abord le précipiter. On y arrive en évaporant avec de l'acide chlorhydrique et en précipitant avec le sulfure de sodium. En chauffant à l'ébullition, le sulfure noir de fer se ramasse en flocons, que l'on peut arrêter facilement sur le filtre. On les lave avec de l'eau bouillante, en ayant soin qu'ils soient toujours plongés sous l'eau et ne subissent pas le contact de l'air. On décompose ensuite le précipité noir avec de l'acide sulfurique, en chauffant jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur de l'hydrogène sulfuré, et après refroidissement on peut titrer immédiatement. On peut aussi traiter le sulfure par le sulfate de peroxyde, ce qui produit 3 molécules de protoxyde :



Il ne faudra dans ce cas faire le calcul que sur le tiers du caméléon employé.

Il est plus long et moins certain de précipiter le fer à l'état de bleu de Prusse, de décomposer celui-ci avec la potasse et de mesurer dans la liqueur le prussiate jaune formé.

Manganèse.

| | | | | |
|----|---|--------|---|----------------------------------|
| Fe | × | 0,2942 | = | Mn. |
| Fe | × | 0,3797 | = | MnO. |
| Fe | × | 0,4655 | = | MnO ² . |
| Fe | × | 0,5941 | = | Mn ² O ⁷ . |

Dans toutes les méthodes proposées pour le dosage du manganèse, ce métal est séparé sous forme de peroxyde. La proportion du peroxyde de manganèse produit est déterminée par décomposition à l'aide d'un agent réducteur, ou bien on détermine la quantité du corps oxydant (caméléon), qui a produit la transformation complète du manganèse en peroxyde.

*John Pattinson*¹ oxyde le manganèse à l'aide d'une solution de chlorure de chaux, qui, en présence d'une quantité suffisante de perchlorure de fer (ce dernier agit comme l'oxyde de zinc; voyez plus loin), sépare tout le manganèse à l'état de peroxyde. Pour doser ce dernier, on le fait agir sur une solution acide de sulfate de fer employée en quantité mesurée et en excès; il se forme alors du peroxyde de fer. La quantité de peroxyde de manganèse est donnée par le dosage à l'aide du caméléon du sulfate de protoxyde de fer qui n'a pas été décomposé² :



Pour précipiter le peroxyde, on mélange la solution de manganèse contenant le perchlorure de fer (il doit y avoir moitié autant de fer que de manganèse) avec une quantité suffisante de chlorure de chaux, on chauffe le liquide à 60-70°, et ensuite, en agitant, on ajoute un excès de carbonate de calcium précipité³.

La solution de chlorure de chaux employée par *Pattinson* renferme 15 gr. par litre de ce composé. Le liquide clair est décanté et conservé dans des flacons bouchés. La solution de sulfate de fer (ou mieux de sel double de fer) doit contenir environ 10 gr. de fer par litre. Pour la préparer, on dissout environ 53 gr. de sulfate de protoxyde de fer dans un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 3 parties d'eau.

D'après la méthode de *Hampe*⁴, on oxyde le manganèse à l'ébullition au moyen de l'acide azotique concentré (poids spécifique 1,47, point d'ébullition 123°) et du chlorate de potassium. On sépare le peroxyde de manganèse par filtration et on le dose comme précédemment⁵. Nous devons faire remarquer que la transformation du peroxyde n'est complète que si l'acide azotique possède la force indiquée et si le chlorate de potassium est ajouté au liquide bouillant en petite quantité et en deux fois, soit environ 3 gr. ajoutés en deux fois, à cinq ou dix minutes d'intervalle. Si la solution à oxyder renferme beaucoup d'acide sulfurique, il faut éliminer ce dernier en le précipitant par l'azotate de baryum⁶; de même l'acide chlorhydrique doit aussi être expulsé avant l'oxydation du manganèse par ébullition avec

¹ *Journ. of the chem. Soc.*, 1879, 365.

² *Pattinson* dose le reste du fer par titrage à l'aide du bichromate de potassium (voy. le chap. Bichromate de potassium et protoxyde de fer).

³ Pour préparer ce corps, on précipite une solution de chlorure de calcium par le carbonate de sodium à la température de 80° environ, en ayant soin qu'il reste un peu de chlorure de calcium non décomposé.

⁴ *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1883, 328.

⁵ A la place du sulfate de protoxyde de fer, on peut aussi employer pour la réduction du peroxyde une quantité déterminée et en excès d'acide oxalique et titrer l'excès de ce dernier à l'aide du caméléon. (Voy. Peroxyde de manganèse.)

⁶ On n'a pas à se préoccuper des petites quantités de soufre ou d'acide sulfurique renfermées dans la fonte et les minerais de fer.

un excès d'acide azotique concentré. L'acide phosphorique ne nuit que lorsqu'il est en grande quantité. Dans le cas de la présence de grandes proportions de cobalt, de bismuth et de plomb, on redissout le peroxyde de manganèse filtré et lavé dans l'acide azotique, en ajoutant de l'acide oxalique, et on réoxyde par le chlorate de potassium; le cuivre, l'étain, le zinc et le nickel n'ont aucune influence sur la réaction.

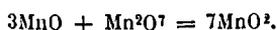
La méthode de *Hampe* offre sur celle de *Volhard* (voy. plus loin) l'avantage de pouvoir être employée pour le dosage du manganèse dans la fonte, le ferromanganèse, sans préparation préliminaire. Comme l'acide chlorhydrique est le dissolvant le plus convenable pour les minerais de fer les plus différents, il faut, pour pouvoir employer la méthode de *Hampe*, éliminer d'abord complètement l'acide chlorhydrique, ce que n'exige pas la méthode de *Volhard*.

C. *Meineke*, qui a soumis à un examen approfondi la méthode de *Hampe*, a trouvé que la séparation du manganèse n'est pas complète, que les résultats, comparés à ceux fournis par l'analyse pondérale et la méthode de *Volhard*, sont un peu trop faibles. Mais pour les essais industriels les différences n'offrent que peu d'importance.

C. *Särnström* ¹ mélange d'abord la solution acide de manganèse avec un grand excès d'une solution saturée de bicarbonate de sodium, et dans cette solution il transforme le carbonate de manganèse en peroxyde à l'aide du caméléon. On ajoute ce dernier, en agitant, jusqu'à coloration rose persistante. 3 équivalents de protoxyde de manganèse correspondent à 1 équivalent de permanganate de potassium.

En présence de fer (on admet que ce dernier se trouve en solution à l'état de peroxyde), l'addition du bicarbonate de sodium produit un précipité, qui toutefois ne nuit pas à l'oxydation ultérieure du manganèse par le caméléon, mais au contraire favorise le dépôt de peroxyde de manganèse, de sorte que l'on doit même recommander de mélanger les solutions de manganèse exemptes de fer avec une quantité convenable de perchlorure de fer.

De toutes les méthodes qui ont été proposées pour le dosage du manganèse (même en présence du fer), celle de *Volhard* ² est sans contredit la plus élégante et la plus exacte. Cette méthode a été introduite dans tous les laboratoires et adoptée par la plupart des analystes comme méthode normale. Elle est basée sur la transformation du protoxyde de manganèse en peroxyde à l'aide du caméléon, *en présence d'un oxyde métallique fortement basique* ³ :



¹ *Jern.-Kent. Annal.*, 1881, n° 7.

² *Liebig's Annalen*, XCCVIII, 318.

³ La première idée est due à Guyard (*Bulletin de la Soc. Chem. de Paris*, I, 88);

Si l'on oxyde le manganèse à l'aide du caméléon en présence d'un sel métallique, comme le sulfate de zinc choisi par *Volhard*, il se produit un précipité de peroxyde de manganèse mélangé avec l'oxyde du sel métallique employé, par conséquent avec de l'oxyde de zinc, si c'est le sulfate de ce métal que l'on emploie. En présence d'oxyde de zinc, il se forme dans la solution sulfurique un volumineux précipité brun rouge; ce précipité est roux dans la solution chlorhydrique du sel de manganèse.

Dans les liquides ne renfermant que de très faibles quantités de fer, le dosage du manganèse est effectué de la manière suivante : A la solution, qui ne doit pas contenir plus de 0,25 gr. de manganèse (métallique) par 100 C. C., on ajoute 25 à 30 gr. de sulfate de zinc et on acidifie avec de l'acide azotique pur, si la réaction du liquide n'est pas acide. Les solutions contenant une grande quantité d'acide libre sont neutralisées par le carbonate de sodium jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant, et on acidifie ensuite avec de l'acide azotique pur. Maintenant, on chauffe le liquide à l'ébullition, et *en faisant tourner vivement celui-ci* on verse le caméléon jusqu'à ce que sa couleur ne disparaisse plus.

Si la solution à titrer renferme de grandes quantités de fer, il faut tout d'abord éliminer ce métal. *Volhard* emploie pour cela le blanc de zinc du commerce, préalablement calciné dans un creuset de Hesse ou en porcelaine et délayé avec de l'eau après refroidissement. L'oxyde de zinc, séparé par lévigation des grains de zinc qu'il pouvait contenir, est conservé dans un flacon avec de l'eau.

Si à une solution de fer, *contenant ce métal exclusivement sous forme de sel de peroxyde*, on ajoute un excès d'oxyde de zinc, le fer se précipite à l'état d'hydrate en combinaison avec l'oxyde de zinc. Si la solution renferme de grandes quantités d'un acide libre, on neutralise d'abord celui-ci avec du carbonate de sodium ou de la soude caustique et on ajoute ensuite une quantité d'oxyde de zinc lévigué suffisante pour la précipitation du fer. La précipitation est achevée lorsque la solution foncée du sel basique de fer se coagule subitement et que le liquide surnageant le précipité (qui présente une coloration rouge de chair) offre un aspect laiteux. On verse maintenant le liquide dans un ballon jaugé, on remplit avec de l'eau, on laisse déposer le précipité et on titre, comme plus haut, avec le caméléon, une partie aliquote du liquide filtré, acidifiée avec de l'acide azotique pur.

D'après les indications de *Volhard*, le liquide titré jusqu'à la réaction finale avec le permanganate de potassium conserve pendant longtemps la coloration rouge, même lorsqu'on l'agite et qu'on le laisse digérer au bain-marie. Ces observations ont été aussi faites dans notre laboratoire.

Habich (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, III, 274), Morawski et Stingl (*Journ. f. prakt. Chem.*, XVIII, 96) se sont aussi occupés de cette méthode. La méthode de Särnström est une modification de celle de *Volhard*.

Il nous suffit de constater que la coloration rouge produite par le caméléon persiste pendant un temps suffisant et que la réaction finale peut être déterminée avec une grande certitude. Par contre, *Meineke* avance, à la suite d'un grand nombre d'expériences, que la coloration du caméléon disparaît bientôt, lorsque le liquide est abandonné au repos, et que, lorsqu'on le chauffe, il se décolore en dégageant de l'oxygène, de sorte que dans certaines circonstances on peut ajouter en plus presque jusqu'à 30 p. 100 de la quantité de caméléon primitivement employée jusqu'à l'apparition de la réaction finale pour que la coloration rouge persiste. De même, *Meineke* a constaté que, en faisant digérer le précipité manganique au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu, il se dissout en abandonnant de l'oxygène. Pour ces raisons, *Meineke* a modifié comme il suit le procédé de *Volhard*.

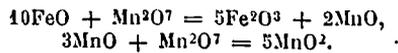
On dissout la substance manganésifère dans l'acide chlorhydrique, on oxyde, s'il y a du protoxyde de fer, avec un peu de chlorate de potassium, on élimine l'excès d'acide par évaporation et on neutralise comme il a été déjà dit. Pendant ce temps, on a dissous dans un ballon d'un demi-litre 25 à 30 gr. de sulfate de zinc dans l'eau froide et ajouté à cette solution une quantité mesurée de caméléon plus que suffisante pour transformer en peroxyde le manganèse à doser. Dans cette solution on verse, *en agitant vivement*, le liquide précipité par l'oxyde de zinc, qui renferme en suspension le précipité de fer, on remplit le ballon jusqu'à la marque, on mélange bien et l'on filtre sur de l'amiante ou de la laine de verre. Dans une partie aliquote du liquide filtré, on détermine l'excès de permanganate de potassium à l'aide d'une solution de protochlorure d'antimoine. Dans ce but, on ajoute à une quantité mesurée (25 C. C.) de protochlorure d'antimoine 35 C. C. d'acide chlorhydrique et ensuite la portion mesurée du liquide filtré contenant du permanganate de potassium en excès. Comme, en observant les proportions indiquées, on a employé plus de protochlorure d'antimoine qu'il n'en fallait pour la réduction du caméléon, la solution contient maintenant du protochlorure d'antimoine non décomposé, que l'on détermine à son tour avec la solution du caméléon.

Pour effectuer le titrage du manganèse d'après *Meineke*, on a par conséquent besoin, outre le caméléon, d'une solution de protochlorure d'antimoine.

Préparation de la solution de caméléon d'après Volhard.

Si l'on dissout juste 3,833 gr. de permanganate de potassium pur et sec dans 1 litre d'eau, 1 C. C. de la solution correspond exactement à 2 milligrammes de manganèse. Cependant, comme en général l'eau distillée renferme des substances qui réduisent le caméléon, et que par suite de

cette circonstance la teneur de la solution diminue peu à peu, il est bon de dissoudre dans 1 litre d'eau une quantité un peu plus grande du sel en question, à peu près 3,85 gr., et de déterminer la teneur de la solution après un séjour de huit jours environ dans un flacon bouché. On peut naturellement employer comme solution de caméléon toute autre solution, comme par exemple celle qui sert pour le dosage du fer. Si une pareille solution est titrée pour le fer, on obtient le titre pour le manganèse en multipliant le titre pour fer par 0,2942, car :



D'où il suit que :

Titre pour manganèse : titre pour fer = 3 Mn : 10 Fe,

ou

$$164,4 : 558,8.$$

Si l'on désigne par a le titre fer, le titre manganèse —

$$a \times \frac{164,4}{558,8}$$

ou

$$a \times 0,2942.$$

Le facteur pour transformer le titre fer en titre manganèse est donc = 0,2942.

Comme nous l'avons déjà dit, p. 195, *Volhard* se sert de la voie iodométrique par la fixation du titre du caméléon, et il calcule le titre manganèse avec la quantité d'iode séparée. Si l'on emploie l'acide oxalique cristallisé pour la fixation du titre du caméléon, il faut considérer que 628,5 gr. d'acide oxalique correspondent à 315,34 gr. de permanganate de potassium et à 164,43 gr. de manganèse.

3 Mn : 5 acide oxalique = 164,4 : 628,5. Le facteur pour transformer le titre acide oxalique en titre manganèse est donc = 0,26157.

*Préparation de la solution de protochlorure d'antimoine
d'après Meineke.*

On peut employer une solution de protochlorure d'antimoine de richesse quelconque et inconnue, puisqu'il suffit de déterminer sa valeur par rapport à celle du caméléon. On obtient une solution tout à fait convenable en dissolvant environ 15 gr. d'oxyde d'antimoine dans 300 C. C. d'acide chlorhydrique à 1,19 de densité et étendant à un litre.

Pour déterminer la valeur de cette solution par rapport à la solution du

caméléon, on en mélange 25 C. C. avec 35 C. C. d'acide chlorhydrique et 250 C. C. d'eau, puis on ajoute le caméléon jusqu'à apparition de la réaction finale. Il est à remarquer que, une fois celle-ci obtenue, la coloration du caméléon disparaît de nouveau au bout de peu de temps.

La méthode de *Volhard* n'est pas applicable en présence de grandes quantités de cobalt, de nickel et de plomb; mais, d'après *Meineke*, le cuivre n'est pas nuisible, parce qu'il est précipité par l'oxyde de zinc.

Il sera question des minerais de manganèse dans la seconde partie de cet ouvrage (Applications).

Peroxydes.

Tous les peroxydes qui donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique peuvent être traités par un poids connu de sulfate double de fer et d'ammonium, dont on mesurera l'excès non décomposé avec le caméléon. Mais le peroxyde de manganèse (pyrolusite) est le seul composé naturel dont le dosage direct a une certaine importance. Les autres peroxydes, tels que ceux de cobalt, de nickel, de plomb, d'argent, doivent être séparés à l'état pur d'après les méthodes analytiques en usage, et dès lors on peut les peser directement, soit tels qu'on les obtient, soit après les avoir calcinés ou réduits par l'hydrogène. Ici le dosage iodométrique doit être préféré. Le peroxyde de cobalt ne peut pas être mesuré avec le caméléon, à cause de la couleur rougeâtre de son protochlorure.

Acide permanganique.

$$\begin{aligned} \text{Fe} \times 0,39606 &= \text{Mn}^2\text{O}^7. \\ \text{Fe} \times 0,5643 &= \text{KMnO}^4. \end{aligned}$$

Il est évident qu'en fixant le titre du caméléon on y dose l'acide permanganique. Ce dernier, Mn^2O^7 , se décompose en 2 équiv. de protoxyde de manganèse et abandonne 5 équiv. d'oxygène, qui oxydent 5 équiv. d'acide oxalique ou 10 équiv. de protoxyde de fer; le facteur est donc :

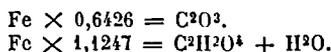
$$\frac{\text{Mn}^2\text{O}^7}{40\text{Fe}} = \frac{410,66}{279,4} = 0,39606.$$

Lorsqu'il s'agit de déterminer la teneur d'un liquide en acide permanganique, on y ajoute une quantité pesée de sel double de fer et de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la couleur ait disparu, et l'on titre l'excès de fer avec la solution de caméléon, jusqu'à coloration rouge.

De la quantité de fer contenue dans le sel double on retranche celle qui correspond à la solution de caméléon et l'on convertit le reste de fer en

acide permanganique ou en permanganate de potassium, à l'aide des facteurs précédents.

Acide oxalique.



Il est inutile de démontrer que l'on peut doser l'acide oxalique au moyen du caméléon, puisque celui-ci est titré à l'aide du premier; c'est en quelque sorte le dosage d'un corps par lui-même.

Les oxalates seront pesés, dissous dans une grande quantité d'eau (1 p. dans 400 d'eau), fortement acidulés par l'acide sulfurique, et titrés par le caméléon jusqu'à persistance de la couleur rouge. Les C. C. de caméléon employés seront transformés en C. C. d'acide oxalique normal, et ceux-ci rapportés ensuite au corps analysé. Les résultats sont exacts quand le titre du caméléon a été établi rigoureusement.

Je ne donnerai qu'un exemple : 1 gramme d'oxalate neutre de sodium sec fut dissous dans de l'eau distillée et étendu de manière à faire 500 C. C. On en prit chaque fois 100 C. C. avec la pipette, et on décomposa par le caméléon jusqu'à ce que la couleur rose fût permanente.

On employa :

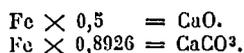
- 1° 16,2
- 2° 16,2
- 3° 16,2 C. C. de caméléon,

par conséquent, pour la quantité totale, il en faudrait 81 C. C.

Ceux-ci, réduits en acide oxalique normal d'après le titre du jour, correspondent à 14,945 C. C. d'acide normal, qui, multipliés par 0,06689 ($\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^4 = 66,89$), donnent 0,9996 gr., au lieu de 1 gr. d'oxalate de sodium. Comme on retrouve ici le poids total du sel, il en résulte que celui-ci est anhydre.

Les oxalates insolubles dans l'eau sont dissous dans l'acide chlorhydrique ou mieux dans l'acide sulfurique, et on peut ensuite les doser avec la solution empirique de caméléon, et calculer avec les facteurs fer donnés plus haut.

Calcium.



L'acide oxalique, qui forme avec le calcium un sel insoluble de composition constante, peut précipiter ce dernier de presque toutes ses combi-

naisons et permet alors de le doser avec une grande rigueur, même quand il n'est qu'en faible proportion.

D'après les règles de l'analyse chimique, on précipitera la chaux avec un oxalate soluble, après avoir éliminé avec l'ammoniaque le peroxyde de fer et l'alumine. On rassemble sur un filtre le précipité d'oxalate de calcium et on le lave. A l'aide d'un filet d'eau, on le fait tomber encore humide dans un vase à fond plat, et on ajoute assez d'eau et d'acide sulfurique pour que le sulfate de calcium formé se dissolve presque tout entier, et l'on titre l'acide oxalique avec le caméléon.

Il vaut mieux mesurer directement l'oxalate de calcium que de déterminer la quantité restante d'acide oxalique dans le liquide limpide qui recouvre le précipité.

On peut prendre directement le titre du caméléon avec une quantité pesée d'oxalate de calcium, et, comme on peut en calcinant l'oxalate en déduire la quantité correspondante de carbonate de calcium, on aura la valeur du caméléon en chaux caustique ou carbonatée.

Exemple : 1 gr. d'oxalate de calcium a laissé après calcination 0,674 gr. de carbonate de calcium ; 1 gr. d'oxalate de calcium mesuré avec le caméléon a exigé 75 C. C. de ce dernier. Par conséquent, 75 C. C. de caméléon = 0,674 gr. de carbonate de calcium, par conséquent 1 C. C. = $\frac{0,674}{75}$ = 0,009 gr. CaCO³.

Pour préparer l'oxalate de calcium, on précipite par l'acide oxalique une solution de chlorure de calcium additionnée d'ammoniaque. On laisse assez longtemps reposer dans un lieu chaud, on filtre et on lave avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus troublé par le nitrate d'argent. On sèche dans un endroit chaud jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement de poids. Le sel séché à l'air a pour formule CaC²O⁴ + 2H²O.

L'avantage sur les pesées, c'est qu'on n'a pas à tenir compte des cendres du filtre et on n'a pas de filtre à dessécher.

Plomb.

$$\text{Fe} \times 1,8167 = \text{Pb.}$$

On peut doser le plomb en le transformant en oxalate par précipitation avec un excès d'acide oxalique et titrant l'excès à l'aide du caméléon. Il faut que la précipitation soit complète. L'oxalate de plomb forme un précipité blanc qui se dépose facilement ; par un repos prolongé et plus rapidement par l'ébullition, il devient plus dense et cristallin et occupe un très petit volume. Il est très soluble dans les acides libres, dans l'acide acétique et dans les acétates ; il faut donc éviter avec soin la présence de cet

acide et de ses sels. S'il y a de l'acide azotique libre, on le neutralise avec du carbonate de sodium pur, que l'on n'ajoute pas cependant jusqu'à ce qu'il se forme un précipité. Le sel est surtout insoluble dans un liquide contenant un excès d'acide oxalique libre.

On transformera en solution azotique la combinaison de plomb en évitant un excès d'acide azotique ou en le neutralisant, puis on étendra fortement avec de l'eau, on portera à l'ébullition et l'on précipitera avec un excès d'acide oxalique, en ajoutant environ 1/3 de volume d'alcool, et on laissera reposer jusqu'au lendemain. Le précipité lavé avec un peu d'eau, mieux encore avec de l'alcool étendu, puis avec de l'eau, sera chassé du filtre dans un vase à précipité, additionné d'acide sulfurique concentré, légèrement chauffé et titré avec le caméléon. Le précipité blanc de sulfate de plomb ne gêne en rien l'opération.

(2 gr. d'azotate de plomb mesuré de cette façon ont exigé 67,5 C. C. de solution empirique de caméléon = 0,675 gr. de fer, et cette quantité, multipliée par 1,8467, donne 1,2465 gr. de plomb; d'après la formule, 1,250 gr.)

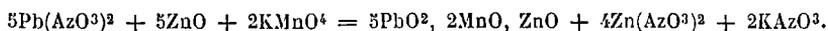
On peut très facilement transformer le procédé en une méthode par reste; on évite ainsi la filtration. L'azotate de plomb aussi neutre que possible est dissous dans un ballon de 300 C. C. Avec un volume connu et en excès d'acide oxalique normal on fait bouillir, on laisse refroidir et l'on remplit jusqu'au trait de jauge avec de l'eau. On prend 100 C. C. du liquide éclairci, on ajoute de l'acide sulfurique et on titre avec le caméléon. Si l'on a ajouté l'acide oxalique en quantités pesées de 0,225 gr. = 0,2 gr. Fe, ou de 0,450 gr. = 0,4 gr. Fe, et si maintenant on retranche le triple de la quantité exprimée en fer du caméléon employée pour 100 C. C. de la quantité d'acide oxalique ajoutée également exprimée en fer, le reste, multiplié par 1,8467, donne la quantité du plomb. Comme on l'a déjà dit, ce dosage est une méthode par reste, qui est toujours moins exacte que l'analyse directe.

Le chromate de plomb est bien plus insoluble que l'oxalate : il est tout à fait insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, mais il est soluble dans l'acide azotique et décomposé par l'acide chlorhydrique. On a proposé de traiter le chromate de plomb bien lavé par l'acide sulfurique et une quantité mesurée de sel double de fer, puis, en mesurant la quantité de ce dernier sel restant, de déduire le plomb de la quantité de sel de fer peroxydé. Mais la décomposition du chromate de plomb par le sel double se fait lentement, et il faut l'aider par la chaleur; en outre, le sel de plomb insoluble, sulfate ou chlorure qui reste, est toujours coloré en jaune. L'oxydation n'est donc pas complète, et c'est ce qui fait le défaut de la méthode. Le facteur serait dans ce cas $\frac{\text{Pb}}{3\text{Fe}} = \frac{103,15}{84,82} = 1,2311$.

A. E. Haswell¹ a recommandé, pour doser le plomb, de le transformer

¹ *Repertorium der analyt. Chemie*, I, 324.

en peroxyde, absolument comme on le fait pour le dosage du manganèse d'après *Volhard*. Il se produit alors la réaction suivante :

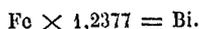


On mélange la solution neutre ou légèrement acide, pas trop étendue, avec de l'oxyde de zinc lévigué et à froid, en agitant le liquide; on ajoute le caméléon, jusqu'à ce que la solution surnageante offre une coloration rouge pâle. Si maintenant on chauffe, la coloration disparaît; mais, si l'on ajoute quelques gouttes de caméléon, elle apparaît de nouveau en même temps que se séparent les derniers restes de peroxyde de plomb, et alors elle ne disparaît plus même au bout d'un long temps. Il est convenable de fixer le titre du caméléon avec de l'azotate de plomb pur.

La solution à titrer ne doit contenir ni protoxyde de manganèse, ni sels de protoxyde de fer, de cobalt et de nickel. La présence de sels des métaux des terres alcalines, de chrome, de zinc et de fer (peroxyde) n'est pas nuisible.

*H. v. Juptner*¹ confirme les indications de *Haswell* et recommande la méthode.

Bismuth.



Le chromate de bismuth est tout à fait insoluble dans l'eau, et surtout en présence d'un excès d'ammoniaque. Il s'ensuit qu'on pourra précipiter l'oxyde de bismuth à l'état de chromate, décomposer celui-ci avec un poids connu de sel double de fer, et mesurer avec le caméléon l'excès de fer non peroxydé. Il faut d'abord dissoudre la combinaison bismuthique, ce qui se fera à chaud avec de l'acide azotique étendu. Si le sel de bismuth est déjà dissous, il faudra, dans ce cas comme dans le précédent, neutraliser d'abord l'acide libre avec de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité permanent, que l'on redissoudra avec quelques gouttes d'acide azotique. On verse alors une solution de bichromate de potassium et l'on chauffe; le précipité prend une teinte jaune vif semblable à celle du chromate de plomb et se dépose facilement. Dans un verre de montre on prend un essai du liquide limpide surnageant, et l'on s'assure qu'il ne donne plus de précipité avec l'ammoniaque ou le chromate de potassium. Quand cela a lieu et qu'il y a dans la liqueur un léger excès de bichromate de potassium, on chauffe de nouveau, puis on jette sur un filtre,

¹ *Oesterreichische Zeitschrift*, XXIX, 664.

on lave avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que le liquide passe incolore. On jette le précipité dans un vase à fond plat, et l'on y ajoute un poids connu de sel double de fer et de l'acide sulfurique, de façon à dissoudre en chauffant tout ce précipité, ce qui donne au liquide une couleur verte pure. On jette sur le filtre où le précipité a été lavé, afin de séparer le reste du chromate de bismuth, on lave et on mesure avec le caméléon le fer non peroxydé. Le chromate de bismuth renferme 207,5 de bismuth. L'acide chromique cède 3 équiv. d'oxygène, qui peroxydent 6 équiv. de protoxyde de fer renfermant 6 équiv. de fer métallique. Donc 6 équiv. de fer métallique ou $6 \times 27,94 = 167,64$ de fer correspondent à 207,5 de bismuth, par conséquent 1 de fer peroxydé correspond à $\frac{207,5}{167,64} = 1,2377$ de bismuth. Le sel double de fer renferme 17 de son poids de fer; on retranchera donc du septième du poids de sel double introduit le poids de fer peroxydé par le caméléon, et on multipliera la différence par 1,2377; le produit donnera le bismuth.

La décomposition du chromate de bismuth par le sel de fer est bien plus facile qu'avec l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique. En touchant une goutte du liquide à titrer avec une goutte de prussiate rouge de potasse sur une plaque de porcelaine, on s'assure s'il y a bien un excès de protoxyde de fer; il doit en être ainsi pour que tout l'acide chromique soit précipité.

Comme l'a montré *A. v. Reis*¹, le sel double $\text{Bi}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$ se précipite d'une solution mélangée avec de l'oxalate de potassium et de l'acide acétique. Le bismuth se distingue par là de tous les autres métaux qui forment des sels doubles avec l'oxalate de potassium et donnent par l'addition d'acide acétique concentré l'oxalate du métal, mais non le sel double. (*A. Classen.*)

H. Pattinson Muir et *C. Robbs*² ont appliqué cette propriété du bismuth au dosage volumétrique de ce métal. A la solution d'azotate de bismuth mélangée avec aussi peu que possible d'acide azotique on ajoute un excès d'acide acétique concentré, puis une solution normale d'oxalate de potassium en léger excès. Si l'on fait la précipitation du sel double de bismuth dans un ballon jaugé, on remplit jusqu'au trait de jauge; lorsqu'elle est achevée, on filtre et dans le liquide filtré on détermine l'excès d'oxalate de potassium.

Cuivre.

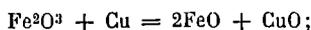
Avec le cuivre métallique : $\text{Fe} \times 0,5653 = \text{Cu}$.
Avec le protoxyde de cuivre : $\text{Fe} \times 1,1306 = \text{Cu}$.

1. Du cuivre métallique précipité est traité par le sulfate de peroxyde

¹ *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, XIV, 1175.

² *Chem. Soc.*, 1882, 1.

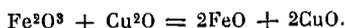
de fer, et le protoxyde de fer résultant de la réaction est mesuré avec le caméléon :



le facteur constant est donc $\frac{\text{Cu}}{2\text{Fe}} = 0,5653$.

Le cuivre doit être en solution sulfurique ou sous forme de bichlorure. Au moyen d'une baguette de zinc suspendue dans la solution, on précipite le cuivre sous forme d'une masse spongieuse. La précipitation est complète lorsque le liquide est devenu incolore et qu'une goutte prise avec une baguette de verre et déposée sur une plaque de porcelaine ne donne plus de tache brunâtre au contact de la solution d'hydrogène sulfuré. On décante alors le liquide avec précaution dans un gobelet de verre, on lave plusieurs fois si des particules de cuivre flottent dans le liquide, puis on fait digérer avec un excès de sulfate de peroxyde de fer et d'acide sulfurique pur, jusqu'à ce que tout soit dissous en un liquide vert; on étend fortement et on titre avec la solution de caméléon.

2. Du protoxyde de cuivre est dissous au moyen de sulfate de peroxyde de fer et de l'acide sulfurique, et le protoxyde de fer formé est mesuré avec le caméléon :



Ici, la réaction se passe entre des nombres égaux d'atomes des deux métaux; le facteur est donc $\frac{\text{Cu}}{\text{Fe}} = 1,1306$.

Pour séparer le cuivre sous forme de protoxyde, on mélange sa solution, qui, dans ce cas, peut contenir de l'acide azotique avec du bitartrate de sodium, puis avec de la potasse, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un liquide clair bleu d'azur, on chauffe jusqu'à l'ébullition, on ajoute de petites quantités de glucose, de façon qu'il se forme un précipité rouge de protoxyde de cuivre anhydre. On reconnaît que la précipitation du cuivre est complète lorsque le liquide clair qui surnage offre une coloration jaunâtre, due à l'action de l'alcali sur la glucose en excès. On filtre et on lave le protoxyde de cuivre à l'eau bouillante. A l'aide de la fiole à jet, on le fait ensuite tomber dans un gobelet de verre, on ajoute du sulfate de peroxyde de fer et de l'acide sulfurique libre, puis on titre avec la solution de caméléon, après avoir ajouté le filtre lui-même dans le liquide. (0,200 gr. de cuivre ont exigé 17,8 C. C. de solution empirique de caméléon — 0,178 gr. Fe, qui $\times 1,13$ donnent 0,2012 gr. Cu.)

Le protoxyde de cuivre peut résulter d'un autre traitement. Si l'on mélange la solution de cuivre avec de l'iodure de potassium et si l'on élimine l'iode séparé au moyen de protochlorure d'étain, du protoiodure de cuivre se sépare sous forme d'un précipité jaunâtre insoluble dans le proto-

chlorure d'étain en excès, mais qui est très difficile à laver. Lorsqu'on l'a lavé suffisamment, on le fait tomber dans un gobelet de verre à l'aide de la fiole à jet, on mélange le liquide avec de la potasse caustique et l'on chauffe; le protoiodure de cuivre est ainsi transformé en protoxyde. On reporte le tout sur le même filtre, afin de décomposer le reste du protoiodure de cuivre, on lave, on ajoute du sulfate de peroxyde de fer, puis on procède comme plus haut.

A cette méthode se rattache un procédé analogue dû à *Fleischer*¹. La solution de cuivre est traitée par le sulfite de sodium et ensuite mélangée avec du sulfocyanure de potassium, qui donne naissance à un précipité blanc de sulfocyanure de cuivre, qui se dépose bien à l'ébullition et est facile à laver. On le fait tomber dans un gobelet de verre à l'aide de la fiole à jet et on ajoute de la potasse. La couleur passe d'abord au jaune, puis au rougeâtre si l'on chauffe pendant longtemps. Après lavage sur le même filtre, on fait de nouveau tomber le précipité dans un gobelet de verre, puis on le mélange avec du sulfate de peroxyde de fer et de l'acide sulfurique, et on titre à l'aide du caméléon. 0,2 gr. de cuivre traités de cette manière ont exigé 17,6 C. C. de caméléon = 0,176 gr. Fe, qui multipliés par 1,1306 donnent 0,19898 gr. Cu, au lieu de 0,200 gr.

Les deux dernières méthodes ont l'inconvénient d'exiger deux filtrations et deux lavages, desquels dépend l'exactitude du résultat.

On se sert aussi du même facteur dans la méthode indiquée par *C. Mohr*, qui précipite le cuivre au moyen du fer métallique; il se forme une quantité de protoxyde de fer correspondant au cuivre, et on la dose par le caméléon :



La solution de cuivre doit être neutre ou seulement très peu acide, afin qu'il ne se dégage pas d'hydrogène sur le fer. Cette méthode exige l'absence d'un trop grand nombre de substances (acide azotique, fer et autres métaux, etc.) pour qu'elle puisse être employée.

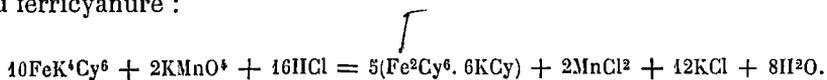
Prussiate jaune de potasse.

(Ferrocyanure de potassium, cyanure de fer et de potassium, $\text{K}^4\text{FeCy}^6 + 3\text{H}^2\text{O} = 210,88$).
 $\text{Fe} \times 7,546 = \text{Prussiate jaune de potasse.}$

Le procédé de dosage du prussiate jaune par le caméléon a été proposé par *de Haën*. Il détermine le titre du caméléon pour le prussiate chi-

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit par L. Gautier, p. 97.

miquement pur, et se sert ensuite du premier pour doser le sel inconnu. La substance est donc dosée par elle-même. Cette manière de titrer le caméléon a toutefois un rapport déterminé avec les autres titres. En effet, le prussiate jaune se comporte comme un sel de protoxyde de fer : le cyanure se transforme en cyanide. Le ferrocyanure de potassium donne donc du ferricyanure :



Par conséquent, des quantités équivalentes de prussiate jaune et de fer dissous à l'état d'oxydule emploient des quantités égales de caméléon. C'est ce que l'expérience a démontré.

Suivant *de Haën*, il faut avoir une dissolution de prussiate jaune de potasse pur, d'après laquelle on établit le titre. Mais comme jusqu'à présent cette dissolution n'a pas encore eu d'autre usage dans les analyses volumétriques, il me paraît inutile d'augmenter encore le nombre déjà si grand des dissolutions à préparer, parce qu'on peut atteindre le même but en pesant le sel pur.

Voici maintenant comment on conduit l'opération : On pèse le sel dans lequel il faut doser le prussiate, on le dissout dans l'eau, et on l'étend assez pour que 100 C. C. ne contiennent environ que 0,1 gr. du sel. On acidifie fortement avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique. On ajoute alors le caméléon en agitant et remuant souvent. Je fais cette opération dans une capsule de porcelaine bien blanche, afin d'apercevoir plus facilement le changement de couleur. L'addition de l'acide chlorhydrique produit dans le liquide un trouble laiteux avec une légère nuance bleuâtre. En versant le caméléon, dont la couleur disparaît instantanément, le prussiate rouge formé donne à la nuance une teinte vert jaunâtre; très agréable, qui en se mariant avec le trouble laiteux donne à la masse une grande ressemblance avec le verre d'urane. Plus tard, la couleur devient un peu verdâtre, mais malgré le trouble on reconnaît cependant la couleur propre du caméléon avec netteté. Le jour suivant tout le trouble a disparu, et on aperçoit la couleur pure du cyanoferride de potassium dont la dissolution est jaune. Si ce trouble dont nous avons parlé n'existait pas, le prussiate jaune de potasse serait une très bonne substance pour titrer le caméléon. Mais il y a toujours une légère incertitude dans l'observation exacte du phénomène, et les analyses rapportées par *de Haën* ne présentent pas l'accord que l'on est en droit d'exiger d'analyses faites avec des substances pures. Ses résultats varient en effet de 99,6 à 100,4 p. 100, il y a donc une différence de 0,8 p. 100. Comme les deux analyses étaient faites avec des sels chimiquement purs, ce sont de véritables déterminations de titres, et il est clair alors que le titre est en erreur de la quantité

indiquée plus haut, c'est-à-dire de 0,8 p. 100. Cela tient, comme nous l'avons dit, au trouble qui se produit.

1,533 gr. de prussiate jaune de potasse pur ont exigé 20,5 C. C. de solution empirique de caméléon = 0,205 gr. Fe, qui $\times 7,5458$ donnent 1,547 gr. de prussiate jaune.

On voit, d'après cela, qu'on arrive à des résultats très satisfaisants sans avoir besoin de titrer le caméléon par le prussiate lui-même. Pour un fabricant de prussiate de potasse qui devrait faire un usage fréquent de cette méthode de dosage, il serait cependant plus commode d'avoir une provision d'une dissolution titrée de prussiate chimiquement pur. La pureté du sel à essayer se déduit alors facilement du nombre de C. C. de caméléon nécessaire pour faire apparaître la couleur rouge dans le sel pur, puis dans le sel essayé.

Supposons que, pour une certaine quantité de prussiate pur, il ait fallu 80 C. C. et 70 seulement pour la même quantité de sel impur, la richesse de ce dernier est alors $\frac{70}{80}$.

Pour avoir la proportion en centièmes, on pose :

$$\frac{70}{80} = \frac{x}{100}, \text{ donc } x = \frac{70 \times 100}{80} = 87,5 \text{ pour cent.}$$

La méthode a été modifiée par *J. Tcherniac* ¹, mais non perfectionnée.

Pour essayer le prussiate dans une lessive qui renferme d'autres corps pouvant agir sur le caméléon, on précipite, suivant *Erlenmeyer*, avec du perchlorure de fer la solution un peu acidulée, on lave le précipité, on le décompose avec le moins possible de potasse ou de soude caustique et l'on titre la liqueur, qui ne contient plus que du prussiate pur, avec le caméléon, après avoir ajouté suffisamment d'acide sulfurique. Pour contrôler ce moyen, on a dissous 1 gramme de prussiate jaune pur dans de l'eau, on a précipité avec du perchlorure de fer, puis décomposé par la lessive de potasse le bleu de Prusse formé. La quantité du caméléon nécessaire pour le titrage fut 24,1 C. C. Pour 1 gramme du même prussiate traité directement après addition d'acide sulfurique, il fallut 24 C. C., par conséquent la même quantité. Voyez du reste l'article suivant.

K. Zulkowsky ² a indiqué pour la détermination de la teneur du prussiate brut en ferrocyanure de potassium un procédé qui à la rigueur appartient au chapitre des analyses par précipitation, mais qui cependant peut être convenablement placé ici. La méthode repose sur la précipitation du ferrocyanure de potassium à l'aide d'une solution de zinc. Si dans un volume mesuré d'une solution bouillante et acidifiée avec de l'acide sul-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, p. 131.

² *Dingler's polytechn. Journal*, CCIL, 168.

furique, de sulfate de zinc et de sulfate de potassium ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 110,585$ gr. par litre), on fait couler à l'aide d'une burette la solution du prussiate à analyser, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur déposée sur du papier à filtrer produise une tache bleue parfaitement nette, tout le sel de zinc employé s'est transformé en $5\text{Zn}^2\text{FeCy}_6 + 2\text{K}^4\text{FeCy}_6$.

10ZnSO_4 correspondent à $7\text{K}^4\text{FeCy}_6$, ou 1 C. C. de la solution de zinc employée correspond à 0,07217 gr. de prussiate cristallisé.

Suivant *Zulkowski*, il faut par centimètre cube 0,5 milligr. de ferrocyanure de potassium en excès. Si l'on désigne par f le volume du liquide après titrage, par p la substance employée dissoute dans V centimètres cubes, dont v centimètres cubes sont employés pour z centimètres cubes de solution de zinc, le teneur centésimale B en prussiate est :

$$B = (7,217Vz + 0,05f) : pv.$$

Bleu de Berlin, bleu de Paris.

$$\text{Fe} \times 7,69 = \text{Bleu de Berlin.}$$

On prend pour titrer le caméléon du bleu de Paris pur que l'on prépare soi-même. Pour cela, on dissout du prussiate jaune de potasse pur, on y ajoute un léger excès de perchlorure de fer et on laisse reposer dans un lieu chaud le liquide fortement étendu, jusqu'à ce que le précipité se soit rassemblé. L'addition d'un peu de sel ammoniac favorise le dépôt. On lave une fois par décantation, puis on jette le précipité sur un filtre mouillé; le liquide qui passe est d'ordinaire légèrement coloré en bleu ou en vert. On lave jusqu'à ce que ce liquide ne contienne plus de perchlorure de fer. Vers la fin, quand tous les sels sont enlevés par le lavage, le précipité recommence à se dissoudre; à ce moment on cesse le lavage. Ce dernier est fort long et fort ennuyeux, parce que le bleu pénètre les pores du papier. Enfin, on sèche sous une cloche à côté de chlorure de calcium, on pulvérise et l'on conserve dans un flacon bien bouché. Pour titrer le caméléon, on pèse 1 ou 2 grammes du bleu que l'on réduit bien en poudre dans un mortier, et que l'on introduit dans un ballon ou un vase à fond plat; on lave le mortier avec un peu d'hydrate de potasse ou de soude, ce qui fait aussitôt passer la couleur au brun. On verse le tout dans le ballon en y ajoutant de l'hydrate de potasse jusqu'à ce que, sous l'action de la chaleur, le peroxyde de fer se dépose avec sa couleur propre. En outre, la liqueur doit être alcaline au papier rougi de tournesol. On filtre, on lave, ce qui se fait facilement, on ajoute au liquide filtré un excès d'acide sulfurique et on verse le caméléon.

On traite de la même façon le bleu de Prusse à essayer; les corps

étrangers mélangés, alumine, gypse, sulfate de baryum, etc., seront sans action. Si l'on a pris des poids égaux de bleu de Prusse pur et de bleu du commerce, et s'il a fallu a C. C. de caméléon pour le premier et b C. C. pour le second, celui-ci renferme $\frac{b \cdot 100}{a}$ p. 100 de bleu pur.

Pour 1 gramme de bleu de Paris pur il fallut 24,28 C. C. de caméléon, et 22,8 pour un bleu du commerce à beaux reflets rouge cuivre; ce dernier contient donc $\frac{22,8 \times 100}{24,28} = 93,9$ p. 100 de bleu pur.

Le bleu de Berlin est une combinaison assez indéterminée, dont il est difficile de connaître exactement la teneur en eau. Un bleu de cette sorte bien pur, traité par la potasse, donna 28,32 p. 100 de peroxyde de fer.

Un bleu de Berlin à reflet cuivré que l'on avait préparé soi-même donna (moyenne de trois expériences bien concordantes avec la solution empirique de caméléon) le facteur : $\text{Fe} \times 7,69$ — Bleu de Paris. Théoriquement, ce facteur serait 6,714. Mais la combinaison contient toujours une certaine quantité de prussiate jaune, qui est également oxydé.

Prussiate rouge de potasse.

Ferricyanure de potassium. Sel de Gmêlin.

$\text{Fe}^3\text{Cy}^6. 6\text{KCy} = 328,85.$

$\text{Fe} \times 11,769 = \text{prussiate rouge.}$

Le prussiate rouge doit d'abord être transformé en prussiate jaune.

La réduction se fait le mieux par une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. On ajoute au cyanoferride un grand excès de potasse caustique, on porte à l'ébullition et on y verse une dissolution concentrée de sulfate de fer. Au commencement il se forme un précipité de peroxyde de fer hydraté jaune; une nouvelle addition de sulfate donne aussi un précipité de protoxyde, qui, avec le peroxyde, se change par l'ébullition en oxyde magnétique noir. Comme ce précipité ne se dépose pas facilement, ou même ne se dépose qu'incomplètement, ce qu'il y a de plus simple, c'est d'étendre à 500 C. C., de filtrer deux épreuves de 100 C. C. qu'on essaye après avoir acidifié. On reconnaît que la réduction du ferricyanure est complète, d'un côté à ce que le liquide est incolore le long des parois, et de l'autre à la couleur noire du précipité, laquelle prouve qu'il ne reste plus de cyanoferride pour opérer l'oxydation complète. On titre le ferrocyanure qui est maintenant en dissolution après avoir fortement acidifié avec l'acide chlorhydrique, et on fait de préférence l'opération dans une capsule de porcelaine, afin de mieux reconnaître le changement de couleur.

W. Gintl¹ recommande pour réduire le prussiate rouge l'emploi de l'amalgame de sodium dans une liqueur neutre ou alcaline, et placée dans

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VI, 447.

un vase plus haut que large. C'est surtout dans un tube à essais incliné que se produisent ces courants qui mélangent toutes les parties du liquide. Sans chauffer, la réduction n'est achevée qu'au bout de 10 minutes.

Acide chlorhydrique.

HCl.

Une méthode, due à *E. Bohlig*¹, repose sur la transformation de l'oxalate d'argent par les chlorures métalliques solubles. Si l'on agite une solution de ces derniers avec de l'oxalate d'argent, il se forme une quantité correspondante de chlorure d'argent. Avec la quantité d'acide oxalique contenue dans le liquide filtré, déterminée à l'aide du caméléon, on calcule la proportion du chlore.

La solution de caméléon est titrée avec l'acide oxalique normal décime; chaque centimètre cube de caméléon correspond alors à 0,0070 gr. de chlore.

Bohlig s'en sert surtout pour l'analyse des eaux. On en fait bouillir un certain volume pendant quelques instants avec du carbonate basique de magnésium, on filtre et on agite (tout le liquide ou seulement une partie) avec de l'oxalate d'argent. Après un court repos, on filtre le liquide, on le mélange avec de l'acide sulfurique concentré et l'on titre avec le caméléon.

Si la solution renferme des substances organiques, il est convenable de précipiter l'acide oxalique résultant de la décomposition sous forme d'oxalate de calcium en ajoutant de l'ammoniaque et du chlorure de calcium, et l'on dose ensuite l'acide oxalique dans le précipité (voy. Calcium, p. 210).

Acide azotique.

$Az^2O^5 = 53,91.$

$Fe \times 0,3215 = Az^2O^5$ (anhydride azotique, acide azotique anhydre).

$Fe \times 0,602 = KAzO^3$ (azotate de potassium, salpêtre de potasse).

$Fe \times 0,306 = NaAzO^3$ (azotate de sodium, salpêtre de soude).

$Fe \times \frac{\text{azotate}}{167,64} = \text{Nombre de grammes de cet azotate.}$

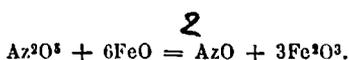
Pour doser l'acide azotique en combinaison, nous ne possédons jusqu'à présent qu'une seule méthode tout à fait certaine : c'est celle de *Pelouze*², méthode par reste, qui repose sur la propriété oxydante de l'acide azotique libre sur les sels de protoxyde de fer. On prend une quantité déterminée

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 408.

² *Comptes rendus*, 1847, n° 1.

d'un sel de protoxyde de fer, et, après l'action de l'acide azotique, on dose le reste du protoxyde de fer avec le caméléon. Pour avoir cette quantité déterminée de sel de protoxyde, ou bien on dissout un certain poids connu de fil de fer doux, ou l'on prend un poids, dans tous les cas plus que suffisant, de sulfate de protoxyde de fer pur cristallisé ou mieux de sel double de fer.

Comme le protoxyde de fer pour passer à l'état de peroxyde ne prend que $\frac{1}{2}$ équiv. d'oxygène, tandis que l'acide azotique en perd 3 pour se transformer en bioxyde d'azote, il est évident que 1 équiv. d'acide azotique ou d'un azotate pourra oxyder le protoxyde correspondant à 6 équiv. de fer métallique :



Par conséquent, pour avoir un excès de protoxyde, il faut dissoudre un peu plus de 6 équiv. de fer. Ainsi, par exemple, pour 1 équiv. d'azotate de potassium, qui pèse 100,92, il suffirait de 6 fois 27,94 ou 167,64 gr. de fer; et l'on en prendrait environ 180 gr. pour être certain d'avoir un reste, c'est-à-dire que pour 1 gr. de nitre pur il faudra dissoudre 1,8 gr. de fer métallique. Pour toutes les autres combinaisons, on trouvera facilement ce rapport en divisant 6 équiv. de fer ou 167,64 par l'équivalent de l'azotate neutre.

Tout dépend ici de l'habileté et de l'exactitude avec lesquelles on opérera. Il y a en effet bon nombre de causes d'erreur, dont les principales sont les suivantes :

1° Avant tout, l'action de l'air sur le bioxyde d'azote qui se trouve dans le ballon en présence de vapeur d'eau et qui régénère de l'acide azotique;

2° L'incomplète expulsion dans le liquide du bioxyde d'azote, qui réduira plus de caméléon, surtout dans les liqueurs étendues;

3° La perte d'un peu d'acide azotique avant qu'il ait réagi sur le protochlorure de fer, perte qui arrive surtout par une ébullition rapide après addition de l'azotate et quand l'excès de protochlorure est relativement faible;

4° Une perte de fer qui peut se faire par projection pendant l'ébullition.

Pour parer à ces inconvénients, *Fresenius*¹ recommande d'opérer de la façon suivante :

On prend une cornue tubulée d'environ 200 C. C., à long col et que l'on pose de façon que ce dernier soit légèrement relevé. On y met 1,5 gr. de fil de fer doux et 30 à 40 C. C. d'acide chlorhydrique fumant et pur. Par la tubulure, on fait arriver un courant d'hydrogène lavé dans de la potasse

¹ *Traité d'analyse quantitative*, 5^e édit. française, p. 438.

et l'on réunit le col de la cornue à un tube en U contenant un peu d'eau (à la place de l'hydrogène, on peut aussi employer l'acide carbonique). On chauffe la panse de la cornue au bain-marie jusqu'à complète dissolution du fer. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et l'on jette par le col l'azotate pesé contenu dans un petit tube en verre. La quantité d'azotate à prendre ne doit pas contenir plus de 0,2 gr. d'acide azotique. Après avoir réuni de nouveau le col au tube en U, on chauffe d'abord au bain-marie pendant environ 1/4 d'heure, puis sur la flamme directement on amène à complète ébullition, jusqu'à ce que le liquide ait pris la couleur foncée du perchlorure de fer, et l'on maintient l'ébullition quelques minutes. Il est essentiel qu'il ne se dépose pas de sel solide sur les parois de la cornue, ce qu'on empêche facilement en faisant passer la panse de la cornue dans une lame de tôle percée, qui préserve les parois de la chaleur de la flamme.

Pendant l'ébullition on accélère le dégagement d'hydrogène pour que l'air ne puisse pas pénétrer par le tube en U. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et on dose avec le caméléon ce qui reste de protochlorure de fer, après addition préalable d'une quantité suffisante de sulfate de manganèse (voy. p. 185).

Dans plusieurs essais, *Fresenius* a obtenu de 100,1 à 100,57 p. 100 en prenant des substances pures.

Cette méthode n'est ni simple ni facile au point de vue de la manipulation; dans l'application industrielle il est assez gênant d'avoir à produire un courant d'hydrogène, de chauffer d'abord au bain-marie et ensuite à feu nu. En outre, c'est un dosage par reste, et l'erreur est d'autant plus grande que la quantité restante à mesurer est plus considérable.

Acide azoteux.

$$\begin{aligned} \text{Az}^2\text{O}^3 &= 37,95. \\ \text{Fe} \times 0,3395 &= \text{Az}^2\text{O}^3. \end{aligned}$$

L'acide azoteux (HAzO^2) forme des sels, mais l'acide hypoazotique n'en fait pas. On peut donc pour le premier avoir une substance très convenable pour établir le titre des liqueurs : c'est l'azotite d'argent, $\text{AgAzO}^2 = 153,59$. Ce sel est le plus insoluble des azotites et se dépose en cristaux très nets de sa dissolution chaude. On le prépare en précipitant une solution concentrée d'azotite de potassium par une solution d'azotate d'argent. On dissout le précipité d'azotite d'argent dans aussi peu d'eau bouillante que possible et on le purifie par cristallisation. L'azotite d'argent cristallisé renferme 24,708 p. 100 d'acide azoteux anhydre, et si, pour établir le titre du caméléon, on veut avoir 0,1 gr. d'acide azoteux, il faudra prendre 0,4047 gr. d'azotite d'argent.

Suivant *Feldhaus*¹, l'acide azoteux se dose très bien avec une solution de caméléon; les résultats sont constants et exacts. On dissout l'azotite dans de l'eau distillée, reconnue sans action sur le caméléon; on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu, et l'on verse le caméléon jusqu'à coloration rose. Il faut avoir soin de bien étendre la liqueur. Pour 0,15359 gr. ou $\frac{1}{1000}$ équiv. d'azotite d'argent, il faut environ 200 C. C. d'eau pour qu'on ne perçoive pas d'odeur de composé nitreux. Il est bon aussi de n'aciduler d'abord que faiblement et de mener l'oxydation de l'acide nitreux presque jusqu'à la fin, puis on acidifie plus fort et on ajoute le caméléon jusqu'à la coloration rose permanente. La décoloration n'a pas lieu aussi rapidement qu'avec le protoxyde de fer, il faut souvent une demi-heure pour l'obtenir après la dernière addition d'acide.

Dans cette réaction, l'acide azoteux se change en acide azotique; il absorbe par conséquent 2 équiv. d'oxygène, qui peuvent suroxyder le protoxyde de 4 équiv. de fer. Le facteur pour fer est donc :

$$\frac{\text{Az}^2\text{O}^3}{4\text{Fe}} = \frac{37,95}{111,76} = 0,3395.$$

Mais il vaut mieux prendre le titre avec la substance à doser, c'est-à-dire avec une quantité pesée d'azotite d'argent.

L'acide azotique rouge fumant est un mélange en proportions variables d'acide azotique, d'acide hypoazotique et d'acide azoteux. Si la couleur est très foncée, la quantité d'acide azoteux est très faible et peut être nulle. On ne peut cependant pas l'essayer avec le caméléon, parce que l'acide hypoazotique agit aussi fortement sur le permanganate. Si l'on ajoute à l'acide rouge fumant de l'eau goutte à goutte, il se dégage du bioxyde d'azote ou de l'acide azotique avec production de chaleur, le liquide devient incolore s'il y a une forte proportion d'eau, et il offre la réaction de l'acide azoteux mélangé d'acide azotique. La quantité de bioxyde d'azote qui se dégage dépend de la rapidité avec laquelle on ajoute l'eau, de la manière plus ou moins prompte, plus ou moins complète avec laquelle on fait le mélange, en sorte que la proportion d'acide azoteux restant n'est pas constante. Il en est tout autrement si l'on verse l'acide fumant en remuant rapidement dans de l'eau de température moyenne et en quantité telle qu'il ne puisse pas y avoir d'échauffement appréciable. Si, par exemple, on verse avec une pipette quelques centimètres cubes d'acide rouge dans plusieurs centimètres cubes d'eau en agitant, le mélange se fait sans dégagement apparent de bioxyde. On peut admettre que dans ce cas l'acide hypoazotique se décompose complètement en acide azotique et acide azoteux : $2\text{Az}^2\text{O}^4 = \text{Az}^2\text{O}^5 + \text{Az}^2\text{O}^3$.

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 426.

En opérant avec ces précautions, *Feldhaus*, dans six essais avec des quantités d'eau différentes, a trouvé des proportions d'acide azoteux comprises entre 4,117 et 4,221 p. 100, ce que l'on peut regarder comme très satisfaisant.

Les analyses en poids avec l'urée et le peroxyde de plomb ne donnent pas des résultats aussi concordants. 4 équiv. d'oxyde de plomb, 4PbO^2 , cèdent 4 équiv. d'oxygène à Az^2O^3 , et l'oxyde puce changé en oxyde basique se dissout dans l'acide azotique libre. La diminution de poids de l'oxyde puce correspond à un demi-équiv. d'acide azoteux.

Acide phosphorique.

Liebig et Raewsky ont indiqué une méthode basée sur le dosage du peroxyde de fer précipité par l'acide phosphorique. Lorsqu'on met en contact en solution acétique l'acide phosphorique avec des sels de peroxyde de fer, il se forme un précipité qui offre la composition constante $\text{Fe}^2(\text{PO}^1)^2$, si l'acide phosphorique prédomine; lorsqu'au contraire c'est le peroxyde de fer qui est en excès, le précipité a une composition basique variable. Mais, pour doser l'acide phosphorique, celui-ci ne peut pas être en excès, aussi cette méthode est-elle complètement abandonnée.

Belohoubek, de Prague, a fait connaître une méthode de dosage de l'acide phosphorique, dans laquelle on termine par un titrage à l'aide du caméléon et qui est une modification du procédé de dosage par les sels d'uranium qui sera décrit dans le chapitre des analyses par précipitation.

Il précipite l'acide phosphorique dans une solution contenant de l'acide acétique libre au moyen d'un volume mesuré et en excès d'acétate d'uranium titré, dans le liquide filtré il réduit le peroxyde d'uranium par le zinc et l'acide sulfurique, et il dose le protoxyde au moyen du caméléon. Le lavage du phosphate d'uranium est une opération très difficile, parce qu'il obstrue les pores du filtre. On obtient des liquides étendus, qui sont difficilement réductibles. Enfin, c'est une méthode par reste, dans laquelle l'avantage de la mensuration très exacte par le caméléon est détruit par les inconvénients que nous venons de signaler. Le dosage pourrait être rendu direct si l'on dissolvait le précipité lui-même dans l'acide sulfurique et si on le mesurait à l'aide du caméléon après traitement par le zinc.

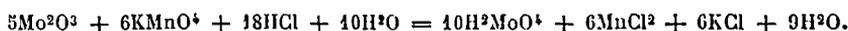
On pourrait même de cette façon doser l'uranium si cela était nécessaire.

*Macagno*¹ a proposé le premier, pour doser l'acide phosphorique, de le précipiter sous forme de phosphomolybdate d'ammonium et de déduire l'acide phosphorique d'après la proportion de l'acide phosphomolybdique

¹ *Gazetta chimica italiana*, IV, 467.

déterminée par réduction. Mais *Schiff*¹ a montré que cette méthode est inexacte, de sorte qu'on ne s'en est plus occupé. Récemment *v. d. Pfordten*² a étudié avec soin la réduction des combinaisons molybdiques, et se basant sur les résultats obtenus il a indiqué deux méthodes de dosage, l'une pour le molybdène, l'autre pour l'acide phosphorique.

Si, en présence d'acide sulfurique, mais surtout d'acide chlorhydrique, on met la solution de l'acide molybdique en contact avec du zinc métallique, il se forme finalement du sesquioxyde de molybdène, Mo^2O^3 , que le caméléon réoxyde en acide molybdique :



Comme *Finkener*³ et *Pemberton*⁴, *v. d. Pfordten* a trouvé dans le phosphomolybdate d'ammonium la proportion constante de $\frac{2}{4}$ d'acide molybdique, MoO^3 , pour 1 d'anhydride phosphorique, P^2O^5 .

Pour appliquer la méthode, on sépare l'acide phosphorique à la manière ordinaire par le molybdate d'ammonium, on lave le phosphomolybdate d'ammonium avec une solution presque saturée d'azotate d'ammonium et on dissout le précipité dans l'ammoniaque. On étend la solution à un volume déterminé et on emploie pour le titrage une quantité mesurée, qui toutefois ne doit pas contenir plus de 0,3 gr. MoO^3 . On mélange la liqueur avec un excès d'acide chlorhydrique, on ajoute 8 à 10 gr. de zinc en baguettes et on laisse agir jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration jaune. On verse la solution (avant que tout le zinc soit dissous) dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau, de l'acide sulfurique étendu et du sulfate de manganèse (voy. p. 185), et l'on titre immédiatement avec le caméléon.

La méthode est à recommander dans tous les cas où il n'est pas possible d'effectuer un titrage direct à l'aide de la solution d'uranium (voy. Analyses par précipitation), par conséquent en présence de peroxyde de fer et d'alumine. Pour essayer la méthode, *v. d. Pfordten* a fait un certain nombre d'expériences avec le phosphate de sodium, et il a obtenu les résultats suivants :

| | | | |
|---------------------|---|-----------|--|
| 1 C. C. de caméléon | = | 0,0007385 | d'oxygène. |
| 1 — — | = | 0,004551 | d'acide molybdique, MoO^3 . |
| 1 — — | = | 0,0001869 | d'acide phosphorique, P^2O^5 . |

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, VIII, 258.

² *Ibid.*, XV, 1925 et 1929.

³ *Ibid.*, XI, 1638.

⁴ *Chem. News*, XLVI, 4.

| EMPLOYÉ | CENTIMÈTRES CUBES DE CAMÉLÉON EMPLOYÉS | TROUVÉ P ² O ⁵ P. CENT |
|---------|---|---|
| 0,5848 | 30,8 | 19,71 |
| — | 31,1 | 19,83 |
| — | 31,3 | 19,95 |
| — | 31,0 | 19,77 |
| 0,3902 | 20,5 | 19,66 |
| 0,7804 | 41,6 | 19,92 |
| 0,3951 | 20,6 | 19,73 |

La quantité théorique est égale à 19,82 pour 100 P²O⁵.

Acide sulfhydrique.

$$\text{Fe} \times 0,304 = \text{H}^2\text{S}.$$

$$\text{F} \times 0,2862 = \text{S}.$$

1 C. C. de caméléon décime = 0,001699 gr. d'acide sulfhydrique.

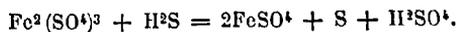
1 — — — = 0,001599 gr. de soufre.

Lorsqu'on verse du perchlorure de fer dans de l'eau contenant en dissolution de l'acide sulfhydrique, du soufre est mis en liberté, et il se forme une quantité de sel de protoxyde de fer équivalente à celle de l'acide sulfhydrique. Le soufre libre est sans action sur le caméléon, quand les liquides sont très étendus, car l'expérience prouve qu'on emploie autant de caméléon pour le même liquide filtré ou non filtré. Un excès de caméléon ne fait pas non plus disparaître le trouble, et celui-ci n'empêche pas de reconnaître très facilement la coloration rouge.

Mais, si l'on verse une dissolution de caméléon dans de l'eau sulfurée acide, sans y avoir préalablement ajouté du perchlorure de fer, le caméléon est aussi décomposé, mais plus lentement que par le sel de protoxyde de fer. Il se sépare très peu ou point de soufre, le liquide reste en général limpide et l'on emploie en somme plus de caméléon que pour l'épreuve avec addition de sels de peroxyde de fer, dont l'addition préalable est par suite indispensable. Bien que le perchlorure de fer produise les mêmes réactions qu'un sel de peroxyde quelconque, il vaut mieux employer le sulfate acide de peroxyde, parce qu'il est peu coloré, et qu'en outre l'acide sulfurique libre n'agit pas sur le caméléon comme le fait l'acide chlorhydrique.

Pour procéder à l'analyse, on met dans un flacon à l'émeri du sulfate de peroxyde de fer pur, qui doit naturellement être exempt de protosulfate, ce dont on s'assure par le caméléon, puis on ajoute encore un peu d'acide sulfurique. On puise à l'aide d'une pipette l'eau sulfurée, qu'on laisse couler jusqu'à ce que le niveau soit au trait d'affleurement, on plonge le bout de la pipette dans le liquide contenant le fer et on laisse couler. De cette manière on ne perd pas trace d'acide sulfhydrique. Le liquide se trouble par l'effet du soufre qui se sépare, mais l'excès de sel de fer peroxydé lui conserve une légère teinte jaunâtre. Il faut même, dans chaque cas, que cet excès existe, et on s'en assurera en prenant avec une baguette de verre une goutte du liquide qu'on déposera sur un morceau de papier imprégné avec une solution de prussiate jaune ou de sulfocyanure de potassium; il faut qu'aussitôt il se développe une couleur bleu foncé ou rouge de sang. On abandonne le flacon bien bouché pendant environ une heure, ensuite on étend de beaucoup d'eau, de manière à presque décolorer le liquide, puis on ajoute le caméléon. On aperçoit la coloration rouge aussi facilement dans un liquide clair que dans un liquide trouble.

La décomposition est très simple. Le sulfate de peroxyde de fer ou tout autre sel de peroxyde et l'acide sulfhydrique donnent un sel de protoxyde de fer, du soufre et de l'acide libre :



On voit donc que 2 équiv. de fer correspondent à 1 équiv. d'acide sulfhydrique ou 55,88 de fer = 16,99 d'acide sulfhydrique, par conséquent la quantité d'acide sulfhydrique = $\frac{16,99}{55,88} \times \text{fer} = 0,304$ fois le fer.

Cette méthode fournit de très bons résultats et elle est d'une application facile. L'acide sulfhydrique très étendu et à froid n'agit que lentement sur les sels de fer au maximum. La liqueur ne se trouble qu'au bout de quelque temps, puis la décomposition marche plus rapidement jusqu'à ce qu'elle soit complète. En ouvrant le flacon, on ne doit sentir aucune odeur d'hydrogène sulfuré. Le meilleur moyen est de plonger le flacon fermé dans de l'eau chaude, ou mieux encore on chauffe le sel de fer à l'ébullition et on introduit avec une pipette la solution sulfhydrique au milieu du liquide chaud; la décomposition a lieu presque instantanément. Enfin, si l'on voulait prendre toutes les précautions, on pourrait chasser préalablement l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique.

25 C. C. d'une solution fraîche d'acide sulfhydrique exigèrent, dans trois essais successifs, avec le sulfate de peroxyde de fer 17,3 C. C. de caméléon décime. L'eau sulfurée contient donc $17,3 \times 0,001699 = 0,02939$ gr. d'acide sulfhydrique dans 25 C. C., soit 0,1175 p. 100.

Ce procédé de dosage peut être modifié, tout en achevant toujours avec le caméléon.

1. Avec le zinc. On précipite la liqueur sulfhydrique avec un excès d'une dissolution ammoniacale de zinc, on chauffe un peu pour que le sulfure de zinc se rassemble plus facilement, on filtre, on lave à l'eau chaude et l'on introduit le filtre et le précipité dans un flacon à l'émeri contenant du sulfate du peroxyde de fer étendu avec de l'eau chaude et acidulée. On ferme le flacon, on secoue pour désagréger le papier du filtre. Au bout d'une demi-heure, quand tout est refroidi, on mesure le protoxyde de fer produit. La coloration rouge doit persister quand on secoue.

2. Avec le cadmium. On opère de même avec une solution de sulfate de cadmium.

A l'aide d'une burette, on prit chaque fois 5 C. C. de solution d'acide sulfhydrique et, en employant ces divers procédés, on trouva successivement :

| | |
|---|----------------------------|
| 1° Avec le sulfate de peroxyde de fer.... | 2,8 C. C. caméléon décime. |
| 2° — le zinc (2 fois)..... | 2,8 — — |
| 3° — le cadmium..... | 2,8 — — |
| 4° — le perchlorure de fer (2 fois).... | 3,5 et 3,8 — |

On voit qu'il faut rejeter le perchlorure de fer.

Les *sulfures alcalins* seront précipités avec les sels de zinc ou de cadmium, et le précipité lavé sera décomposé par le sulfate de peroxyde de fer acide, parce que les dissolutions des sulfures alcalins renferment toujours des hyposulfites qui agissent sur le caméléon.

On peut aussi mesurer de la même manière l'acide sulfhydrique contenu dans le sulfure d'ammonium. On ajoutera d'abord une forte proportion d'acide sulfurique au sel de peroxyde de fer, puis on y fera couler le sulfure d'ammonium. On étend d'eau pour faire 300 C. C., on filtre rapidement une portion du liquide à travers un filtre à plis, on prend 100 C. C. et l'on titre avec le caméléon. Il restera encore assez de liquide pour faire un second essai et rechercher l'acide sulfureux.

Le soufre provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré ne se dépose que très lentement et passe à travers le filtre.

Si le soufre peut être chassé d'un composé sous forme d'hydrogène sulfuré, on pourra très exactement le doser avec le caméléon. On décomposera la combinaison avec de l'acide chlorhydrique et on fera arriver le gaz dans une solution ammoniacale de sulfate de cadmium. On recueillera sur un filtre le sulfure de cadmium, on le lavera et on l'agitiera dans un flacon avec le sulfate acide de peroxyde de fer. La décomposition achevée, on étendra d'eau et on titrera avec le caméléon.

En employant la solution de caméléon décime avec 3,1534 gr. par litre,

on obtint les résultats suivants ; 1 C. C. de cette solution = 0,001599 gr. de soufre :

0,1 gr. de galène pure traité de cette façon exigea 8,6 C. C. de caméléon. Cela correspond à $8,6 \times 0,001599 = 0,01375$ gr. de soufre ; le calcul donne 0,01338. 0,2 gr. de galène exigèrent 17,8 C. C. de caméléon décime ; $17,8 \times 0,001599 = 0,02846$ gr. de soufre ; calculé 0,02676 gr.

Au lieu du sel de cadmium on peut prendre une solution neutre ou ammoniacale d'acétate de zinc. Avec la solution empirique de caméléon, le calcul par le fer se fait avec les facteurs précédents.

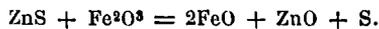
La méthode est générale pour tous les composés dont le soufre peut être éliminé à l'état d'hydrogène sulfuré ; ainsi on peut l'appliquer à l'analyse des sulfures alcalins, des résidus des fabriques de soude, des sulfures de zinc, de cadmium, de cobalt, de nickel, d'antimoine, de plomb et autres analogues.

Zinc.

$$\text{Fe} \times 0,5805 = \text{Zn.}$$

$$\text{Fe} \times 0,7233 = \text{ZnO.}$$

Au dosage de l'acide sulfhydrique par le caméléon se rattache immédiatement le dosage du zinc, qui repose sur la réaction suivante : lorsqu'on met en contact du sulfure de zinc, du sulfate de peroxyde de fer et de l'acide sulfurique, il se forme du sulfate de zinc, du sulfate de protoxyde de fer et du soufre libre :



Il faut donc précipiter le zinc à l'état de sulfure. Pour cela, on dissout le minerai de zinc dans l'acide chlorhydrique, ou bien on attaque la blende avec l'eau régale. On précipite avec un excès d'ammoniaque, on filtre et dans la liqueur filtrée on précipite le zinc avec du sulfure de sodium, qui vaut mieux que le sulfure d'ammonium. On filtre, on lave le précipité avec de l'eau chaude.

Dans un flacon à l'émeri à large goulot, fermant bien et d'une capacité de 600 à 800 C. C., on met une quantité suffisante de sulfate de peroxyde de fer ¹ et de l'acide sulfurique, on y jette le filtre avec le précipité, on ferme de suite, et on agite d'abord doucement. Au bout de quelque temps

¹ On peut facilement préparer le sulfate de peroxyde de fer avec le colcothar, résidu de la distillation du vitriol vert dans la préparation de l'acide de Nordhausen. On mélange la poudre rouge avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; on fait bouillir dans une capsule en porcelaine et l'on évapore à siccité. On dissout en faisant bouillir avec de l'eau et l'on filtre. Presque toujours ce colcothar est exempt de sel de protoxyde de fer. On peut toutefois essayer avec le caméléon ou le prussiate rouge, s'il y avait du protoxyde, on chaufferait simplement la solution avec de l'eau de chlore.

on secoue plus fort et on abandonne une demi-heure. Si l'on faisait dégager trop vite l'hydrogène sulfuré, le bouchon pourrait être projeté; c'est pourquoi on fera bien de renverser le flacon et de le poser sur le bouchon. On ne doit pas sentir l'odeur de l'acide sulfhydrique en ouvrant le flacon. On étend fortement d'eau et, ajoutant un peu d'acide sulfurique, on titre avec le caméléon. Le soufre éliminé et les fibres du papier à filtre sont sans action sensible immédiate sur le caméléon à froid et dans une liqueur étendue; aussi, une fois la coloration rouge rose obtenue, on peut regarder l'opération comme terminée.

Comme le peroxyde de fer, $\text{Fe}^{\circ}\text{O}^3$, ne cède que 1 équiv. d'oxygène au zinc, 2 équiv. de fer correspondent à 1 équiv. de zinc. Par conséquent, 55,88 de fer équivalent à 32,44 de zinc; donc le zinc = fer $\times \frac{32,44}{55,88}$ = fer $\times 0,5809$.

Le sulfate de peroxyde de fer *neutre* ne décompose pas complètement le sulfure de zinc, c'est pourquoi on ajoute un acide, qui détermine alors la réaction entre le peroxyde de fer et l'acide sulfhydrique.

Pour les cas spéciaux, voyez la partie pratique.

Cadmium.

$$\text{Fe} \times 0,9994 = \text{Cd.}$$

Si l'on précipite le cadmium d'une solution neutre, acide ou alcaline avec l'hydrogène sulfuré, le précipité jaune orangé peut, comme le sulfure de zinc, être traité par le sulfate de peroxyde de fer. On met le filtre avec le précipité lavé dans un flacon à l'émeri renfermant du sulfate de peroxyde de fer et de l'acide sulfurique libre, et on secoue. La dissolution ne se fait pas aussi facilement qu'avec le zinc, il faut la favoriser en chauffant. Il sera bon alors de chasser l'air du flacon avec de l'acide carbonique qu'on dégage en mettant un peu de bicarbonate de sodium dans la liqueur. Quand le sulfure de cadmium est complètement dissous, on refroidit le flacon et on achève avec le caméléon. Comme le peroxyde de fer n'abandonne qu'un demi-équiv. d'oxygène, mais que le cadmium en absorbe 1 équiv. entier, la quantité du cadmium est à peu près égale à celle du fer métallique, d'après lequel le caméléon est titré, puisqu'il se trouve que l'équiv. du cadmium, 55,85, est à peu près le double de celui du fer, 27,99. On peut donc prendre le titre du caméléon avec 0,1 gr. de fil de fer ou avec 0,7 gr. de sel double de fer.

Étain.

$$\text{Fe} \times 1,05 = \text{Sn.}$$

Le protochlorure d'étain agit énergiquement sur le caméléon, mais la décomposition n'est pas complète. Comme ici il doit se former en même

temps un acide (acide stannique) et un oxyde (protoxyde de manganèse), l'équilibre des affinités se produit dans ces conditions avant que la décomposition soit achevée. Si l'on étend fortement le protochlorure d'étain, il faut moins de caméléon qu'avec des liquides plus concentrés. Si dans une grande quantité d'eau on verse quelques gouttes de protochlorure d'étain et si l'on titre au rouge avec le caméléon, il y a encore du protochlorure, car si l'on ajoute un peu de solution d'amidon, il faudra une quantité encore assez notable de solution d'iode pour produire la coloration bleue. Il peut donc y avoir en présence, sans réaction, de l'acide permanganique et du protochlorure d'étain dans une dissolution étendue.

Mais la décomposition se fait complète et normale, si l'on traite à l'ébullition le protochlorure d'étain par le perchlorure de fer; il se forme du protochlorure de fer et du bichlorure d'étain. Il faut toujours dans ce cas plus de caméléon pour le protochlorure de fer que pour la quantité primitive de protochlorure d'étain qui a fourni ce protochlorure de fer. Ainsi, pour 1 C. C. d'une solution de protochlorure d'étain, il fallut directement de 7,5 à 7,7 C. C. de caméléon, tandis que le protochlorure de fer correspondant obtenu en exigeait de 9 à 9,1. Si l'on dissout l'étain métallique dans l'acide chlorhydrique, il faut directement la moitié seulement du caméléon employé que quand on dissout l'étain dans le perchlorure de fer; cela tient à ce que, dans le premier cas, l'hydrogène produit se dégage, tandis que dans le second il réduit une quantité équivalente de perchlorure de fer. On opère de la façon suivante :

On porte à l'ébullition dans un vase en verre à fond plat une quantité suffisante de sulfate de peroxyde de fer acide, puis on ajoute le volume mesuré de la solution d'étain, ou le sel solide pesé, on laisse bouillir quelque temps, et on essaye avec le sulfocyanure de potassium s'il y a encore du peroxyde de fer, ce qui est indispensable, on étend de beaucoup d'eau et l'on titre avec le caméléon. On prend le titre de ce dernier avec de l'étain récemment précipité que l'on dissout avec de l'acide chlorhydrique dans un creuset de platine et que l'on traite comme plus haut avec le sulfate de peroxyde de fer.

Quand il ne s'agit que de doser l'étain sans se préoccuper de son degré d'oxydation, on le précipite avec du zinc, on le lave, on dissout dans l'acide chlorhydrique en contact avec du platine et on achève comme il vient d'être dit. Il faut dire toutefois qu'il est bien plus simple de dessécher l'étain métallique précipité et de le peser. On pourrait précipiter le sulfure d'étain noir ou jaune pour le doser ensuite avec le caméléon par le sulfate de peroxyde de fer acide; mais, comme la décomposition n'est complète qu'à l'ébullition, cela est un inconvénient à cause des réoxydations qui peuvent se produire pendant l'opération. Comme il y a de meilleures méthodes, on laissera celle-ci de côté.

Mercur.

$$\text{Fe} \times 3,5755 = \text{Hg.}$$

$$\text{Fe} \times 4,8414 = \text{HgCl}^2.$$

La présente méthode est fondée sur le procédé proposé par *Hempel* (voir plus loin : Iode et hyposulfite de sodium). Le bichlorure de mercure versé dans une solution alcaline d'un sel de protoxyde de fer est réduit à l'état de protochlorure, tandis qu'une partie du protoxyde de fer est peroxydée, et on peut, avec le caméléon, doser ce qui reste de fer à l'état de protoxyde. Le titre du caméléon est pris avec le sel double de fer pur.

On ne peut doser de cette façon qu'un sel de bioxyde de mercure ou le bichlorure de mercure, et à cause du protoxyde de fer les liqueurs ne doivent pas contenir d'acide azotique. Si donc le sel de bioxyde de mercure ne renferme pas déjà un autre acide, il faut le transformer en bichlorure par évaporation avec de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique. Tout sel de bioxyde de mercure peut également par évaporation à siccité avec ces acides être transformé en bichlorure. Puisque nous avons le moyen de changer toute combinaison mercurielle en bichlorure, nous avons dans cette méthode un procédé général de dosage du mercure, et pour l'essai de la méthode nous prendrons le bichlorure de mercure (sublimé) pur comme point de départ.

Ce corps perd, pour se changer en protochlorure, un demi-équival. de chlore, et, comme le protoxyde de fer prend aussi un demi-équival. d'oxygène et de chlore, des poids équivalents égaux de ces deux substances sont équivalents :



par conséquent, 27,94 de fer = 99,9 de mercure, d'où $\text{Fe} \times \frac{99,9}{27,94} = \text{mercure}$; ce qui donne le facteur 3,5755.

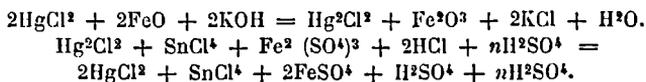
De même on a trouvé comme facteur pour le bichlorure $\frac{133,27}{27,94} = 4,8414$.

*A. Haswell*¹ suit pour le dosage du mercure un procédé qui est l'inverse du précédent, c'est-à-dire qu'il détermine la quantité de caméléon qui est nécessaire pour transformer le protochlorure de mercure en bichlorure. Son procédé est basé sur la propriété que possède le bichlorure d'étain de transformer, en présence de sels de peroxyde de fer, le protochlorure de mercure en bichlorure par l'intermédiaire du caméléon. La solution chauffée du bichlorure de mercure est d'abord réduite en protochlorure par addition de sulfate de protoxyde de fer et de potasse, et le sel de pro-

¹ *Repertorium der analytischen Chemie*, II, 84.

toxyde non décomposé est oxydé par le caméléon ajouté jusqu'à réaction finale; on ajoute ensuite du bichlorure d'étain et l'on détermine la quantité de caméléon qui est nécessaire pour la transformation du protochlorure de mercure en bichlorure.

La réaction peut être représentée par les équations suivantes :



1 équiv. de fer ou 1/10 d'équiv. de permanganate de potassium correspond à 1 équiv. de mercure.

Pour effectuer le dosage, on mélange la solution de mercure, qui contient ce métal sous forme de bichlorure, avec une quantité mesurée et suffisante de solution de sulfate de protoxyde de fer acidifiée et de richesse connue, on ajoute de la potasse jusqu'à réaction fortement alcaline, on laisse digérer pendant quelques instants en agitant le liquide et l'on mélange avec un grand excès d'acide sulfurique (parties égales d'acide concentré et d'eau). On agite jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité blanc pur de protochlorure de mercure.

On oxyde maintenant l'excès de sel de protoxyde de fer en ajoutant, sans filtrer, du caméléon jusqu'à coloration rose persistante, on verse ensuite quelques gouttes de bichlorure d'étain et l'on transforme le protochlorure en bichlorure au moyen du caméléon. A mesure que se produit la transformation en sel de bioxyde de mercure, le liquide s'éclaircit; mais, comme le sulfate de bioxyde de mercure qui se forme est difficilement soluble, la solution ne paraît jamais complètement transparente, ce qui toutefois n'empêche pas de reconnaître la réaction finale.

Pour préparer la solution de bichlorure d'étain, qui ne doit contenir ni protochlorure ni chlore libre, on dissout de l'étain pur dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du chlorate de potassium. Afin d'éliminer le chlore libre, on fait bouillir le liquide pendant quelque temps, puis on le mélange avec un léger excès de carbonate de sodium et l'on dissout le précipité en ajoutant de l'acide chlorhydrique. La solution obtenue ne doit pas décolorer le caméléon.

Haswell a employé pour l'essai de la méthode une solution de caméléon, dont le titre était : 1 C. C. = 0,0059745 gr. Fe. Par conséquent, 1 C. C. de ce caméléon correspond à $\frac{100,8 \times 0,0059745}{50,88} = 0,02133$ gr. de mercure.

Molybdène.

Le principe de la méthode pour le dosage du molybdène a déjà été indiqué à propos du dosage de l'acide phosphorique (p. 226). On mélange la

solution aqueuse concentrée du molybdate avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, et pour le reste on procède comme il a été dit précédemment.

*Von der Pfordten*¹ a fait un certain nombre de dosages avec le molybdate d'ammonium cristallisé pur $[(\text{AzH}^4)^6\text{Mo}^7\text{O}^{24} + 4 \text{H}^2\text{O}]$, et il a obtenu les résultats suivants :

1 G. C. de caméléon = 0,000752185 d'oxygène.
1 — — = 0,00451311 d'acide molybdique, MoO^3 .

| MOLYBDATE D'AMMONIUM EMPLOYÉ | CENTIMÈTRES CUBES DE CAMÉLÉON EMPLOYÉS | MoO^3 TROUVÉ P. CENT |
|---------------------------------|---|----------------------------------|
| 0,05025 | 9,1 | 81,73 |
| 0,1005 | 18,1 | 81,28 |
| 0,05025 | 9,1 | 81,73 |
| 0,1005 | 18,2 | 81,73 |
| 0,15075 | 27,2 | 81,43 |
| 0,2010 | 36,2 | 81,28 |
| 0,2205 | 39,8 | 81,46 |
| 0,1565 | 28,2 | 81,32 |
| 0,1142 | 20,6 | 81,40 |
| 0,3453 | 62,4 | 81,56 |
| 0,2713 | 48,9 | 81,35 |
| 0,3125 | 56,5 | 81,60 |
| 0,3289 | 59,6 | 81,78 |
| 0,2868 | 51,9 | 81,67 |

La teneur en acide molybdique est égale à 81,55 p. 100.

Tungstène.

*Von der Pfordten*² a également étudié la manière dont se comporte l'acide tungstique avec le zinc en présence d'un acide libre, et il a trouvé que sa réduction est plus difficile que celle de l'acide molybdique. La réduction n'est en général complète que si l'on emploie de l'acide chlorhydrique concentré; alors le produit final est toujours de l'oxyde de tungstène, WoO^2 . Comme ce dernier s'oxyde au contact de l'air, il faut procéder de la manière suivante :

On dissout le tungstate (dont la quantité pesée ne doit pas contenir plus de 0,1 gr. WoO^3) dans un peu d'eau, on chauffe au bain-marie, on ajoute

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XV, 1528.

² *Ibid.*, XVI, 508.

70 à 80 C. C. d'acide chlorhydrique à 27 p. 100 et 14 à 15 gr. de zinc en morceaux aussi gros que possible. On laisse le zinc agir jusqu'à ce que la couleur, qui passe successivement par le bleu, le noir ou le vert noirâtre, soit devenue *rouge foncé*, on refroidit complètement le liquide et on verse immédiatement et en agitant dans une capsule en porcelaine, qui contient une quantité mesurée de caméléon, du sulfate de manganèse (40 C. C., afin d'empêcher l'influence de l'acide chlorhydrique, voy. p. 185) et 70 à 100 C. C. d'acide sulfurique étendu. Après avoir lavé avec de l'eau le ballon renfermant la solution de tungstène, on étend à 1 litre, on ajoute un excès de solution de sel double de fer et l'on titre l'excès avec le caméléon.

Von der Pfordten indique les résultats suivants :

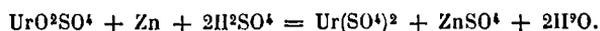
| | | |
|---------------------|---|---|
| 1 C. C. de caméléon | = | 0,000273 d'oxygène. |
| 1 — — | = | 0,00396 d'acide tungstique, $W\text{O}_3$. |
| 1 — FeSO_4 | = | 2,34 C. C. de caméléon. |

| Na_2WO_4 + H_2O EMPLOYÉ | CENTIMÈTRES CUBES DE CAMÉLÉON EMPLOYÉS EN EXCÈS | CENTIMÈTRES CUBES DE FeSO_4 EMPLOYÉS | KMnO_4 EMPLOYÉS POUR L'OXYDATION | WO_3 TROUVÉ P. CENT |
|---|--|---|---|---------------------------------|
| 0,0863 | 43 | 11 | 17,26 | 79,2 |
| 0,1027 | 41,7 | 9 | 20,64 | 79,6 |
| 0,1177 | 40,1 | 7 | 23,72 | 79,8 |
| 0,1042 | 46,5 | 11 | 20,76 | 78,9 |
| 0,1229 | 47,6 | 10 | 24,2 | 77,9 |
| 0,1236 | 43,1 | 8 | 24,38 | 78,1 |
| 0,1267 | 55,6 | 13 | 25,18 | 78,7 |

La quantité théorique s'élève à 78,91 p. 100 WO_3 .

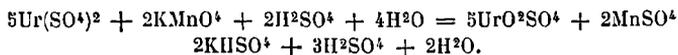
Uranium¹.

Si en présence d'acide sulfurique on fait agir, à l'abri du contact de l'air, du zinc métallique sur la solution du sulfate d'uranyle, la couleur jaune de la solution passe peu à peu au vert et il se forme du sulfate uraneux :



¹ Belohoubek, in *Journ. f. prakt. Chem.*, XCIX, 231. Voy. aussi la méthode de Zimmermann dans le chap. Bichromate de potassium et protoxyde de fer.

On procède pour la réduction comme pour la transformation du peroxyde de fer en protoxyde, et l'on emploie pour cela un petit ballon muni d'une soupape en caoutchouc ou un autre des dispositifs décrits précédemment. La réduction achevée à chaud, au bout d'une demi-heure environ, on verse le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, on étend avec beaucoup d'eau (environ 500 C. C.) et l'on ajoute avec une burette la solution de caméléon jusqu'à ce qu'on ait obtenu la réaction finale. Il se produit la réaction suivante :



Par conséquent, 5 d'uranium correspondent à 2KMnO⁴.

Acide titanique.

L'acide titanique en solution sulfurique est également réduit par le zinc, et il peut alors être mesuré par le caméléon. La réduction se fait le mieux dans une capsule en platine. La réaction n'a aucune importance pratique, parce que dans les analyses l'acide titanique est toujours séparé tel quel, et alors il vaut mieux le peser.

Or.

Hempel a fait aussi entrer le dosage de l'or dans ses travaux sur les analyses par l'acide oxalique.

L'action du chlorure d'or sur l'acide oxalique libre est connue, ainsi que l'usage qu'on fait de cette réaction dans les recherches analytiques (*Traité d'analyse chimique de H. Rose*, vol. II, p. 268). A la suite d'une longue digestion, l'or est précipité à l'état métallique, et l'acide oxalique se change en acide carbonique. Si l'on fait usage d'une quantité connue d'acide oxalique titré, on peut évaluer l'acide oxalique restant dans le liquide à l'aide du caméléon, par conséquent en déduire la quantité décomposée, qui donnera la mesure de l'or.

Dans les cas rares où l'on aura à doser l'or, on donnera toujours la préférence à la détermination pondérale de l'or métallique réduit.

Oxygène dissous dans l'eau.

$$\text{Fe} \times 0,1428 = \text{O}.$$

| | | |
|---|---|-------------|
| 1000 C. C. d'oxygène (à 0° et à la pression de 760 mm.) | = | 1,33 gr. |
| 1 gr. d'oxygène | — | — |
| | | = 700 C. C. |

Les sels de protoxyde de fer en dissolution acide absorbent très lentement l'oxygène, surtout quand domine un acide fort comme l'acide sulfurique. Cela tient à ce que le peroxyde de fer est une base très faible, qui a peu d'affinité pour se combiner à l'acide sulfurique, tandis que le pro-

toxyde est une base forte. Dans les solutions neutres, les sels de protoxyde de fer absorbent l'oxygène plus facilement, et le protoxyde libre, séparé de son acide sulfurique, l'absorbe très promptement.

Quand on dose le protoxyde de fer avec le caméléon, on a soin qu'il y ait toujours de l'acide sulfurique libre, parce qu'alors l'oxygène dissous dans l'eau aussi bien que celui de l'atmosphère sont sans action sensible pendant la durée de l'expérience.

Ayant mêlé une quantité connue d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer avec de l'eau froide, puis ayant précipité le protoxyde par la potasse caustique, et l'ayant de nouveau dissous avec l'acide sulfurique quelque temps après, il fallut bien moins de caméléon qu'avant la précipitation. Il y eut donc une oxydation d'une partie du protoxyde de fer, qui ne peut être produite que par l'oxygène en dissolution dans l'eau et par l'air renfermé dans les vases. Si l'on éloigne cette dernière cause d'oxydation, on aura le moyen de déterminer analytiquement la quantité d'oxygène contenu dans l'eau.

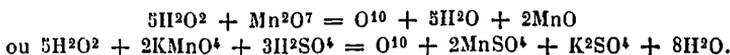
Avec l'eau à essayer, on remplit jusqu'au trait de jauge un ballon d'un demi-litre, on jette une quantité pesée de sel double de fer, 0,5 à 0,7 gr. environ, on dissout par agitation, on verse un peu de solution de potasse et on laisse reposer une demi-heure. Il se forme un précipité vert ou jaunâtre, si la teneur en oxygène est grande. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique; le précipité se redissout rapidement, et maintenant on titre avec le caméléon empirique. Le reste du fer, multiplié par le facteur 0,1428, donne l'oxygène exprimé en grammes. Comme 1 atome d'oxygène (15,96) oxyde le protoxyde de 2 atomes de fer, le facteur est donné par la fraction $\frac{15,96}{111,76} = 0,1428$.

Ferd. Tiemann et *C. Preusse*¹, qui ont essayé cette méthode, ont constaté que les valeurs trouvées étaient trop petites, et les résultats sont encore plus faibles, si l'on fait agir l'hydrate de protoxyde de fer à la température ordinaire sur l'oxygène dissous dans l'eau. C'est pourquoi ces chimistes recommandent d'opérer à une température un peu élevée, à 40° environ.

Peroxyde d'hydrogène.

$$\begin{aligned} \text{H}^2\text{O}^2 &= 16,96. \\ \text{Fe} \times 0,303 &= \text{H}^2\text{O}^2. \end{aligned}$$

La solution du permanganate de potassium est décomposée par le peroxyde d'hydrogène, de telle sorte que les deux corps dégagent un même volume d'oxygène sous forme de gaz :



¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XII, 1784. Voy. aussi *A. Berntsen*, *Ibid.*, XIII, 2279.

Les 5 équiv. d'oxygène que cède l'acide permanganique seraient suffisants pour suroxyder le protoxyde de 10 équiv. de fer. Le facteur du fer est donc :

$$\frac{5\text{H}^2\text{O}^2}{10\text{Fe}} = \frac{84,8}{270,4} = 0,303.$$

On étend le liquide à essayer et on le mélange avec une quantité d'acide sulfurique suffisante pour maintenir le protoxyde de manganèse en dissolution, puis on ajoute jusqu'à coloration rouge la solution empirique décime de caméléon. C'est une analyse par reste.

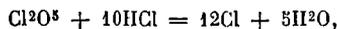
Acide sulfurique.

Un dosage oxydimétrique de l'acide sulfurique peut être effectué de la manière suivante. Une solution décime de chlorure de baryum à 12,176 gr. de ce sel par litre et une solution de bichromate de potassium (à 9,717 gr. par litre) se décomposent exactement à volumes égaux. Mais, si une partie de la baryte a été précipitée préalablement par de l'acide sulfurique en combinaison neutre, l'addition d'une quantité de la solution de chrome égale à la solution de chlorure de baryum laisse non précipitée autant de solution de chrome qu'il y avait auparavant d'acide sulfurique. Il y a par conséquent, à la place de l'acide sulfurique, une quantité équivalente d'acide chromique. On peut déterminer ce dernier au moyen d'un sel de fer et de la solution empirique de caméléon. Mais la méthode n'est pas suffisamment directe, et elle exige l'emploi de trop de réactifs, trois liquides et un sel, pour qu'on puisse la recommander.

Acide chlorique.

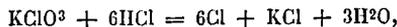
$$\begin{aligned}\text{Fe} \times 0,2245 &= \text{Cl}^2\text{O}^5 \\ \text{Fe} \times 0,3647 &= \text{KClO}^3.\end{aligned}$$

Au contact de l'acide chlorhydrique, l'acide chlorique, Cl^2O^5 , se décompose en eau et chlore :



et ces 12 atomes de chlore suroxydent le protoxyde de 12 atomes de fer; le facteur est donc $= \frac{\text{Cl}^2\text{O}^5}{12\text{Fe}} = \frac{130,56}{570,66} = 0,2245$.

Avec le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, la décomposition a lieu de la manière suivante :



le facteur est par conséquent $= \frac{122,28}{357,28} = 0,3647$. Si l'on emploie le sel double de fer, il faut en prendre pour le chlorate de potassium au moins 20 fois

la quantité de ce dernier, parce que le poids équivalent du chlorate de potassium (122,28) est contenu plus de 19 fois dans 12 fois le poids équivalent du sel de fer (2347,8).

On fit dissoudre 0,5 gr. de chlorate de potassium, on ajouta une solution de 10 gr. de sel double de fer et on laissa digérer pendant une demi-heure. Après refroidissement, on étendit avec de l'eau et on employa 6,5 C. C. de caméléon empirique.

Les 10 gr. de sel de fer sont égaux à $\frac{10}{7} = 1,428$ gr. Fe; si l'on retranche 0,065 gr. Fe, il reste 1,363 gr. Fe, qui multipliés par 0,3647 donnent 0,4971 gr. de chlorate de potassium, au lieu de 0,500 gr.

Acide chromique.

$$\begin{aligned} \text{Fe} \times 0,3128 &= \text{Cr.} \\ \text{Fe} \times 0,598 &= \text{CrO}^2. \\ \text{Fe} \times 0,911 &= \text{CrO}^3. \\ \text{Fe} \times 0,878 &= \text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7. \\ \text{Fe} \times 1,159 &= \text{K}^2\text{CrO}^4. \end{aligned}$$

On admet que les liqueurs ne renferment que de l'acide chromique et pas d'oxyde de chrome. On calcule alors les facteurs de la manière suivante : 1 équiv. Cr = 26,225 sous forme d'acide chromique cède 1,5 équiv. d'oxygène, qui oxydent le protoxyde de 3 équiv. de fer. Le facteur est par conséquent $\frac{26,225}{83,82} = 0,3128$; de même pour l'acide chromique il est $\frac{50,165}{83,82} = 0,598$ et pour le bichromate de potassium, qui abandonne 3 équiv. d'oxygène et oxyde le protoxyde de 6 équiv. de fer = $\frac{117,34}{137,84} = 0,878$.

1 équiv. de bichromate de potassium = 147,34 décomposera de la même manière 6 équiv. de sel double de fer 1173,84, ou 1 gr. de bichromate de potassium est égal à $\frac{1173,84}{147,34} = 7,967$ gr. de sel double de fer. Pour essayer la méthode, on fit dissoudre séparément des quantités égales à la moitié de ces chiffres, soit 0,5 gr. de bichromate de potassium et 3,985 gr. de sel double de fer, puis on mélangea les solutions. Le liquide offrait une coloration verte, et à la non-décoloration d'une goutte de caméléon que l'on y versa on reconnut qu'il n'y avait pas du tout de protoxyde de fer en excès, mais il renfermait une trace très légère d'acide chromique. On put reconnaître ce dernier et en déterminer la proportion en colorant légèrement le liquide avec le caméléon et titrant avec une solution de fer (1 C. C. = 0,010 Fe). Vu la grande sensibilité de la réaction, on ne peut pas, après une seule expérience, changer les poids équivalents. Pour faire l'analyse, on ajoute à l'échantillon dissous du sel de chrome des quantités pesées de sel double de fer et de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il y ait un excès de protoxyde de fer, ce que l'on reconnaît en mélangeant sur une soucoupe une goutte du liquide avec du ferricyanure de potassium ou du caméléon. On titre jusqu'à teinte rose avec la solution empirique

de caméléon. Après avoir retranché le fer correspondant au caméléon de la quantité ajoutée en totalité, on multiplie le reste par le facteur correspondant.

Cette méthode est aussi applicable au dosage des métaux qui peuvent être précipités par l'acide chromique, comme le plomb, le bismuth, le baryum, etc. Le bichromate de potassium pur peut être pris pour la fixation du titre.

Acide borique.

*E.-F. Smith*¹ a décrit une méthode de dosage de l'acide borique, dans laquelle cet acide est séparé sous forme de borate de protoxyde de manganèse au moyen d'un excès de sulfate de manganèse; le manganèse est ensuite dosé dans le liquide filtré.

Smith emploie les solutions suivantes :

- 1° Sulfate de manganèse avec 6 gr. MnSO_4 par litre;
- 2° Solution de permanganate de potassium, dont 18,5 C. C. correspondent à 10 C. C. de la solution précédente;
- 3° Solution de borax avec 10 gr. de borax cristallisé par litre.

On mélange 10 C. C. de cette dernière solution avec 10 C. C. de la solution de sulfate de manganèse, et, afin de faciliter le dépôt du borate de manganèse, on ajoute, en agitant, environ 20 C. C. d'alcool. Au bout d'une demi-heure, on filtre pour séparer le précipité, on lave ce dernier avec de l'alcool et on évapore le liquide filtré au bain-marie. On dissout le résidu dans l'eau et on dose le manganèse par la méthode de *Volhard* (voy. p. 205). 1MnO correspond à 2 d'acide borique.

Pour doser l'acide borique dans les combinaisons insolubles, *Smith* fond la substance réduite en poudre fine avec une quantité pesée de carbonate de sodium; il épuise la masse fondue par l'eau, filtre et ajoute à la solution du sulfate d'ammonium en proportion telle qu'il y en ait au moins une quantité équivalente au carbonate de sodium employé. On chauffe le liquide dans une capsule ouverte, jusqu'à ce qu'il ne sente plus l'ammoniac, on filtre le précipité consistant en silice et alumine, on le lave à l'eau bouillante et l'on concentre le liquide filtré par évaporation. La solution concentrée peut être employée directement pour la précipitation de l'acide borique à l'aide d'un volume mesuré et en excès de sulfate de manganèse.

Chlore et hypochlorites.

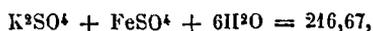
$$\text{Fe} \times 0,633 = \text{Cl}.$$

Ces deux corps ne peuvent pas être mesurés avec le sel double de fer ordinaire, parce que l'oxydation du protoxyde de fer ne se fait facilement

¹ *American chemical journal*, IV, 279.

MOHR ET CLASSEN. — ANALYSE, 3^e ÉDIT.

qu'en solution alcaline, et qu'en outre l'ammoniaque qui devient libre trouble la réaction. Il faut par conséquent se servir d'un sel de protoxyde de fer exempt d'ammoniaque. On peut employer le sulfate double de fer et de potassium ou de sodium, qui sont tous deux moins altérables que le sulfate de protoxyde de fer (voy. p. 193). Pour préparer le sel potassique, on dissout à chaud 139 parties de sulfate de protoxyde de fer et 87 parties de sulfate de potassium, on filtre et on laisse cristalliser; sa formule est :



et il contient 12,89 p. 100 de fer métallique. Le sel sodique ne renferme que 4 mol. d'eau, avec le poids équivalent 182,68 et 15,19 p. 100 de fer. Ces deux sels sont plus facilement solubles que le sel ammoniacal, ils ne se séparent pas sous forme d'une poudre cristalline, comme le fait ce dernier, mais en gros cristaux. Pour l'usage, on le réduit en une poudre grossièrement granuleuse, qu'après dessiccation on conserve dans des flacons à l'émeri; il faut aussi avoir soin de déterminer leur véritable teneur en fer. Pour avoir 0,1 gr. de fer, on devrait prendre du sel potassique, au lieu de 0,7 gr., 0,775 gr. Mais cela sera rarement exact, et il faudra déterminer la teneur centésimale d'une plus grande quantité du sel et la noter sur le flacon. A cet effet, on titre 1 gr. du sel avec la solution empirique de caméléon; les centimètres cubes employés indiquent immédiatement la richesse centésimale en fer. D'après la formule, sa teneur en fer est égale à 12,89 p. 100, mais lorsqu'il est bien desséché elle est un peu plus élevée. Le sel sodique peut être préparé sous forme d'une poudre vert clair avec une teneur en fer exacte.

Pour doser le chlore actif, on procède comme il suit : On pèse 2 à 4 gr. de chlorure de chaux, on les verse dans un mortier à bec en porcelaine et on les triture avec de l'eau, puis on étend avec de l'eau chaude. D'un petit ballon taré, contenant une quantité de sel de fer plus que suffisante, on fait tomber de petites quantités de ce sel dans le chlorure de chaux et l'on mélange. Le liquide se colore d'abord en jaunâtre, par suite de la formation de peroxyde de fer, et en continuant l'addition du sel la couleur du précipité passe au vert ou au noir. Cela indique qu'il y a une quantité de sel de fer suffisante pour absorber le chlore actif. Maintenant on ajoute de l'acide sulfurique (mais non de l'acide chlorhydrique); la couleur foncée disparaît et fait place à une coloration jaunâtre, et en étendant avec beaucoup d'eau le liquide se décolore. On titre alors avec le caméléon empirique. En repesant le ballon contenant le sel de fer, on connaît par différence la quantité employée de ce dernier, et d'après sa teneur centésimale on calcule le fer en multipliant par cette teneur divisée par 100. Si le sel de fer renfermait, par exemple, 12,8 p. 100 Fe, on multiplierait par 0,128.

Exemple : 2 gr. de chlorure de chaux ont reçu 4,5 gr. de sel potassique, et on a employé 13,5 C. C. de caméléon empirique.

4,5 gr. de sel de fer multipliés par 0,128 donnent 0,5760 gr. Fe; en retranchant 0,135 gr., il reste 0,441 Fe, qui multipliés par 0,633 donnent 0,2791 de chlore actif dans 2 gr. de chlorure de chaux, soit 13,95 p. 100 Cl.

On peut aussi agiter le chlorure de chaux avec des grenats dans un flacon à large goulot. Mais ce procédé est toujours une analyse par reste, et, au point de vue de la sûreté et de la commodité, il est inférieur à la méthode qui sera décrite plus loin (voy. chap. : Arsénite de potassium et solution d'iode).

Iode combiné.

Si l'on distille un iodure avec du perchlorure de fer en excès, tout l'iode est chassé et il reste du protochlorure de fer, qu'on peut doser avec le caméléon. Mais comme dans cette opération on peut facilement recevoir l'iode dans une solution d'iodure de potassium, qui le dissout, il vaut mieux doser l'iode lui-même avec l'hyposulfite de sodium (voy. chap. : Hyposulfite de sodium et solution d'iode).

Glycose (sucre de raisin).

$$\begin{aligned} \text{C}^{\text{H}}\text{I}^{\text{O}} &= 179,58. \\ \text{Fe} \times 0,642 &= \text{Glycose}. \end{aligned}$$

Le dosage de la glycose par le caméléon est basé sur l'oxydation du protoxyde de cuivre précipité par ce sucre (voy. Analyses par précipitation, Glycose).

La glycose réduit en oxydule l'oxyde de 10 équiv. de bioxyde de cuivre; $10 \text{ CuO} - \text{O}^{\text{s}} = 5\text{Cu}^{\text{s}}\text{O}$. D'après notre système, une solution décime de caméléon avec 3,1534 gr. de permanganate de potassium par litre indiquerait la cinquième partie d'un dix-millième d'équivalent de glycose, c'est-à-dire $\frac{179,58}{5 \times 10000} = 0,00359$ gr. Mais comme nous employons partout la solution empirique de caméléon avec 5,643 gr. de permanganate de potassium par litre, la valeur d'un centimètre cube doit aussi s'élever dans la même proportion; ou $3,1534 : 5,643 = 0,00359 : x$, d'où $x = 0,00642$; et comme 1 C. C. de solution de caméléon empirique = 0,010 Fe, on a :

$$\text{Fe} \times 0,642 = \text{Glycose}.$$

Pour effectuer une analyse, on verse dans une capsule en porcelaine une solution alcaline de cuivre en excès et on chauffe presque jusqu'à l'ébullition. On ajoute ensuite la substance à essayer, solide ou dissoute,

et l'on chauffe pendant longtemps, mais cependant sans faire bouillir. Le liquide doit conserver une couleur rouge foncé, si le cuivre est en excès, et il ne doit pas être rouge vif, dans lequel cas il faudrait encore ajouter de la solution de cuivre. On laisse un peu refroidir, on verse le tout sur un filtre et on lave à l'eau bouillante. Lorsque le liquide filtré n'agit plus sur le caméléon, on fait, à l'aide de la fiole à jet contenant de l'eau bouillante, tomber le précipité dans un gobelet de verre à parois élevées, on ajoute du sulfate de peroxyde de fer et de l'acide sulfurique libre et l'on verse la solution empirique de caméléon, jusqu'à coloration rougeâtre persistante. Maintenant on jette le filtre dans le liquide, ce qui fait reparaître la coloration vert clair, et l'on titre de nouveau jusqu'au violet bleu. On voit fréquemment le liquide se décolorer complètement, comme lorsqu'il y a des sels de cobalt et de nickel, mais au bout de quelques instants il redevient vert; puis on ajoute encore quelques gouttes de caméléon, jusqu'à coloration violet pâle persistante.

0,200 gr. de glycose pure et sèche ont fourni une quantité de protoxyde de cuivre = 31,2 C. C. de caméléon empirique, qui, multipliés par 0,642, donnent 0,200304 gr. de glycose.

50 C. C. de solution alcaline de cuivre avec 36,8 gr. de sulfate de cuivre par litre ont exigé 12,5 C. C. de solution de sucre à 2 p. 100, correspondant à 0,250 gr. de glycose; le protoxyde de cuivre filtré, traité par le sulfate de peroxyde de fer, a exigé 39,1 C. C. de caméléon empirique = 0,251022 gr. de glycose.

La méthode n'est pas tout à fait exempte de reproches. Elle donne ordinairement un peu plus que celle qui sera décrite dans le chapitre des analyses par précipitation. Il est cependant un grand nombre de circonstances dans lesquelles on ne peut pas choisir; ainsi, par exemple, lorsqu'il s'agit de doser le sucre dans les fruits, les baies, les liquides très colorés, l'extrait de malt.

Acide urique.

$$\text{Fe} \times 1,21 = \text{C}^{\text{B}}\text{H}^{\text{A}}\text{Az}^{\text{O}}^{\text{3}}.$$

L'acide urique en solution aqueuse bouillante est décomposé par le caméléon, dont la couleur est détruite; au commencement la décomposition est aussi rapide qu'avec les sels de protoxyde de fer; vers la fin elle n'a lieu qu'avec le concours de la chaleur et plus lentement.

0,3 gr. d'acide urique provenant d'excréments de boa, dissous dans un peu de lessive de potasse, puis étendus avec de l'eau et chauffés, après addition d'acide sulfurique, jusqu'à dissolution complète, ont exigé dans deux expériences absolument semblables 24,8 C. C. de caméléon empirique = 0,248 gr. Fe, d'où $\text{Fe} \times 1,21 =$ acide urique.

Le procédé convient lorsque de petites quantités d'acide urique adhérentes à un filtre ne peuvent pas être pesées. On n'est pas toujours certain qu'il n'existe pas d'autres substances organiques agissant sur le caméléon. Il ne se dégage pas de gaz et il se produit une autre combinaison organique, qui est moins sensible au caméléon. L'acide urique ne peut pas être mesuré directement dans l'urine elle-même avec le caméléon, parce qu'il y a dans ce liquide d'autres substances agissant sur ce dernier; il faut toujours séparer l'acide urique par l'acide chlorhydrique et par un repos de vingt-quatre heures dans un lieu froid, et le laver un peu sur un filtre. La pesée sur un filtre desséché est un travail long et qui exige beaucoup de précautions.

L'acide est dissous sur le filtre avec de la lessive de potasse chaude et étendue; le liquide filtré est recueilli dans un gobelet de verre, étendu à 100 ou 150 C. C., chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique et mesuré immédiatement avec le caméléon. La couleur rouge ne persiste pas pendant longtemps, il faut se contenter de quelques minutes. C'est une analyse de nécessité n'offrant pas une grande exactitude et qui n'est permise que parce que la pesée elle-même ne donne pas des résultats parfaitement exacts.

Les tentatives que l'on a faites pour doser volumétriquement l'acide urique par le caméléon en solution alcaline ou par le bichromate de potassium, le ferricyanure de potassium, la solution d'iode, n'ont conduit à aucun procédé convenable.

Facteurs des différents corps dosés par la solution empirique de caméléon avec 5,643 gr. de permanganate de potassium par litre.

Fe indique partout la quantité de fer métallique sous forme de protoxyde qui a été suroxydée.

On lit le fer sur la burette en comptant les centimètres cubes comme des centigrammes.

- Fe \times 1,2377 = Bi (bismuth métallique).
- » \times 0,499 = CaO (oxyde de calcium, chaux).
- » \times 0,8926 = CaCO³ (carbonate de calcium).
- » \times 0,6426 = C²O³ (acide oxalique anhydre).
- » \times 1,1247 = C²H²O⁴ + 2H²O (acide oxalique cristallisé).
- » \times 0,9994 = Cd (cadmium).
- » \times 0,633 = Cl (chlore).
- » \times 0,2245 = Cl²O⁵ (acide chlorique).
- » \times 0,3647 = KClO³ (chlorate de potassium).
- » \times 0,3128 = Cr (chrome).
- » \times 0,911 = Cr²O³ (oxyde de chrome).
- » \times 0,598 = CrO³ (acide chromique).
- » \times 0,878 = K²Cr²O⁷ (bichromate de potassium).

CAMÉLÉON

- » × 0,5653 = Cu (cuivre précipité par le zinc).
 Fe × 4,1306 = Cu (cuivre du protoxyde de cuivre).
 » × 7,5475 = $K^4FeCy^6 + 3H^2O$ (ferrocyanure de potassium, prussiate de potasse cristallisé).
 » × 11,769 = $K^6Fe^2Cy^{12}$ (ferricyanure de potassium).
 » × 3,5714 = Hg (mercure).
 » × 4,8414 = $HgCl^2$ (bichlorure de mercure, sublimé).
 » × 0,2942 = Mn (manganèse).
 » × 0,3797 = MnO (protoxyde de manganèse).
 » × 0,4655 = MnO^2 (peroxyde de manganèse).
 » × 0,5941 = Mn^2O^7 (anhydride permanganique).
 » × 0,396 = Mn^2O^7 (anhydride permanganique).
 » × 0,5643 = $KMnO^4$ (permanganate de potassium).
 » × 0,3395 = Az^2O^3 (anhydride azoteux).
 » × 0,3215 = Az^2O^5 (anhydride azotique).
 » × 0,602 = $KAzO^3$ (azotate de potassium).
 » × 0,306 = $NaAzO^3$ (azotate de sodium).
 » × $\frac{azotate}{167,64}$ = grammes du même azotate.
 » × 1,8467 = Pb (plomb de l'oxalate de plomb).
 » × 0,2862 = S (soufre).
 » × 0,304 = H^2S (hydrogène sulfuré).
 » × 1,05 = Sn (étain).
 » × 0,642 = $C^6H^{12}O^6$ (glycose).
 » × 0,5805 = Zn (zinc).
 » × 0,7233 = ZnO (oxyde de zinc).

} Facteurs pour la méthode
de Volhard.

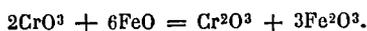
CHAPITRE IV

ACIDE CHROMIQUE

Bichromate de potassium et protoxyde de fer.

Généralités sur la méthode.

Cette méthode, découverte par *Penny* et indiquée aussi par *Schabus*, repose sur la décomposition de l'acide chromique par les sels de protoxyde de fer dans des liqueurs acides :



En agitant, la décomposition se fait instantanément. Dans les dissolutions neutres, la réaction semble ne pas se produire ou ne se faire que partiellement, car on y voit toujours la coloration jaune produite par les chromates. On peut prendre soit l'acide sulfurique, soit l'acide chlorhydrique, mais pas l'acide azotique à cause du protoxyde de fer.

Le bichromate de potassium comme agent oxydant présente de nombreux avantages. Sa solution conserve très bien son titre, on peut se le procurer parfaitement pur, il ne renferme pas d'eau de cristallisation, et, une fois débarrassé par la fusion de l'eau hygroscopique, il se garde longtemps sans altération. On le trouve dans le commerce en gros cristaux rouge foncé, anhydres et qui sont le plus souvent tout à fait purs. Ce qu'il renferme le plus ordinairement, c'est du sulfate de potassium; on ne peut cependant pas chercher à y déceler l'acide sulfurique avec un sel de baryum avant d'avoir décomposé l'acide chromique, parce que ce dernier forme avec le baryum un sel jaune pâle très peu soluble (BaCrO_4).

Pour détruire l'acide chromique, on peut ajouter à la dissolution une solution acide de protochlorure d'étain, qui devra elle-même être exempte d'acide sulfurique; on essayera ensuite avec le chlorure de baryum. On peut aussi chauffer le chromate de potassium avec de l'alcool et de

l'acide chlorhydrique : il se produit de l'aldéhyde volatil, et la solution jaune du sel prend une teinte vert émeraude ¹. On ajoute alors le chlorure de baryum et il ne doit pas y avoir de trouble.

Si le sel renferme de l'acide sulfurique, on le fera recristalliser plusieurs fois. Le sel purifié et de nouveau essayé devra être préservé de tout mélange avec des matières organiques.

Avant de le peser, il faut le dessécher complètement. On peut le faire de deux façons. On broie le sel en poudre grossière dans un mortier et on le chauffe dans une capsule en porcelaine au bain-marie ou au bain de sable, sans cependant le fondre, puis on laisse refroidir sous une cloche à côté de chlorure de calcium. Après refroidissement, on le conserve dans un flacon à l'émeri à large goulot.

Ordinairement on fond le sel. La fusion a lieu à une température assez basse pour pouvoir se faire dans une capsule en porcelaine ou en platine. On règle la flamme pour qu'il n'y ait pas de parties du sel surchauffées. On laisse refroidir la capsule couverte sous une cloche avec du chlorure de calcium. D'abord le sel fondu cristallise en grosses plaques irisées, puis, le refroidissement étant plus avancé, il se forme de nombreuses fentes dans la masse, quelques parcelles sont projetées, et bientôt le tout se réduit en une sorte de farine cristalline, très commode pour les pesées. On conserve ainsi dans un flacon à l'émeri.

Le protoxyde de fer comme agent réducteur offre des avantages, mais présente aussi des inconvénients comparé au protochlorure d'étain qu'on employait autrefois. Un avantage, c'est qu'en dissolution acide il est peu sensible à l'action de l'oxygène de l'air libre ou dissous dans l'eau, que l'on peut par conséquent tout à fait négliger pendant la durée d'une expérience. Mais par contre il ne décolore pas l'iodure d'amidon et dès lors on ne peut pas employer cette réaction si sensible. Le fer peut se peser assez pur à l'état de fil, et il forme des sels de protoxyde solides qui se prêtent facilement à la fixation des titres. Nous en avons déjà parlé à propos du caméléon (p. 189).

Comment maintenant reconnaîtra-t-on la fin de l'opération, c'est-à-dire le moment où la dernière trace de fer sera peroxydée? Comme l'acide chromique n'agit que sur le protoxyde de fer, il faut que le fer à doser se trouve sous forme de protoxyde, et, si cette condition n'est pas remplie, on doit d'abord le ramener au degré inférieur d'oxydation. C'est ce que l'on fait avec le zinc métallique pur, en procédant comme il a été expliqué à propos du caméléon. Avec les autres méthodes de réduction qui ont été proposées (acide sulfureux, hydrogène sulfuré, hyposulfite de sodium), on est toujours obligé d'éliminer l'excès de l'agent réducteur par ébullition, et on

¹ $K^2Cr^{2O_7} + 8HCl + 3C^2H^6O = Cr^2Cl^6 + 2KCl + 3C^2H^4O$ (aldéhyde) + $7H^2O$.

peut toujours se demander si l'élimination est bien complète. On est par suite exposé à commettre de grosses erreurs. Il suffit de laisser agir le zinc pendant un temps suffisant, mais un excès n'offre aucun inconvénient. Je me suis assuré par un grand nombre d'expériences que l'action de l'oxyde de zinc sur le ferricyanure de potassium qui est employé comme indicateur n'a aucun inconvénient, et c'est pour cela que la préparation préliminaire de l'expérience doit être faite comme il a été dit pour le caméléon.

Nous avons deux réactifs bien sensibles pour l'un ou l'autre des deux oxydes de fer, savoir : le prussiate rouge pour le protoxyde et le sulfocyanure de potassium pour le peroxyde. Avec ce dernier on peut s'assurer si la solution à essayer renferme du peroxyde de fer, car dans ce cas il se produit une coloration rouge de sang. Avec l'acétate de fer il faut ajouter un excès d'acide chlorhydrique, sans quoi la réaction n'a pas lieu. Suivant le résultat fourni par cet essai, on soumet ou ne soumet pas la substance à la réduction.

Une fois le fer réduit, on commence le titrage. La solution titrée de bichromate est dans la burette, et c'est avec elle qu'on termine l'opération. On laisse couler le bichromate de la burette à pince dans la solution fortement acide de protoxyde de fer, et de temps en temps on essaye si la liqueur se colore encore en bleu avec le prussiate rouge. Il faut s'être assuré une fois pour toutes que le prussiate rouge ne renferme pas de prussiate jaune.

On dissout un peu de ce sel et on y ajoute une solution d'un sel de peroxyde de fer, bien exempt de protoxyde. On remplit facilement cette condition soit avec de l'alun ammoniacal de fer, soit avec du perchlorure de fer dont la dissolution étendue est colorée par une goutte de caméléon, ou avec du perchlorure qui a été peroxydé par l'acide azotique. S'il n'y a qu'une coloration brune, sans trace de mélange de bleu ou de vert, c'est que le prussiate rouge est exempt de prussiate jaune et on peut l'employer.

Mais la dissolution de prussiate rouge ne se conserve pas, il s'y forme un dépôt bleu et elle renferme alors du prussiate jaune. Dans cet état elle ne peut plus servir, parce qu'elle réagira aussi bien sur les sels de protoxyde que sur ceux de peroxyde de fer. J'ai reconnu que cette altération ne se produisait que par l'action de la lumière et que la dissolution se gardait fort longtemps et fort bonne dans l'obscurité. On pourra donc prendre un flacon en verre blanc que l'on enfermera dans une boîte en carton; celle-ci sera fermée par un couvercle en carton bien ajusté et à travers lequel passera le tube destiné à prendre les gouttes du réactif. En outre, on fera une solution très étendue : un morceau de sel gros comme un pois suffit pour 50 à 60 C. C. de liqueur d'essai, et il est à remarquer qu'un liquide très étendu est coloré en jaune tout aussi intense qu'une solution renfermant cinq à six fois plus de sel.

On dépose sur une assiette en porcelaine, à l'aide d'une pipette, quel-

ques petites gouttes de prussiate à côté les unes des autres, et on les touche avec une goutte du liquide analysé, prise avec une mince baguette en verre. Tant qu'il y a encore du protoxyde de fer, la tache est d'un beau bleu, brillante; puis la tache bleue se trouble, perd sa transparence, paraît verdâtre à cause du perchlorure de fer; plus tard, elle devient d'un bleu grisâtre mélangé de brun. Ces changements successifs permettent de suivre la réaction, de sorte qu'on n'a pas à craindre de verser trop de chromate. Plus le bleu paraît sale et trouble, moins il faut ajouter de solution de chrome entre les essais, trois gouttes seulement, puis deux et à la fin une seule. Avec des liqueurs concentrées il faut prendre garde de prendre la couleur bleue du chlorure de chrome pour la nuance attendue. On dépose la goutte du liquide essayé à côté de celle du ferricyanure de potassium et on la fait glisser de façon à les mélanger; on reconnaît alors si dans les points mélangés la couleur bleue est plus foncée que la couleur naturelle du chlorure de chrome. Cette réaction est extrêmement sensible.

0,070 gr. de sulfate double de fer et d'ammonium dissous dans 800 et même 900 C. C. d'eau donnèrent une réaction nette; dans 1000 C. C. on put encore saisir une coloration verdâtre. Comme dans 0,07 gr. de sel double il y a 0,01 gr. de fer, on voit qu'on peut encore retrouver le fer dissous dans 100,000 parties d'eau.

Bien que l'on procède à la touche, il ne faut pas croire que l'opération soit longue; l'expérience montre au contraire que l'on peut aller relativement vite jusqu'au moment où l'on ne procède plus que par goutte; de 8 à 10 essais sur l'assiette de porcelaine suffisent. Quant à la quantité du liquide à essayer enlevée avec la baguette de verre, elle est sans influence sur le résultat, car l'agitateur n'a besoin que d'être à peine mouillé.

Il est très commode d'avoir à côté de soi une petite éponge humide, sur laquelle on essuie la baguette de verre avant de la replonger dans le liquide.

La force à donner à la solution de bichromate de potassium varie suivant que l'on emploie la méthode systématique ou la méthode empirique.

Dans le premier cas, elle est réglée de façon que 1 C. C. cède $\frac{1}{10000}$ d'équiv. d'oxygène, ce qui correspondra à $\frac{1}{10000}$ d'équiv. de chaque corps prenant un atome d'oxygène pour se peroxyder. 2 équiv. d'acide chromique (Cr^2O^6) cèdent 6 équiv. d'oxygène; on devra donc pour une solution normale dissoudre $\frac{1}{3}$ d'équiv. de bichromate dans un litre et $1/30$ d'équiv. pour une solution normale décime. Mais comme 1 équiv. de fer n'absorbe que $1/2$ équiv. d'oxygène, 1 C. C. de cette solution de chrome correspondra à $\frac{2}{10000}$ d'équiv. de fer. En essayant l'exactitude de ces résultats avec le poids atomique 26,78 du chrome et par conséquent 148,67 pour celui du bichromate de potassium, la liqueur de chromate était toujours trop forte, ce qui indiquait que le poids atomique du chrome était trop fort

par rapport à celui du fer pris égal à 28. Mais comme ici il ne s'agit pas de doser le chrome, mais bien de déterminer le rapport entre la solution de bichromate et une quantité connue de fer, les légères erreurs pouvant provenir de la méthode elle-même et de la détermination des poids atomiques sont sans influence, puisqu'elles agissent dans le même sens pour la fixation du titre et pour le dosage dans une analyse. Voici cependant les résultats d'analyses faites pour fixer la composition des liqueurs.

On fit dissoudre 2 grammes de très petits cristaux bien secs de sulfate double de fer et d'ammonium dans l'acide chlorhydrique, on les peroxyda avec de l'acide azotique, on précipita par l'ammoniaque, et après lavage et calcination le poids du précipité fut de 0,407 gr., après avoir retranché 0,003 gr. pour les cendres du filtre. Cela donne 0,2849 gr. de fer, soit 14,245 pour 100; le calcul fournit 14,286. 1 gramme du même sel décomposa 20,5 C. C. de caméléon et le même nombre de C. C. fut employé avec 1/7 gramme de fer.

Maintenant on pesa exactement un morceau de fil de fer, on le fit dissoudre dans de l'acide sulfurique. Ayant calculé la quantité de bichromate qu'il fallait y ajouter pour le peroxyder, on en ajouta la plus grande partie à l'état solide après l'avoir exactement pesée, et on acheva avec une solution de 10 grammes de sel dans un litre (= 0,010 gr. de bichromate par C. C.), versée avec une burette exactement divisée en 1/10 de C. C.

Les quantités pesées et mesurées du bichromate de potassium sont additionnées et le poids équivalent de ce dernier est calculé avec la somme obtenue.

| FER EN GRAMMES | BICHROMATE DE POTASSIUM EMPLOYÉ EN GRAMMES | POIDS ÉQUIVALENT DU BICHROMATE CALCULÉ |
|----------------|---|---|
| 0,56 | 0,4919 | 147,57 |
| 0,56 | 0,492 | 147,60 |
| 0,56 | 0,4915 | 147,45 |
| 1,157 | 1,010 | 147,50 |
| 0,637 | 0,560 | 147,69 |
| | Moyenne.... | 147,56 ¹ |

¹ D'après les poids atomiques de Meyer-Seubert, qui ont servi de base aux calculs dans la présente édition, le poids équivalent de $K^2Cr^2O^7$ est 147,34. C'est pourquoi ce nombre sera admis dans les calculs suivants, à la place de celui déterminé par Mohr (147,56).

Il faudrait donc dissoudre $\frac{17,31}{30} = 4,9113$ gr. de bichromate dans un litre, et l'équivalent du chrome serait 26,25 en prenant $\text{Fe} = 27,94$.

Comme dans les analyses à la touche on peut facilement dépasser le point exact de la réaction finale, il faut pouvoir corriger une expérience qui serait manquée de cette façon. Il suffira d'ajouter au liquide un poids connu et très petit de sulfate double de fer et d'ammonium, et on termine l'analyse de la même manière, mais avec plus de précautions.

Ainsi, on fit dissoudre 0,310 gr. de fer et on versa 56,2 C. C. de la solution de chromate, ce qui était trop. On ajouta 0,1 gr. de sel double de fer. On continua l'opération, et il fallut en tout 58 C. C. de bichromate. Pour le décigramme de sel double il aurait fallu 2,55 C. C., il reste donc pour le fer à doser 55,45 C. C., qui multipliés par 0,0056 donnent 0,3105 gr. de fer, au lieu de 0,310.

Au lieu d'ajouter le sel double pesé, on pourrait en faire une dissolution empirique de force connue, soit 70 gr. dans un litre, que l'on conserverait avec du zinc amalgamé (voy. p. 145, fig. 93). Un centimètre cube ajouté correspondrait à 0,010 gr. de fer, qu'on retrancherait du résultat final.

Le fer et ses combinaisons sont dosés directement d'après cette méthode, et les corps oxydants par des méthodes par reste, dans lesquelles on emploie un excès de sel de fer, dont on mesure le reste avec la solution de chrome. Le fer est donc la base première de la méthode. Mais une fois que l'on a déterminé le rapport du fer et du chromate de potassium, on peut aussi le prendre comme base à cause de son inaltérabilité et de la facilité avec laquelle on peut se le procurer pur. L'emploi de la solution empirique de chrome sera traité dans l'article suivant.

Fer.

1. MÉTHODE SYSTÉMATIQUE.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ATOMIQUES | POIDS A PRENDRE POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE CHROMATE = 1 P. CENT DE SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE CHROMATE CORRESPOND A |
|--|--|--------------------|--|---|
| 68. 2 équiv. fer. | 2Fe | 55,88 | 0,5588 gr. | 0,005588 gr. |
| 69. 1 équiv. sesqui- oxyde de fer. | Fe ₂ O ₃ | 79,82 | 0,7982 | 0,007982 |
| 70. 2 équiv. sulfate de fer cristallisé. | 2FeSO ₄ + 7H ₂ O | 277,42 | 2,7742 | 0,027742 |
| 71. 2 équiv. sulfate dou- ble de fer et d'ammo- nium cristallisé. | 2FeSO ₄ +(AzH ₄) ₂ SO ₄ + 6H ₂ O | 391,3 | 3,913 | 0,03913 |

2. AVEC LA SOLUTION DE CHROME EMPIRIQUE.

On lit sur la burette le fer oxydé; les facteurs constants sont les mêmes que pour le caméléon (p. 199). On a déjà dit et démontré par des exemples que le fer peut être dosé d'après cette méthode. Le fer doit à chaque fois être converti en protoxyde, s'il n'est pas déjà sous cette forme. Lorsqu'on n'a que des dosages de fer à effectuer, on se sert ordinairement de la méthode empirique.

Le bichromate de potassium cède 6 équivalents d'oxygène, qui oxydent 6 équiv. de fer = 167,64. Pour préparer une solution empirique de chrome dont le litre oxyde le protoxyde de 10 gr. de fer, il faut donc dissoudre dans 1 litre $\frac{117,31 \times 10}{167,61} = 8,789$ gr. de bichromate de potassium, et 0,8789 gr. pour une solution empirique décime.

| | | |
|--|--------------|-------------------|
| 1 C. C. de la solution normale empirique | correspond à | 0,010 gr. de fer. |
| 1 C. C. | — décime | — — — 0,001 — — |

Pour doser le fer dans la fonte, le fer en barres, ainsi que dans l'acier et le fer météorique, on se sert de ces dissolutions d'après la méthode avec des poids constants, tandis que pour les minerais de fer on procède comme il sera dit dans la deuxième partie.

On dose alors le fer en millièmes, comme on fait pour l'argent. Pour avoir un léger excès de fer dans la solution additionnée de bichromate de potassium, on pèse toujours un essai d'un peu plus de 1 gr., soit 1,050 gr., et pour la fonte 1,2 à 1,3 gr.

On le dissout avec soin, en évitant les projections, dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique pur, puis on verse d'un coup une pipette de 100 C. C. de la solution normale empirique de bichromate. Relativement à la manipulation, je renvoie à ce qui sera dit à propos de l'essai empirique de l'argent. Sur 1,05 gr. de l'essai il y a déjà 1 gramme de fer qui est oxydé. On place alors le liquide sous la burette remplie de la solution empirique décime de chrome et on laisse couler jusqu'à ce que l'on n'ait plus la coloration bleue avec le prussiate rouge. Chaque C. C. de cette liqueur représente 1 milligramme de fer; on ajoute ces milligrammes au gramme et l'on calcule le titre en fer d'après le poids 1,050 gr. de l'essai.

Pour faire la dissolution, on prendra de préférence un long tube à essais, assez large (20 mm. sur 200 mm.), que l'on soutient incliné au moyen d'un support à pince et qu'on ferme incomplètement avec un bouchon; on peut amener dans de l'eau le gaz odorant qui se dégage. La solution est achevée lorsque les particules de fer qui flottent avec l'écume blanche ont disparu. On verse alors le liquide dans un flacon convenable renfermant déjà les 100 C. C. de chromate, on agite et on achève avec la solution empirique décime.

1,050 gr. d'acier fondu de *Krupp*, provenant des copeaux de la fonderie de Spandau, furent dissous et additionnés de 100 C. C. (= 1 gramme de fer) de la solution normale, et il fallut encore 40,2 C. C. de la solution décime. Il y a donc en tout $1,000 + 0,0402 = 1,0402$ part. de fer sur 1,050 p. d'acier, soit 990,7 millièmes. Cet acier renommé ne contient donc pas 1 p. 100 de carbone. La dissolution était fort peu troublée par le charbon, et le gaz qui se dégageait pendant la dissolution avait une odeur forte. Une seconde analyse donna 989,5 millièmes.

Si l'on veut se servir des liquides systématiques ordinaires, il faut peser un peu plus de 0,5588 gr. de fer (environ 0,58 gr.), mélanger avec 100 C. C. de la solution systématique décime et terminer l'analyse avec une solution centime.

Avec les essais d'argent on a l'avantage de reconnaître dans la liqueur même la fin de l'opération, et l'on ne perd pas de substance par l'essai à la touche.

Jusqu'à présent, dans les essais de fer métallique, ou bien on dosait les substances étrangères, comme le carbone, le silicium, le manganèse, et on déduisait le fer par différence avec le poids primitif, ou bien on précipitait le fer à l'état d'oxyde que l'on pesait après calcination. Relativement à l'analyse complète, voy. Applications.

Chrome.

Chrome = 26,225; acide chromique (CrO_3) = 50,465; bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 147,34; chromate de plomb (PbCrO_4) = 161,34.

$\text{Fe} \times 0,3128 = \text{Cr}.$
 » $\times 0,5985 = \text{CrO}_3.$
 » $\times 0,8789 = \text{K}_2\text{CrO}_7.$
 » $\times 1,9248 = \text{PbCrO}_4.$

L'acide chromique est mesuré par les sels mêmes qu'il forme, et le sulfate double de fer où le fer métallique n'est qu'un intermédiaire sur lequel on fait agir d'abord la solution titrée connue, puis la dissolution à doser.

Si l'on a à analyser un chromate, on tare sur la balance un gobelet de verre ouvert plein de sel double de fer. Le chromate en solution acide se trouve également dans un gobelet de verre. Avec une petite spatule on projette dans la solution du chromate de petites quantités de sel de fer, on agite pour dissoudre celui-ci, et on continue jusqu'à ce que la couleur soit bien nettement vert émeraude. Il faut qu'il y ait un léger excès de sel de protoxyde de fer, ce dont on s'assure à la touche sur une assiette en porcelaine avec une goutte de prussiate rouge. Le mélange des deux liquides doit produire une coloration bleue. En remplaçant le vase plein de sulfate double de fer sur la balance, on sait combien on a employé de ce sel, en admettant qu'il ne s'est rien perdu et que ce qui manque se trouve

réellement dans l'essai; ou bien si l'on connaît approximativement la teneur en acide chromique, on calcule la quantité du sel de fer plus que suffisante, et l'on prend des nombres exactement divisibles par 7.

Il reste maintenant à déterminer à l'aide de la solution de chrome le petit excès du sel double de fer, ce que l'on fait comme il a été déjà dit. On calcule la proportion de fer contenue dans la quantité trouvée, on la retranche de la quantité totale et l'on multiplie le fer par le facteur convenable pour avoir la quantité du composé cherché.

Un exemple fera mieux comprendre ce que nous venons de dire.

0,4295 gr. de (fer précipité par électrolyse, voyez p. 190), ont été titrés avec la solution de bichromate de potassium et en ont exigé 42,55 C. C. Le titre est donc égal à 0,01009 Fe. 8,4 gr. de sel double de fer, dont la teneur en fer s'élevait à 13,97 p. 100, furent mélangés avec 1 gr. de bichromate de potassium et de l'acide chlorhydrique, et l'excès de protoxyde fut éliminé avec 3,3 C. C. de bichromate. Les 8,4 gr. de sel double de fer représentaient 1,17348 gr. de fer; $3,3 \text{ C. C.} \times 0,01009 = 0,03329$, d'où fer $= 1,14019 \times 0,8789$ (facteur pour $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$) $= 1,0021$ gr., au lieu de 1 gr.

La méthode est analogue au procédé par le caméléon (p. 240), et elle donne des résultats très concordants.

Mais on ne peut l'employer que lorsque le chrome se trouve en solution sous forme d'*acide chromique*. Les *sels d'oxyde de chrome* doivent donc être préalablement transformés en chromates. Pour éviter la fusion oxydante avec un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium, *B. Pawolleck*¹ a indiqué une autre méthode simple, qui consiste à suroxyder l'oxyde de chrome au moyen de l'acide azotique et du chlorate de potassium; la solution azotique froide ainsi obtenue est, comme on l'a déjà dit p. 189, sans action sur le caméléon. On dissout la substance à doser (0,3 à 0,5 gr.) dans 25 C. C. d'acide azotique à 1,40 de densité, et au liquide bouillant on ajoute par portions le chlorate de potassium (2 gr. environ en tout). Afin d'éliminer les produits de décomposition qui se sont formés, on fait bouillir la liqueur pendant quelque temps; après refroidissement complet, on étend avec 300 à 400 C. C. d'eau, et ensuite on titre comme à l'ordinaire avec le sel double de fer.

Les résultats obtenus par *Pawolleck* sont tout à fait concordants avec ceux que fournit la désagrégation de la substance par fusion.

Uranium.

*Cl. Zimmermann*², qui a fait sur l'uranium des recherches approfondies, a trouvé que les sels d'uranyle, en présence de l'*acide chlorhydrique*³, sont

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVI, 3008.

² *Liebig's Annalen*, CCXIII, 285.

³ Pour la réduction en présence de l'acide sulfurique, voy. Caméléon (p. 236).

transformés par le zinc en sous-chlorure d'uranium (Ur^2Cl^6) et que la formation de cette dernière combinaison est annoncée par l'apparition d'une coloration rouge hyacinthe.

Le sous-chlorure est transformé à son tour par le bichromate de potassium en perchlorure d'uranium, UrCl^4 . Si à la solution d'uranium réduite on ajoute une quantité mesurée et en excès de bichromate de potassium et ensuite de l'iodure de potassium, il se sépare une quantité d'iode correspondant au chromate non décomposé (voy. p. 263), avec laquelle on peut, après l'avoir dosée au moyen de l'hyposulfite de sodium, calculer l'uranium. 2 d'uranium correspondent à 1 d'oxygène; $1\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ correspond à 3 d'oxygène. $x : 1 = 1440 (6 \text{ Ur}) : 294,68$. La quantité de bichromate de potassium employée pour l'oxydation de l'uranium, multipliée par 4,8866, correspond par conséquent à l'uranium métallique. Pour transformer l'uranium en sous-chlorure, on effectue la réduction avec le zinc à l'abri du contact de l'air (voy. p. 190), on verse la solution rouge réduite dans une capsule en porcelaine, on mélange avec de l'acide chlorhydrique et une quantité mesurée et en excès de bichromate de potassium, on étend avec de l'eau jusqu'à environ 150 C. C., et en agitant on verse de la solution d'iodure de potassium. On titre l'iode séparé avec l'hyposulfite de sodium (voyez ce dernier).

Oxydes de manganèse.

La marche des opérations est tout à fait analogue à celle de l'analyse par le caméléon, il n'y a de différence que dans la mesure de l'excès de sel de fer.

Cuivre.

Mêmes modes opératoires et constantes qu'avec le caméléon.

Acide azotique.

On peut, comme avec le caméléon, doser l'acide azotique en mesurant le reste d'une quantité connue de sel de protoxyde de fer non peroxydé. La marche de l'opération et les précautions à prendre sont les mêmes qu'avec le caméléon, seulement on dose le protoxyde de fer non modifié avec le bichromate de potassium. Ce sont les mêmes facteurs.

Méthodes de Streng et de Kessler.

*Streng*¹ avait proposé une méthode fondée sur l'action réciproque de l'acide chromique et du protochlorure d'étain dans une solution

¹ *Pogg. Ann.*, XCXII, 57.

acide. Ce procédé fut tout d'abord accueilli par les chimistes, mais en l'étudiant je ne tardai pas à lui trouver quelques imperfections : la dilution des liqueurs, leur plus ou moins d'acidité ont de l'influence; en outre, les résultats ne sont pas les mêmes suivant que l'on ajoute la solution de chrome au sel d'étain ou que l'on opère en sens contraire. Je reconnus nettement que la méthode n'avait pas la rigueur qu'on pouvait attendre de la réaction avec l'iodure d'amidon et que le défaut tenait à la méthode elle-même. Lorsqu'enfin j'eus trouvé le procédé par l'acide arsénieux et l'iode, je pus me rendre compte des causes de non-valeur de ces méthodes.

Quand le corps à oxyder se transforme en un acide, la réaction doit avoir lieu dans un liquide alcalin.

Quand le corps à oxyder se change en un peroxyde, la réaction doit se produire dans une liqueur acide.

Dans ces conditions, les résultats sont exacts et toujours les mêmes.

L'acide chromique avec le protoxyde de fer forme de l'oxyde de chrome et du peroxyde de fer, c'est-à-dire deux peroxydes; aussi l'action est constante dans des liqueurs acides.

L'acide chromique avec le protochlorure d'étain forme de l'oxyde de chrome et de l'acide stannique, et la réaction est incertaine dans une solution acide.

L'iode avec le protochlorure d'étain donne des résultats vagues dans les liquides acides, tandis qu'ils sont nets dans les liqueurs alcalines. Il en est de même de l'iode avec l'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine. Dans les trois derniers cas il se forme les acides de l'étain, de l'arsenic, de l'antimoine et un sel haloïde neutre.

Les mêmes considérations s'appliquent aux méthodes de *Kessler* et en expliquent l'inexactitude.

Il fait agir l'un sur l'autre :

- 1° L'acide arsénieux et l'acide chromique;
- 2° L'oxyde d'antimoine et l'acide chromique;
- 3° L'acide arsénieux et l'acide permanganique;
- 4° L'oxyde d'antimoine et l'acide permanganique.

L'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine ne sont complètement oxydés que dans une solution alcaline; mais comme les acides chromique et permanganique réduits se changent en oxydes, qui ne peuvent pas exister dans des liqueurs alcalines, on ne pourra pas doser les deux premiers à l'aide des deux derniers. Nous ne prétendons pas que de petites quantités d'acide arsénieux ou d'oxyde d'antimoine ne puissent pas être transformées en acide arsénique et en acide antimonique dans des dissolutions acides, mais cela dépend de la dilution des liqueurs et n'arrive pas toujours complètement, de sorte que dans des liqueurs

acides de petites quantités d'acide arsénieux et d'acide chromique peuvent rester en présence sans réagir, ainsi que l'oxyde d'antimoine et les oxydes supérieurs du manganèse ou l'acide permanganique.

L'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine dans une dissolution acide ne présentent avec l'acide chromique aucun indice certain de la fin de la réaction, et il faut avoir recours à une solution titrée de fer; en outre, les résultats dépendent de la concentration des liqueurs.

CHAPITRE V

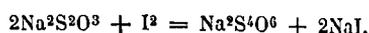
IODE ET HYPOSULFITE DE SODIUM

Cette méthode, une des plus élégantes de l'analyse volumétrique, repose sur l'action oxydante de l'iode mesurée par l'hyposulfite de sodium.

Il faut avant tout avoir de l'iode sec et chimiquement pur. On l'obtient en sublimant l'iode du commerce avec un peu d'iodure de potassium, qui retient le chlore qui pourrait être dans l'iode. L'eau part d'abord, et les vapeurs d'iode viennent se condenser en lames cristallines, noires, sèches sur la lame de verre avec laquelle on couvre la capsule de porcelaine où se fait la sublimation. Les cristaux sont d'autant plus beaux qu'on fait marcher l'opération plus lentement.

L'hyposulfite du commerce est assez pur. Quand ce sel est chimiquement pur, la réaction avec l'iode se fait rigoureusement suivant les rapports atomiques. Il ne faut cependant pas s'y fier, et il vaut mieux établir le titre de la dissolution avec l'iode *pur* ou une dissolution décime d'iode *récemment préparée*. L'hyposulfite de sodium peut contenir du sulfate et du chlorure de sodium. On reconnaît l'acide sulfurique directement avec le chlorure de baryum. Mais, pour rechercher le chlorure de sodium, il faut d'abord détruire l'hyposulfite, parce que ce dernier dissout le chlorure d'argent et que l'acide hyposulfureux décompose aussi le sel d'argent. Pour cela, on fait bouillir avec de l'acide acétique, jusqu'à ce que l'acide sulfureux se soit dégagé et que le soufre se soit rassemblé et déposé, on filtre et dans la liqueur on verse de l'azotate d'argent. Ces essais sont inutiles si l'on veut se baser entièrement sur l'iode pur; il est cependant convenable d'avoir un sel chimiquement pur, parce qu'on peut de la manière la plus facile ramener une solution d'iode préparée depuis longtemps à sa valeur réelle.

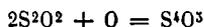
L'hyposulfite de sodium a pour formule $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 123,82$. Quand on le met en contact avec l'iode dissous dans l'iodure de potassium, l'acide hyposulfureux se transforme en acide tétrathionique et il se produit du tétrathionate de sodium et de l'iodure de sodium :



On ne peut pas trouver dans la liqueur trace d'acide sulfurique avec un sel de baryum. En général l'hyposulfite de sodium est introduit dans des liqueurs acides, contenant déjà l'iode à mesurer complètement mis en liberté. Dans ces conditions, l'hyposulfite se change très régulièrement en acide tétrathionique, sans être décomposé par l'acide libre; mais autrement il serait décomposé par l'acide libre en soufre et acide sulfureux :



L'acide sulfureux prend 1 atome d'oxygène (correspondant à 2 atomes d'iode) pour se changer en acide sulfurique; il agirait sur la solution d'iode deux fois plus énergiquement que l'acide hyposulfureux d'où il provient, puisque 2 atomes de ce dernier n'en prennent qu'un d'oxygène pour former l'acide tétrathionique.



et



Il faut donc *éviter la formation de l'acide sulfureux*, qui se dénote par un trouble laiteux provenant du soufre éliminé. C'est pour cela qu'il faut agiter le liquide acide iodé, pour que le sel de sodium qu'on y verse n'ait pas le temps d'être décomposé par l'acide au point où il tombe. Comme aussi l'iodure d'amidon en liqueur étendue se décolore par l'action de la chaleur et redevient bleu par le refroidissement, il faudra opérer à *froid* dans tous les dosages qui devront se terminer par la coloration bleue de l'iodure d'amidon. Il faut enfin éviter la présence des carbonates alcalins neutres ou des bicarbonates, parce qu'ils altèrent la constance des résultats.

Le chlore et le brome agissent tout autrement que l'iode, puisqu'avec l'acide hyposulfureux ils forment de l'*acide sulfurique*. On peut avec un sel de baryum reconnaître la présence de l'acide sulfurique après la réaction du chlore ou d'un hypochlorite sur l'hyposulfite de sodium. Il faut donc éviter la présence du chlore, ou bien lui substituer une quantité équivalente d'iode par addition d'iodure de potassium.

Liqueurs titrées et fixation du titre.

12,654 gr., d'iode et 21,764 gr. d'hyposulfite de sodium par litre.

C'est l'iode qui est le point de départ. On peut l'avoir pur bien plus facilement que la plupart des autres corps, et il a un poids équivalent très élevé. Il faut donc préparer avec soin la liqueur normale décime d'iode.

On pèse 12,654 gr. d'iode sur un verre de montre. On jette rapidement cette quantité dans le flacon d'un litre, on fait tomber toutes les parcelles avec un peu de solution d'iodure de potassium, puis on ajoute environ 18 gr. d'iodure de potassium pur et 200 C. C. d'eau. On dissout tout sans chauffer en agitant le ballon fermé. On verse 500 C. C. d'eau et on agite de nouveau pour absorber toute la vapeur d'iode. On fait en sorte d'opérer dans un local froid, avec de l'eau froide, puis on ramène à la température normale de 17°,5 et on achève de remplir le ballon de 1 litre jusqu'au trait. Il ne faut pas fermer avec un bouchon de liège le flacon dans lequel on conserve les liquides iodés, mais avec un bouchon de verre bien rodé. Il vaudra mieux diviser ce liquide dans de petits flacons de 200 à 300 C. C. De cette façon on pourra le conserver presque indéfiniment et les vapeurs produites pendant l'usage n'auront pas d'influence sensible.

Pour des dosages rigoureux on peut faire usage d'une solution encore plus étendue, faite avec 1/4 ou 1/5 de cette liqueur décime dans un litre. On les mesure alors avec une grande burette (page 23) divisée en C. C. et où l'on peut évaluer facilement les fractions.

L'iodure de potassium doit être exempt d'iodate. On s'en assure en versant un peu d'acide chlorhydrique dans sa dissolution additionnée de solution d'amidon. Il ne doit pas se produire de coloration bleue. Si la liqueur reste incolore, on peut faire usage du sel.

Voici maintenant comment on prépare la solution équivalente d'hyposulfite de sodium. Comme 2 équiv. d'hyposulfite prennent seulement 1 équiv. d'oxygène, correspondant à 1 d'iode, il faut prendre 2 équiv. d'hyposulfite. Si le sel était pur, on en pèserait 24,764 gr. pour avoir une dissolution équivalente à celle d'iode. Si l'on a une grande quantité de ce sel, on peut en fixant le titre déterminer sa valeur, de façon qu'à l'avenir on puisse par une simple pesée préparer une solution décime exacte. En admettant que l'hyposulfite de sodium soit pur, on en pèse exactement 24,764 gr., que l'on introduit dans le ballon d'un litre avec 2 gr. de carbonate d'ammonium; on dissout, on remplit jusqu'au trait et l'on agite. Mais il faut essayer cette liqueur.

A cet effet, on en verse 10 C. C. dans un vase en verre à fond plat, on ajoute un peu de solution d'amidon, puis avec une burette donnant le $\frac{1}{10}$ de C. C. on verse la solution décime d'iode jusqu'à production de la couleur bleue. Le cas le plus favorable serait celui où il faudrait juste 10 C. C. de liqueur d'iode. On recommencera avec 20 C. C. d'hyposulfite. Si dans cette deuxième expérience on emploie exactement 20 C. C. de solution d'iode, le sel de sodium est pur, et la liqueur est normale décime. Mais, si ce dernier sel est impur, on emploiera un volume d'iode moindre que celui d'hyposulfite. Supposons qu'au lieu de 10 C. C. d'iode on n'en ait employé que 9,7, ou 97 au lieu de 100. L'hyposulfite ne renferme donc

que 97 p. 100 de sel pur. Pour avoir 97 de sel pur, il faudrait prendre 100 du sel employé; pour avoir 24,764 gr. de sel pur, il faudrait $\frac{24,764}{97} \times 100 = 25,53$, et c'est cette quantité que l'on prendra désormais tant que l'on se servira du même hyposulfite. Il faudrait donc au litre ajouter $25,53 - 24,764 = 0,766$ gr. du sel; mais, comme on a pris pour les 2 essais 30 C. C., il ne reste que 970 C. C. Par conséquent, si à 1000 C. C. il fallait ajouter 0,766 à 970, il n'en faudra que $\frac{0,766}{1000} \times 970 = 0,743$ gr. On pèsera donc 0,743 gr. de l'hyposulfite employé, on les mettra dans les 970 C. C. restants et on fera un nouvel essai. Si l'on a bien opéré, on devra avoir une liqueur normale décime exacte d'hyposulfite de sodium.

L'hyposulfite de sodium renferme parfois des traces d'acide sulfureux. On le reconnaît à ce que la liqueur additionnée de chlorure de baryum et restant limpide se trouble avec la solution d'iode, qui y détermine un précipité de sulfate de baryum. Dans ce cas, la liqueur peut s'altérer promptement.

La solution d'hyposulfite de sodium n'était pas absolument inaltérable, et l'on devait autrefois la conserver à l'abri de la lumière. On reconnaît toujours son altération à un léger dépôt de soufre. Depuis que j'ai recommandé d'y ajouter un peu de carbonate d'ammonium, elle se conserve même pendant des années à la lumière avec le même titre et toujours sans former de dépôt.

*Pickering*¹, qui a constaté que la solution se conserve plus longtemps dans l'obscurité qu'à la lumière, recommande d'ajouter à la solution une petite quantité de lessive de potasse; il croit même avoir remarqué qu'avec le carbonate d'ammonium l'altérabilité est plutôt augmentée que diminuée.

Comme la réaction de l'iode est d'une extrême sensibilité et qu'il faut aussi de très petites quantités du réactif quand on n'a que peu de substance à doser (comme l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, le manganèse dans les minéraux), on prépare souvent des solutions centimes en étendant d'eau 100 C. C. de chacune des dissolutions pour en faire un litre.

Une goutte de la solution d'iode, qui n'en renferme que $\frac{1}{30}$ de milligramme, donne encore avec la solution d'amidon une réaction très nette. La solution centime d'hyposulfite correspondante se garde difficilement: il vaut mieux la préparer au moment d'en faire usage, et cela en dissolvant 2,476 gr. de sel dans un litre.

ESSAI ULTÉRIEUR DES DEUX LIQUEURS.

Lorsque les dissolutions sont faites depuis longtemps, ou si l'on a

¹ *Chem. News*, XLIV, 277.

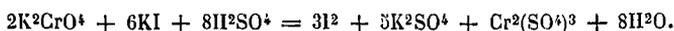
ouvert souvent les flacons, on a des raisons pour douter de l'exactitude des liqueurs. La solution d'iode s'affaiblit par suite de l'évaporation de l'iode. Il est bon avant d'ouvrir le flacon de l'agiter pour mélanger les gouttes adhérentes aux parois et pour dissoudre la vapeur d'iode qui remplit l'espace vide. Le bouchon de verre doit fermer hermétiquement et être enduit avec du suif. On conserve le flacon dans un endroit à l'abri des rayons solaires, comme par exemple dans un placard. Avec cette précaution, le liquide conserve son titre pendant très longtemps.

Il est donc bon d'essayer les deux liqueurs.

La solution d'iode peut être vérifiée de plusieurs façons : 1° en opérant avec une quantité pesée d'iode pur ; 2° en faisant usage de la solution normale décime d'arsénite de potassium.

Dans le premier cas, on pèse une quantité quelconque d'iode pur entre deux verres de montre ou dans un creuset de platine, on la met dans un flacon à l'émeri, on ajoute de l'iodure de potassium et de l'eau, et on laisse dissoudre. On verse ensuite de l'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce que la couleur brune soit passée au jaune clair ; maintenant on ajoute de la solution d'amidon et on titre jusqu'à décoloration. On note les centimètres cubes employés. On mesure 10 ou 20 C. C. de la solution d'iode à essayer et on titre jusqu'à décoloration avec la même solution d'hyposulfite de sodium. Les 10 C. C. de solution d'iode doivent contenir, d'après notre système, 0,12654 gr. d'iode, et, s'ils étaient exacts, ils auraient dû employer une quantité d'hyposulfite, que l'on calcule d'après le résultat de l'expérience faite avec de l'iode pur. Si ces deux nombres ne sont pas égaux, la solution d'iode n'est pas exacte et elle doit être multipliée par un facteur constant, que l'on obtient en divisant les centimètres cubes que la solution d'iode doit employer par la quantité qu'elle a réellement exigée.

L. *Crismer*¹ préfère employer pour la fixation du titre des solutions d'iode le chromate jaune de potassium (K²CrO⁴). Ce dernier se décompose avec la solution d'iode en présence de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu :



Par conséquent 194,35 de chromate de potassium correspondent à 379,62 d'iode. *Crismer* recommande d'employer une solution de chromate normale centime (dans la solution normale décime on ne peut pas reconnaître la disparition de la coloration bleue, à cause de l'intensité de la coloration du sel d'oxyde de chrome qui se forme) et de procéder comme il suit :

20 C. C. de solution d'iodure de potassium sont mélangés avec 10 C. C.

¹ *Ber. d. deutsch. Ges.*, XVII, 642.

d'acide sulfurique étendu (1 : 4) et 30 C. C. de solution normale centime de chromate de potassium; on fait ensuite couler dans le liquide la solution titrée d'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce que la couleur rouge brun ait passé au jaune verdâtre, puis on ajoute de la solution d'amidon et l'on titre avec la solution d'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce que la couleur bleu foncé soit passée au bleu d'azur clair.

C. *Than* et *Kratschmer* ont proposé, pour remplacer l'iode, le premier l'*iodate acide de potassium* et le second le *bromate de sodium*, qui sont employés comme le chromate de potassium. De ces deux sels, qui du reste ne présentent aucun avantage sur le chromate de potassium, il ne saurait être question que du dernier (NaBrO_3). Au contact d'une solution d'iodure de potassium et en présence d'un acide minéral (acide sulfurique), ce composé met en liberté une quantité d'iode équivalente à sa teneur en oxygène, et cet iode est dosé par l'hyposulfite de sodium.

Mais on arrive plus facilement et plus rigoureusement au but avec la solution décime d'arsénite de potassium additionnée de carbonate d'ammonium. Dans des flacons bien fermés la liqueur se garde pour ainsi dire indéfiniment. Nous en indiquerons la préparation dans le chapitre suivant. On en prend 10 ou 20 C. C., on étend fortement d'eau, on ajoute un peu de carbonate d'ammonium, puis de la solution d'amidon, et l'on verse l'iode jusqu'à coloration bleu clair. Le phénomène est très net et très sensible, car avec une solution d'iode renfermant $1/4$ et même $1/5$ de la solution décime on ne peut pas se tromper d'une goutte. Il faut qu'il y ait un excès de carbonate d'ammonium, qui n'a pas la moindre influence sur l'iodure d'amidon, mais se comporte vis-à-vis de l'acide arsénieux comme un alcali.

A l'aide d'une expérience effectuée comme il vient d'être dit, on peut très facilement ramener au système la valeur d'une solution quelconque d'iode.

Si l'on a préparé exactement la solution d'iode, on peut s'en servir pour la fixation du titre de l'hyposulfite de sodium. On mesure 10 ou 20 C. C. de solution d'iode, on ajoute de l'amidon et avec l'autre solution on titre jusqu'à décoloration. Dans une éprouvette à mélanges on la rend ensuite équivalente à la solution d'iode en l'étendant avec de l'eau ou en y dissolvant encore un peu d'hyposulfite de sodium et répétant l'expérience.

Si l'on emploie la solution d'hyposulfite seule, on la compare avec une quantité d'iode pur récemment pesée, que l'on dissout dans l'iodure de potassium. Une quantité pesée d'iode emploie une quantité déterminée de solution du sel de sodium qu'il s'agit de trouver; mais dans le système (d'après la proportion : 1000; 12,654 iode : x) elle aurait dû employer une quantité autre. Le facteur est cette quantité divisée par le nombre de C. C. qui ont été réellement employés.

La fixation du titre au moyen d'hyposulfite de sodium récemment pesé

est moins sûre, parce qu'on n'a pas de signe certain de l'exactitude du titre de ce sel hydraté, lors même qu'on est certain de sa pureté.

Solution d'amidon.

On délaye l'amidon dans un peu d'eau froide, puis on y verse environ 100 fois son poids d'eau bouillante et l'on remue. On laisse déposer dans une éprouvette et, quand le liquide est clair, on le décante, ou bien on filtre. Cette liqueur s'altère facilement et alors elle ne fournit plus avec l'iode qu'une coloration brune au lieu d'une belle couleur bleue. La solution limpide filtrée donne plus vite et plus nettement une belle couleur bleue qu'une solution trouble, dans laquelle flottent des particules solides qui ne sont décolorées que lentement.

Lorsque l'on fait fréquemment usage de la solution d'iode avec l'hypo-sulfite de sodium, c'est ennuyeux d'avoir à préparer à chaque fois une nouvelle solution d'amidon.

Pour conserver sans altération la solution d'amidon, on a employé jusqu'à présent avec succès : 1° le sel marin; 2° le chlorure de zinc; 3° le chlorure de calcium, et 4° l'acide salicylique. De ces quatre substances c'est le chlorure de zinc qui est la meilleure, car il permet de conserver pendant un temps indéterminé la solution d'amidon, qui ne s'altère même pas pendant les chaleurs de l'été. Mais en présence de l'hydrogène sulfuré, des sulfures alcalins, il ne peut pas être employé, et avec le carbonate de sodium il donne un précipité, ce qui est toujours ennuyeux, mais cependant n'empêche pas de faire l'analyse. L'acide salicylique en solution alcoolique ajouté à l'empois conserve ce dernier très bien et pendant longtemps, mais il ne peut pas être employé en présence du carbonate de sodium, parce qu'avec ce corps il décolore la solution d'iode. Le chlorure de calcium, proposé par *Flückiger*, conserve mieux que le sel marin, mais, comme le chlorure de zinc, il donne un précipité avec le carbonate de sodium. Le sel marin est le moins bon, mais il offre le précieux avantage de pouvoir être employé sans inconvénient dans tous les cas.

Pour pouvoir jouir de cet avantage, on procède de la manière suivante : On fait bouillir de l'amidon avec de l'eau, on abandonne l'empois à la cave pendant vingt-quatre heures, puis on décante avec précaution la solution qui surnage le dépôt et on y dissout du sel marin jusqu'à saturation. On distribue le liquide un peu trouble dans de petits flacons de 100 à 150 C. C. que l'on place à la cave, mais en en gardant un dans le laboratoire. A la température de la cave, la solution saturée de sel marin se conserve très longtemps sans altération, et lorsqu'on l'essaye avec la solution d'iode elle donne immédiatement une coloration bleu pur, sans mélange de violet, qui est un indice d'un commencement de décomposition. La solution

d'amidon filtrée donne la plus belle réaction. Pour l'obtenir, on verse la solution saturée de sel marin sur un filtre à plis et on laisse la filtration s'effectuer à la cave, ce qui, il est vrai, dure très longtemps, mais ne donne aucune peine. On doit aussi avoir une certaine quantité de solution d'amidon au chlorure de zinc. On laisse déposer l'empois jusqu'au lendemain, on décante le liquide un peu trouble, on ajoute une solution concentrée de chlorure de zinc exempte de perchlorure de fer et on laisse déposer dans un vase cylindrique profond. On obtient alors une solution limpide d'amidon, que l'on peut séparer sans filtration. On verse le reste sur un filtre à plis et on lui donne le temps de s'écouler.

A. Müller ¹ recommande, pour préparer une solution inaltérable d'amidon, de broyer ce dernier avec une lessive concentrée de potasse, qui le gonfle beaucoup. Lorsqu'on étend ensuite avec de l'eau, il se produit peu à peu une solution claire, qui se conserve pendant longtemps. Lorsqu'on se sert de cette solution, il faut toujours avoir soin de s'assurer que le liquide à titrer offre encore une réaction acide.

Zulkowski a indiqué un procédé pour la préparation de l'*amidon soluble*. On chauffe, pendant une demi-heure environ à 190°, une partie de fécule de pommes de terre avec 16,7 parties de glycérine et on laisse refroidir à 120°. On verse cette solution dans deux ou trois volumes d'alcool. La préparation ne laisse rien à désirer.

Opérations préliminaires.

Un grand nombre de composés oxygénés dégagent du chlore quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, et la quantité de ce gaz correspond tantôt à la totalité de l'oxygène du composé (acide chlorique), tantôt à une partie seulement (acide chromique, peroxyde, etc.). En recevant le chlore dans une dissolution d'iodure de potassium, il précipite une quantité d'iode équivalente, et en dosant celle-ci avec l'hyposulfite on peut en déduire la quantité d'oxygène et par conséquent celle de la substance cherchée. Cette méthode a été fort généralisée par *Bunsen*.

Il faut avoir des appareils bien montés, fermant hermétiquement. Les bouchons en caoutchouc vulcanisé sont moins bons ici que les bons bouchons en liège trempés dans la paraffine; il en est de même des tubes, pour lesquels il faudra préférer le caoutchouc brut noir. Il arrive souvent qu'avec le caoutchouc vulcanisé on sent nettement l'odeur du chlorure de soufre en ouvrant l'appareil.

Une des dispositions les plus commodes est celle de la figure 105. Un petit ballon de 55 à 60 C. C. est réuni au moyen d'un bon bouchon au tube

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 76.

à dégagement; celui-ci est muni d'une boule et étiré en pointe à la partie inférieure, pour diminuer les dangers d'une absorption. Ce tube passe à travers un bouchon qui ferme imparfaitement un tube à essais de 320 à 340^{mm} de longueur, sur 25 à 30^{mm} de diamètre; il est placé dans une éprouvette à pied remplie d'eau froide. On verse dans le tube à essais une quantité suffisante de dissolution d'iodure de potassium, puis on met la substance dans le ballon, on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique fumant, on ferme avec le bouchon et l'on chauffe avec la lampe. Le chlore se dégage, on règle le dégagement de façon qu'il ne soit pas trop rapide, mais on a soin cependant d'éviter l'absorption. L'iode mis en liberté se dissout dans l'iodure de potassium non décomposé; s'il y avait de l'iode non dissous, on ajouterait un peu d'iodure. Lorsque le tiers environ de l'acide chlorhydrique a distillé, on retire le tube abducteur du liquide, on le lave avec la fiole à jet

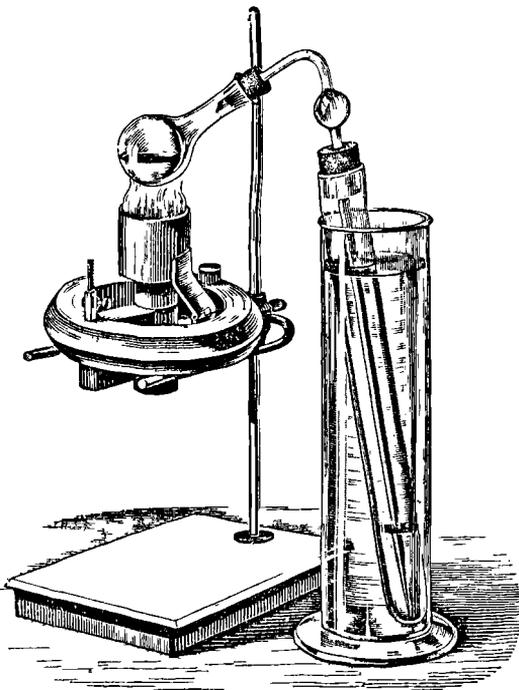


Fig. 105. — Distillation du chlore.

en recevant les eaux de lavage dans la liqueur d'iode. On vide le contenu du tube à essais et l'eau avec laquelle on le lave dans un flacon à large goulot, et l'on recommence une seconde distillation du même liquide, en recueillant dans un peu d'iodure de potassium pour avoir les dernières traces de chlore, et s'assurer par la couleur de l'iodure que la décomposition est bien complète. On réunit les deux liquides et l'on dose l'iode.

On pourrait aussi recueillir le chlore dans une dissolution de carbonate de sodium, mais il faudrait achever l'analyse avec l'arsénite de potassium, comme on le dira dans le chapitre suivant.

Pour employer suffisamment d'iodure de potassium, sans cependant en mettre trop qui serait perdu, on prendra une dissolution à $\frac{2}{10}$ d'équivalent ou 33,114 gr. par litre. On en versera un nombre de C. C. un peu plus grand que celui qu'il faudrait si l'on pesait en poids équivalent la substance supposée pure. Si, par exemple, on opère sur 0,435 gr. de bioxyde de manganèse, et si l'on présume sa richesse de 50 à 60 p. 100,

on prendra 70 C. C. Le liquide contient alors 2 équiv. d'iode de potassium, parce qu'on suppose que 1 équiv. d'iode est mis en liberté et qu'un second équiv. d'iode de potassium est nécessaire pour maintenir en dissolution l'iode séparé. Si l'on apercevait dans la liqueur de l'iode non dissous, on pourrait ajouter une nouvelle quantité de la dissolution.

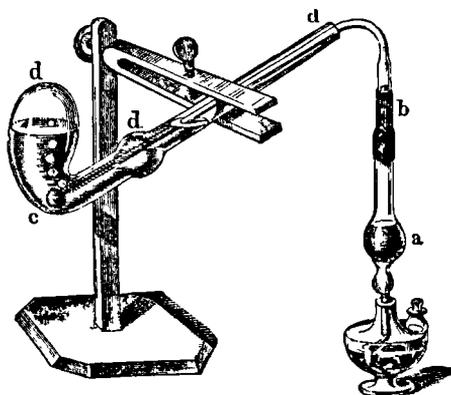


Fig. 106. — Distillation du chlore (Bunsen).

Bunsen fait usage de l'appareil représenté par la figure 106. Le liquide absorbant est contenu dans la petite cornue retournée. L'extrémité du tube à dégagement est fermée par une soupape en verre; c'est une petite boule de verre soufflée au bout d'un tube effilé qui entre dans le tube à dégagement et que la poussée du liquide presse contre l'orifice. Ce dispositif a pour but d'empêcher le liquide de remonter dans le

tube, mais son effet laisse souvent à désirer.

Frésenius emploie la disposition de la figure 107. Dans le col de la cornue on souffle deux boules destinées à recevoir le liquide chassé de la panse de la cornue par la pression du gaz. Le tube abducteur est aussi muni d'une boule, afin que, s'il y avait absorption, on ait le temps de le retirer du

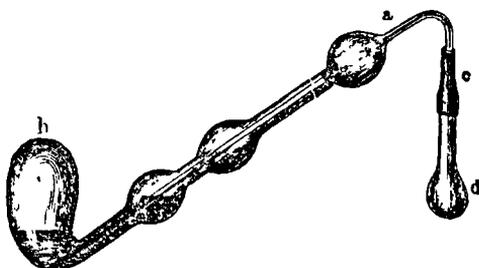


Fig. 107. — Distillation du chlore (Frésenius).

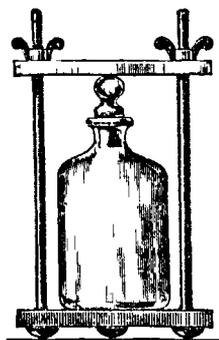


Fig. 108. — Flaçon à digestion.

liquide avant que celui-ci soit parvenu dans le petit ballon. Cet accident du reste n'est pas à craindre, si l'on a la précaution de garantir la flamme contre les courants d'air. Dans l'appareil décrit en premier lieu (fig. 105), on évite cet accident en retirant rapidement le tube, ou bien on peut aussi avoir sous la main une petite flamme de gaz que l'on place sous le petit ballon pendant qu'on retire le tube.

Bien que l'on puisse avec ces appareils obtenir facilement la distillation

du chlore, il est cependant des cas où l'on ne peut pas procéder de cette façon et où l'on est obligé de faire digérer les substances dans un vase hermétiquement clos. C'est ainsi que les chlorates, les iodates, les bromates, les chromates, tous les peroxydes, le perchlorure de fer et beaucoup d'autres, sont complètement décomposés par une simple digestion avec l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium, et il n'y a plus qu'à doser l'iode mis en liberté. On fait usage d'un flacon à l'émeri à large goulot, de 30 à 200 C. C. de capacité, avec parois épaisses et bouchon de verre parfaitement usé à l'émeri. On fera bien avant de se servir du flacon d'user soi-même le bouchon avec de l'émeri fin et pendant cette opération de retirer un peu le bouchon de temps en temps afin de répartir uniformément la poudre et d'éviter ainsi la formation de rayures profondes.

Pendant la digestion, le bouchon du flacon est pressé par une tige en bois serrée avec des vis comme l'indique suffisamment la figure 108. On s'assure que le bouchon ferme bien en plongeant le flacon bouché dans de l'eau chaude et en examinant s'il ne sort pas de bulles d'air. On met la substance dans le flacon avec de l'acide chlorhydrique fumant et de l'iodure de potassium dissous d'avance, car il ne se dissoudrait que très difficilement dans l'acide chlorhydrique. On met aussi quelques grenats dans le flacon pour diviser la poudre en secouant pendant l'opération. Afin d'empêcher l'oxygène atmosphérique d'agir sur l'acide iodhydrique, on projette dans le flacon, avant de le fermer, une petite quantité de bicarbonate de sodium ou bien on remplit l'espace vide avec de l'acide carbonique. On plonge tout le flacon sous l'eau dans une bassine en cuivre, et, suivant la substance, on chauffe plus ou moins.

On reconnaît facilement si l'iode se dépose et si les corps sont dissous. Dans le premier cas, on ajoute encore un peu d'iodure de potassium. Après la digestion, on plonge le flacon dans l'eau froide, on agite et on ôte le bouchon. On verse le liquide dans le vase où l'on fera le dosage, et, s'il y a de l'iode non dissous, on l'enlève avec de l'iodure de potassium dissous. Les seuls cas où l'on ne pourrait pas remplacer la distillation par la simple digestion sont ceux où l'on aurait avec la substance à analyser des sels de fer ou de cuivre, parce que ceux-ci chassent l'iode de l'acide iodhydrique, tandis qu'ils ne donnent pas de chlore avec l'acide chlorhydrique.

Dosage de l'iode.

Comme l'iode ne doit pas être mis en contact avec le caoutchouc vulcanisé, ce qui ferait de l'iodure de soufre et rendrait les tubes cassants, on verse sa dissolution dans une burette à caméléon comme celle de la figure 36 (p. 24) ou celle de la figure 38 (p. 26). En général, il faut peu

de la solution d'iode pour mesurer l'excès d'hyposulfite de sodium. Ce dernier se verse dans une grande burette à pince.

Les substances qui prennent de l'oxygène et peuvent décolorer l'iodure d'amidon, comme l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'acide hyposulfureux, les arsénites alcalins, les solutions alcalines des protoxydes d'antimoine et d'étain, seront additionnées de solution d'amidon, on y versera la solution titrée d'iode en agitant, jusqu'à ce qu'une goutte produise la coloration bleue, preuve qu'il y a de l'iode libre et que le corps n'en prend plus.

Les substances renfermant du chlore libre disponible, mais pas d'hypochlorites alcalins, seront additionnées d'un excès d'iodure de potassium pur jusqu'à ce que la liqueur soit brune, ce qui indique qu'il y a de l'iode libre dissous dans l'iodure de potassium et que par conséquent tout le chlore est en combinaison. S'il y avait un peu d'iode non dissous, cela ne ferait rien, parce qu'il se dissoudra dans l'iodure qui se produira pendant l'opération du dosage. Il vaut mieux cependant que cela n'arrive pas, parce que, s'il y avait du chlore en excès, il pourrait se former de l'acide iodique. Si, au contraire, il n'y a pas d'iodure de potassium en excès, l'iode se sépare abondamment et le liquide paraît jaune pâle. Il faut alors ajouter encore de l'iodure de potassium; mais cela est toujours ennuyeux, parce l'iode ne se dissout que très lentement dans la solution diluée par l'expérience. Il faudra donc faire en sorte que l'iode mis en liberté soit dissous au fur et à mesure par l'iodure de potassium.

On a déjà dit précédemment que, à cause de la différence d'action du chlore et de l'iode, ce dernier seul peut être mesuré. En outre, le chlore altère l'amidon, même quand il semble en combinaison, quand il est transformé en acide chlorhydrique. Enfin, le chlore est très volatil, tandis que l'iode l'est bien moins.

Toutes les substances à oxygène disponible, qui donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique, seront en général distillées avec de l'acide chlorhydrique et le chlore sera reçu dans la solution d'iodure de potassium. Une quantité équivalente d'iode est ainsi mise en liberté et mesurée comme à l'ordinaire. /

Dans beaucoup de cas on peut faire digérer avec l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium, et porter le liquide refroidi sous la burette. Nous dirons comment on opère dans ce cas quand l'occasion se présentera.

Lorsqu'on mesure l'iode avec l'hyposulfite de sodium, l'approche de la fin de la réaction est indiquée par un signe d'une netteté remarquable. Au commencement, la solution est colorée en brun foncé par l'iode; après l'addition de la solution d'amidon, elle est brun noir. A mesure que l'iode libre diminue, on voit apparaître une coloration bleu brunâtre, et vers la fin la couleur bleu pur de l'iodure d'amidon. A partir de ce moment, on

ajoute le réactif goutte à goutte, on agite vivement et après chaque addition on attend un peu jusqu'à ce que la couleur persiste. Une seule goutte suffit pour obtenir ce changement de couleur.

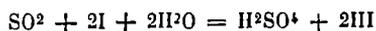
Il faut dans toutes ces analyses que l'iodure de potassium soit exempt d'iodate. On reconnaît la présence de ce dernier en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique pur à l'iodure, et en chauffant légèrement : il se dépose de l'iode, le liquide se colore en jaune et bleuit avec la solution d'amidon. Ce serait long et ennuyeux d'enlever l'iodate par calcination et une nouvelle cristallisation. On y arrive plus facilement de la façon suivante : On prépare un peu de protoiodure de fer avec de la limaille de fer, que l'on fait digérer dans de l'eau avec de l'iode. On chauffe dans un ballon la dissolution saturée d'iodure de potassium et l'on y ajoute peu à peu l'iodure de fer. Presque toujours il se produit spontanément un précipité jaune de peroxyde de fer. On ajoute encore de l'iodure de fer, puis un peu de potasse caustique. Si le précipité est jaune, c'est qu'il n'y a pas assez d'iodure de fer; mais, s'il est vert foncé, il devient tout noir et se change en oxyde salin par une action prolongée de la chaleur. Le liquide filtré ne renferme plus d'acide iodique, et, quant à la petite quantité de potasse libre, elle n'a pas d'inconvénient, puisque par la distillation ou la digestion elle sera neutralisée par l'acide chlorhydrique. Si cependant il y avait trop de potasse caustique, on l'enlèverait en versant goutte à goutte de l'iodure de fer, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur prise avec une baguette de verre bleuisse à peine le papier rougi de tournesol. Enfin, on évitera toujours de mettre la solution d'amidon dans des liqueurs acides trop concentrées; cela lui fait subir une modification qui le rend moins sensible à l'action de l'iode. Il prend une teinte rougeâtre que l'hyposulfite ne peut pas faire disparaître et on peut alors très facilement dépasser le point exact ¹.

¹ Dans toutes les opérations de dosage avec l'iode, on a, comme résidu des liqueurs qui renferment l'iode avec des chlorures métalliques, du cuivre, du zinc et d'autres corps. On peut réunir tous ces liquides dans un flacon à large ouverture contenant un peu d'hydrate de calcium et muni d'une étiquette sur laquelle on écrit résidus d'iode. Quand on en a une suffisante quantité, on les traite par un lait de chaux et l'on évapore un peu, pour précipiter tous les métaux et saturer les acides libres. On filtre, on évapore, et l'on distille avec du manganèse et de l'acide chlorhydrique brut. Si les liqueurs sont très étendues, on peut les précipiter avec le sulfate de cuivre et le protochlorure d'étain, et, après avoir décanté le liquide, on verse le précipité dans le flacon à résidus d'iode. La chaux décompose aussi l'iodure de cuivre. Au lieu de distiller avec le manganèse, on peut aussi faire passer un courant de chlore dans le liquide clair filtré, jusqu'à ce que l'iode séparé soit surnagé par un liquide limpide jaune clair. On filtre dans un entonnoir bouché avec un tampon d'amiante ou de coton et on lave avec de l'eau. On précipite le liquide jaunâtre avec du sulfate de cuivre et du protochlorure d'étain, puis on verse le précipité dans le flacon à résidus. L'iode resté dans l'entonnoir peut être employé comme on veut.

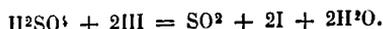
Méthode de Bunsen.

La méthode décrite plus haut est en partie celle proposée par *Bunsen* ¹. Il mesure l'iode avec une dissolution très étendue d'acide sulfureux et réciproquement l'acide sulfureux avec une liqueur très étendue d'iode. Le point de départ, c'est le poids d'iode pur dans l'unité de volume de liqueur titrée. Cette application de l'iode a été proposée pour la première fois par *Dupasquier*, mais il ne s'en servait que pour les corps que l'on pouvait doser directement avec l'iode. *Bunsen* a étendu le principe à un grand nombre de substances en leur faisant mettre en liberté de l'iode par une opération préliminaire.

L'iode libre transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, en décomposant 1 molécule d'eau, transportant l'oxygène sur l'acide sulfureux et absorbant lui-même l'hydrogène pour se changer en acide iodhydrique; mais inversement l'acide sulfurique peut aussi, suivant le degré de la concentration, décomposer partiellement l'acide iodhydrique en acide sulfureux, iode et eau :



et



La première réaction ne se produit qu'avec des liqueurs très étendues; l'acide sulfureux ne doit pas être à plus de 0,03 ou 0,04 p. 100. Cette circonstance ignorée de *Dupasquier* rendait toute la méthode inexacte lorsqu'on employait des liqueurs trop concentrées. Il faut donc avoir, préparées d'avance, de grandes quantités d'acide sulfureux, que, d'après *Bunsen*, on fait couler d'éprouvettes, à défaut de grandes burettes.

Indépendamment de ce liquide, il faut encore avoir une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium également très faible pour pouvoir faire des mesures rigoureuses; on déterminera la quantité d'iode libre par une analyse ou bien on dissoudra un poids connu d'iode chimiquement pur.

L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré ne sont dosés qu'avec la solution d'iode, et le procédé ne diffère de celui de *Dupasquier* que par le degré de dilution qui est maintenant observé dans tous les autres cas; l'iode est mesuré avec l'acide sulfureux.

Pour pouvoir mesurer facilement ces grandes quantités d'acide sulfureux, on se sert de l'appareil représenté par la figure 109. L'acide sulfureux est contenu dans le grand flacon, et on le fait arriver au moyen d'un tube en caoutchouc par le bas de la burette; de cette façon, il ne coule

¹ *Liebig's Annalen*, 86, 265.

pas le long des parois, et le gaz ne se trouve pas en contact avec un grand excès d'air. La burette doit contenir environ 200 C. C., et peut être divisée de 10 en 10 C. C.

Toutes les substances à essayer, qui ne renferment pas l'iode libre disponible, sont transformées de façon à fournir une quantité équivalente d'iode. Le chlore et le brome sont simplement mélangés avec l'iodure de potassium. Tous les autres corps qui dégagent du chlore avec l'acide chlorhydrique sont distillés avec cet acide, le chlore est reçu dans de l'iodure de potassium et l'iode mis en liberté est titré. On verse un volume connu de la solution d'acide sulfureux jusqu'à faire disparaître la couleur jaune de l'iode, puis on ajoute de la solution d'amidon et l'on amène au bleu avec la solution d'iode. On sait par un essai préalable combien de solution d'iode correspond à un volume déterminé d'acide sulfureux (t), puis quel volume d'acide sulfureux (n) on a employé, et enfin combien de solution d'iode on a employé pour le titrage (t'). n volumes d'acide sulfureux correspondent à nt solution d'iode, dont on doit retrancher t' de solution d'iode; on a employé par conséquent $nt - t'$. Si maintenant on connaît la teneur (a) de la solution d'iode dans une unité de volume, l'acide sulfureux décomposé correspond à une teneur en iode de $a \times (nt - t')$. Avec cette quantité d'iode on calcule en équivalents la proportion de l'autre corps.

Le procédé indiqué au commencement du chapitre diffère de celui-ci par plusieurs points :

Au lieu d'acide sulfureux, on fait usage de l'hyposulfite de sodium; c'est un avantage, parce que ce dernier se conserve bien mieux, même en solution étendue, tandis que l'acide sulfureux absorbe si facilement l'oxygène qu'il faut en reprendre le titre au moins deux fois dans la journée; cela est facile, il est vrai, mais c'est de la peine et du temps perdus. Et cela ne tient pas à une plus ou moins grande concentration, car cela arrive pour des liquides plus ou moins étendus. Avec l'hyposulfite on achève l'opération avec une seule burette, avec l'acide sulfureux il faut la remplir plusieurs fois et ce sont de nouvelles causes d'erreur. Les résultats sont aussi nets et aussi rigoureux qu'avec l'acide sulfureux. Dans beaucoup de cas nous avons remplacé la distillation par la digestion dans un flacon fermé et nous avons obtenu la même rigueur.

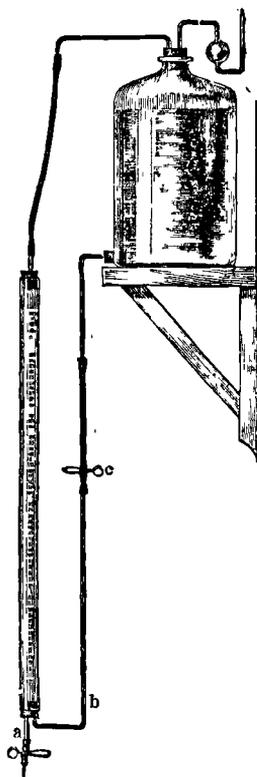


Fig. 100. — Conservation de l'acide sulfureux.

C'est un avantage d'opérer en vase clos; on n'a pas à craindre l'influence des matières organiques et les pertes. Aussi le procédé à l'hyposulfite tend de plus en plus à remplacer celui de *Bunsen*.

J'ai trouvé depuis que l'on pouvait remplacer la dissolution aqueuse d'acide sulfureux par une dissolution du gaz dans du carbonate d'ammonium. On peut alors prendre des liqueurs d'une concentration quelconque.

Iode libre ou combiné.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'HYPOSULFITE DÉCIME = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE CORRESPOND A |
|--------------------------|----------|----------------------|---|---|
| 72. Iode | I | 126,54 | 1,2654 gr. | 0,012654 gr. |
| 73. Iodure de potassium. | KI | 165,57 | 1,6557 | 0,016557 |

1. Iode libre.

On peut évidemment le doser avec la solution décime d'hyposulfite de sodium, puisque le titre de cette dernière se fixe avec l'iode. On dissout l'iode dans une solution d'iodure de potassium, on ajoute de la solution d'amidon et on fait disparaître la couleur bleue avec la liqueur d'hyposulfite. On retranche le volume d'une goutte, que l'on peut évaluer en comptant les gouttes contenues dans 1 ou 2 C. C. Ou bien on ajoute un excès d'hyposulfite mesuré, et on reproduit la couleur bleue avec la solution décime d'iode. En retranchant ces derniers C. C. des premiers, on a la valeur de l'iode essayé en solution décime d'iode.

0,250 gr. d'iode pur furent dissous dans de l'iodure de potassium avec un peu d'amidon; il fallut 19,7 C. C. de solution décime d'hyposulfite de sodium : $19,7 \times 0,012654 = 0,24928$ gr. d'iode.

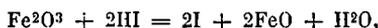
On traita de même 0,242 gr. d'iode; on ajouta 19,1 C. C. d'hyposulfite décime, puis 0,3 C. C. de solution centime d'iode pour ramener la couleur bleue. Les 0,3 C. C. de solution centime font 0,03 de solution décime; par conséquent, la quantité d'hyposulfite est égale à 19,07 C. C., qui multipliés par 0,012654 font 0,24131 d'iode.

Ce procédé est extrêmement exact. Avec une pipette on prit 0,012654 gr. d'iode dans une dissolution faite avec soin; il fallut 10 C. C. de solution centime d'hyposulfite, qui correspondent juste à 0,012654 gr. d'iode.

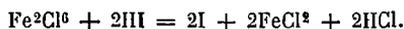
2. Iode en combinaison.

a. AVEC LE PERCHLORURE DE FER OU LE SULFATE DE PEROXYDE DE FER.

Avec la méthode précédente on ne dose que l'iode libre. L'iode combiné peut cependant être dosé, si on le met en liberté, ce à quoi l'on arrive facilement en chauffant les iodures avec un sel de peroxyde de fer; il se dépose de l'iode et le sel est ramené au minimum :



ou



Les sels de peroxyde de fer ont l'avantage de ne pas donner avec l'acide chlorhydrique en ébullition du protochlorure et du chlore libre, tandis que d'autres corps qui pourraient aussi éliminer l'iode donnent du chlore qui rend la réaction complexe. Avec le perchlorure de fer il est difficile d'éliminer les dernières traces d'iode. Il vaut mieux employer du sulfate acide de peroxyde de fer préparé avec de l'acide sulfurique et de l'ocre et non pas avec du sulfate de protoxyde peroxydé par l'acide azotique, parce que dans cette dernière préparation il peut rester de l'acide azotique qui développerait du chlore avec les chlorures. On pourrait peroxyder le sulfate de protoxyde en le traitant par l'acide sulfurique et un courant de chlore, et en chassant à la fin l'excès de chlore par l'ébullition de la liqueur. Du reste un peu de sel de protoxyde de fer n'a pas d'inconvénient. On peut aussi prendre l'alun de fer et d'ammonium en y ajoutant de l'acide sulfurique libre. Le sulfate acide de peroxyde de fer est le moins coloré des persels de fer, et l'on reconnaît à la couleur pâle et faible de la liqueur que tout l'iode a été chassé par la distillation. La présence de l'acide sulfurique ne nuit pas dans la distillation de l'iodure de potassium, parce qu'il y a un excès de peroxyde de fer; sans cela, il se dégagerait, avec l'iode, de l'acide sulfureux.

L'iode doit être en combinaison saline haloïde et non à l'état d'acide iodique ¹. On met le composé ioduré dans un petit ballon en verre avec un excès de sulfate de peroxyde de fer, renfermant de l'acide sulfurique libre, afin qu'il ne se dépose pas de peroxyde de fer. Comme il n'est pas facile de chasser complètement l'iode sans aspiration, il faut en pareil cas

¹ Les iodures d'argent et de mercure et le protoiodure de cuivre ne peuvent pas être complètement décomposés par le perchlorure de fer; il faut, d'après Mensel (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 437), les soumettre à une préparation préliminaire. A cet effet, on les dissout dans aussi peu que possible d'hyposulfite de sodium; on précipite à l'ébullition par le sulfure de sodium et on filtre. Le métal reste sous forme de sulfure et l'iode entre en dissolution. On évapore la solution filtrée et on calcine. On neutralise la solution aqueuse du résidu avec de l'acide chlorhydrique et on distille avec un grand excès de perchlorure de fer.

préférer l'appareil représenté par la figure 110, qui a déjà été employé pour le dosage de l'ammoniaque. Le tube à absorption avec deux boules est rempli jusqu'à la moitié de celles-ci avec une solution d'iodure de potassium, et pour plus de précaution on peut le placer dans un grand vase rempli d'eau froide. Le tube qu'il porte est rempli de fragments de

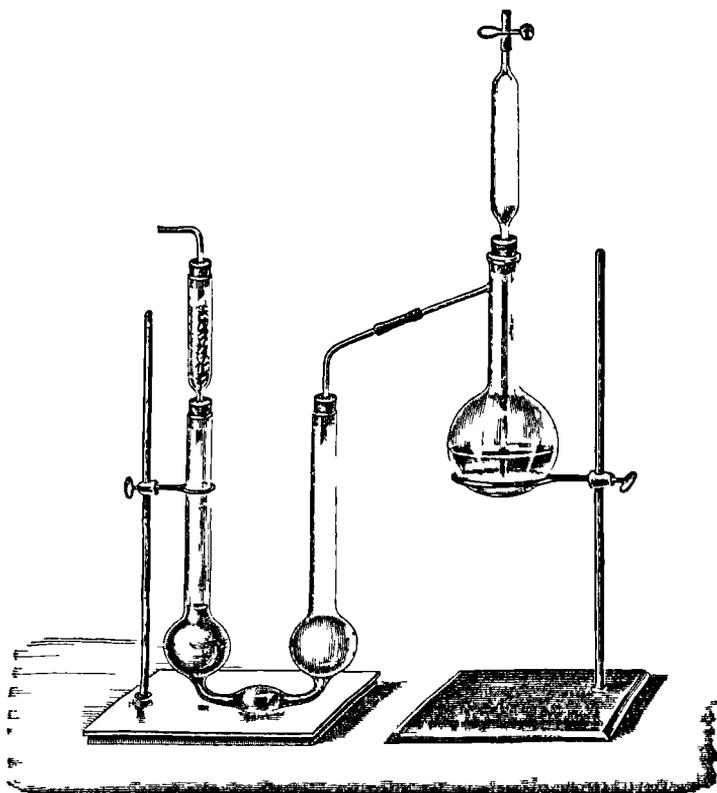


Fig. 110. — Absorption de l'iode dans l'iodure de potassium.

verre ou de perles, imbibés d'iodure de potassium; on le fait communiquer avec un aspirateur, et l'on enlève la pince du tube fixé sur le ballon, de façon à faire passer à travers l'appareil un courant d'air, dont on reconnaît l'intensité au nombre des bulles qui se dégagent dans le ballon. On chauffe ce dernier. Il se forme des vapeurs violettes, qui se condensent dans la partie supérieure du ballon, mais qui sont bientôt entraînées par la vapeur d'eau dans le tube et de là dans l'appareil à absorption, où elles se dissolvent dans l'iodure de potassium. On fait maintenant marcher l'aspiration avec un peu plus d'intensité; on peut reconnaître que l'expulsion de l'iode est complète, à ce qu'on ne voit plus de vapeurs violettes et à la couleur jaune clair qu'a pris le liquide bouillant. On sépare les deux

parties de l'appareil et l'on titre le liquide iodé avec l'hyposulfite de sodium décime, en ajoutant la solution d'amidon seulement vers la fin.

On traite de cette façon 10 C. C. d'une solution qui renfermait 1,308 gr. d'iodure de potassium dans un litre ou 1 milligr. d'iode combiné par centimètre cube. L'iode expulsé employa 7,8 C. C. de solution centime d'hyposulfite. Cela fait 0,78 C. C. de la solution décime et $0,78 \times 0,012654 = 0,00987$ gr. d'iode, au lieu de 0,010 gr.

De même, on distilla 1 C. C. du même liquide avec de l'alun de fer et de l'acide sulfurique et on employa 0,76 C. C. de solution centime d'hyposulfite de sodium = 0,076 de solution décime; cela donne 0,0009617 gr. d'iode au lieu de 0,001 gr.

0,200 gr. d'iodure de potassium distillés avec le sel de fer acide exigèrent 12,1 C. C. d'hyposulfite décime; ce qui donne $12,1 \times 0,016557 = 0,2003$ gr. d'iodure de potassium; 0,5 d'iodure de potassium = 29,9 C. C. $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ décime = 0,4950 gr. d'iodure de potassium.

Dans le résidu de la distillation il y a une quantité de sel de protoxyde de fer, qui correspond à l'iode; on pourrait donc doser l'iode avec le caméléon ou le bichromate de potassium décime, si le sel de peroxyde de fer employé ne renfermait pas de protoxyde.

b. AVEC LE PROTOCHLORURE OU LE SULFATE DE CUIVRE.

C'est l'inverse du dosage de cuivre. Si l'on verse du sulfate de cuivre dans un iodure métallique dissous, la moitié de l'iode se dépose, et l'autre moitié se précipite à l'état de protoiodure de cuivre. Si l'on dose l'iode précipité avec l'hyposulfite de sodium, il passe à l'état d'iodure de sodium, dont l'iode est encore à moitié précipité et à moitié dosé de nouveau et ainsi de suite, de sorte que la moitié de l'iode du composé étant mesurée deux fois, c'est comme si l'on avait dosé la totalité d'un seul coup. D'après cela, les quantités d'iode mesurées doivent être égales à l'iode combiné et 1 C. C. de solution d'hyposulfite décime représente $\frac{1}{10000}$ d'équiv. d'iode.

0,5 gr. d'iodure de potassium précipités par un excès de sulfate de cuivre et mélangés avec de la solution d'amidon, puis titrés à l'aide de l'hyposulfite décime jusqu'à ce qu'il ne fût plus possible de reconnaître de taches là où tombait la goutte de réactif, ont exigé 29,8 C. C. — 0,49339 gr. d'iodure de potassium, au lieu de 0,5 gr. Une autre expérience a fourni 0,49½ gr. La précipitation du protoiodure de cuivre dépend beaucoup de la concentration des liqueurs; il ne se dépose pas si la dilution est trop grande et alors il n'y a pas d'iode libre; aussi, quand les liqueurs sont étendues, les nombres diffèrent beaucoup. La méthode ne peut pas être recommandée sans réserve, parce que le liquide filtré donne encore une coloration bleue avec l'eau de chlore et l'amidon. On dose l'iode beaucoup plus sûrement par précipitation préalable sous forme de proto-

iodure de cuivre (Cu^2I). On mélange du perchlorure de cuivre avec du protochlorure d'étain, et il se sépare immédiatement du protochlorure de cuivre. Ce dernier est soluble dans le chlorure d'ammonium. On ajoute donc une solution concentrée de chlorure d'ammonium, jusqu'à ce que le liquide trouble s'éclaircisse et devienne transparent avec une coloration brunâtre. On ajoute ce liquide à la solution de l'iodure, et il se sépare du protoiodure de cuivre. Le précipité se dépose au bout de quelque temps et l'on peut essayer si le liquide qui surnage donne encore un précipité avec le protochlorure de cuivre. S'il n'y a plus de précipitation, on porte le précipité sur un filtre humide et on le lave un peu. Le liquide filtré doit être complètement exempt d'iode, de façon que l'amidon et l'eau de chlore ne le bleuissent plus. On introduit le précipité humide avec le filtre dans l'appareil à distillation représenté par la figure 110, on distille l'iode avec du sulfate acide de peroxyde de fer, et l'on titre avec l'hyposulfite décime. La précipitation préalable n'a pas d'autre but que de faire passer dans un petit volume les petites quantités d'iode contenues dans des liqueurs étendues.

C. AVEC L'ACIDE HYPOAZOTIQUE. *

Cette méthode est recommandée par *Fresenius*¹, surtout quand il s'agit de doser de très petites quantités d'iode combiné. On ajoute à la liqueur quelques gouttes d'une dissolution d'acide hypoazotique dans de l'acide sulfurique ou bien d'acide azotique rouge fumant; on verse 4 à 5 grammes de sulfure de carbone et l'on secoue fortement. Quand le sulfure de carbone s'est rassemblé, on décante le liquide surnageant dans un autre vase plus petit, on y ajoute de nouveau du sulfure de carbone et l'on secoue. On décante le liquide exempt maintenant d'iode, on réunit les deux portions de sulfure de carbone qu'on lave par décantation avec un peu d'eau. On verse le sulfure de carbone coloré en violet avec l'eau qui le recouvre dans un flacon à l'émeri et l'on y verse de la solution décime ou mieux centime d'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce que la couleur violette disparaisse quand on agite. On peut reconnaître ce moment avec beaucoup de netteté.

Une difficulté, c'est de séparer le sulfure de carbone coloré de l'eau avec laquelle il est mélangé. En secouant, les gouttes de sulfure se divisent, adhèrent aux parois du tube ou restent à la surface de l'eau. En décantant, ces gouttes peuvent être perdues.

L'agitation et la séparation du sulfure de carbone coloré en rouge rosé peuvent être effectuées très facilement et sûrement à l'aide d'un tube de verre muni d'un robinet (fig. 114). On laisse couler le sulfure de carbone

¹ *Traité d'analyse quantitative*, 5^e édit. française. Paris, 1885.

jusqu'à la clef du robinet, on en ajoute une nouvelle quantité, on agite et on laisse couler de nouveau.

Le passage de l'iode dans le sulfure de carbone n'est pas absolu, seulement la plus grande partie s'y dissout, comme cela arrive entre l'eau, l'alcool et l'éther; il faut laver souvent avec le liquide dissolvant. Tant que la liqueur qui surnage a une couleur jaunâtre, elle réagit fortement sur l'empois d'amidon. On ne pourra donc regarder le lavage avec le sulfure de carbone comme terminé que quand le liquide aqueux ne se colorera plus en bleu avec l'amidon.

Le dosage de l'iode dans le sulfure de carbone ne se fait pas aussi rapidement que dans une solution aqueuse; il faut agiter dans un flacon. On peut ajouter de l'amidon qui permettra d'appliquer aussi la réaction au liquide aqueux et la rendra plus sensible. Le sulfure de carbone prend bien mieux l'iode que le chloroforme. Avec ce dernier il fallait quatre lavages, quand deux suffisaient avec le sulfure de carbone pour décolorer complètement le liquide surnageant. Mais par contre l'iode se sépare plus difficilement du sulfure de carbone pour se doser. On peut faciliter l'opération en ajoutant un peu d'iodure de potassium.



Fig. 111.

Dosage de l'iode par oxydation.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPONDE A 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE LA SOLUTION D'HYPOSULFITE CORRESPOND A |
|-------------------|---------|---------------------|--|---|
| 74. 1/6 iode..... | I | 21,09 | 0,2109 gr. | 0,002109 gr. |

Le dosage de l'iode en le transformant en acide iodique a été étudié par *Golfer-Besseyre* et par *Dupré*. Le procédé est le même, l'indicateur seul diffère.

Si l'on ajoute du chlore à la dissolution d'un iodure, il se dépose d'abord de l'iode. En augmentant la quantité de chlore, il se forme ICl , qui par l'action d'une nouvelle quantité de chlore devient ICl^3 , se changeant en I^2O^5 en présence de l'eau¹. Tous les composés chlorés de l'iode renfer-

¹ L'existence du pentachlorure d'iode est mise en doute, du moins elle ne peut pas être démontrée. Le protochlorure d'iode est brun, le trichlorure jaune. Mais, comme

mant moins de 5 Cl colorent l'amidon en bleu, et le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine en violet foncé. Les composés ICl^5 ou I^2O^5 n'ont pas cette propriété. Si donc dans une solution d'un iodure additionnée de sulfure de carbone pur ou de chloroforme ou d'empois d'amidon on ajoute peu à peu de l'eau de chlore en agitant chaque fois, il se forme une coloration violette ou bleue, dont l'intensité augmente d'abord, atteint un maximum, puis diminue et finit par disparaître tout d'un coup et avec netteté, quand le liquide renferme tout l'iode à l'état de I^2O^5 .

Golfier-Besseyre prend pour indicateur la solution d'amidon et fait disparaître la couleur bleue en ajoutant une dissolution d'hypochlorite de sodium. *Dupré* emploie le chloroforme ou le sulfure de carbone et une dissolution étendue de chlore. J'ai trouvé que le procédé de *Dupré* est meilleur et plus certain. Avec la solution d'amidon dans des liquides acides, l'amidon altéré colore le liquide en jaune; si la liqueur est alcaline, il arrive souvent que le liquide décoloré reprend une teinte bleuâtre, et l'on est incertain sur le point final de l'opération. Les résultats sont toujours inexacts.

Voici quelques expériences faites par ce procédé.

On agita avec du chloroforme et de l'eau de chlore étendue, jusqu'à disparition de la coloration rouge du chloroforme, 10 C. C. d'une solution d'iodure de potassium qui renfermaient 0,010 gr. d'iode. Il fallut 85,8 C. C. d'eau de chlore. Pour savoir s'il y avait un excès de chlore, on ajouta d'abord du bicarbonate de sodium, puis de l'iodure de potassium. Dans les liqueurs neutres ou alcalines les iodates ne sont pas attaqués par l'iodure de potassium. En ajoutant de la solution d'amidon, la liqueur se colora en bleu et il fallut 1,2 C. C. d'hyposulfite de sodium centime pour faire disparaître la couleur.

Or, 30 C. C. de l'eau de chlore avec de l'iodure de potassium et de l'amidon équivalaient à 17 C. C. de solution centime d'hyposulfite; donc les 85,8 C. C. d'eau de chlore = 48,62 C. C. d'hyposulfite centime; il faut en retrancher 1,2 C. C. Il reste 47,42 ou 4,742 C. C. de solution décime d'hyposulfite pour l'iode cherché, ce qui donne $4,742 \times 0,002109 = 0,0100$ gr. d'iode.

On voit que les résultats calculés d'après notre système de liqueurs titrées sont parfaitement exacts. Mais on peut aussi prendre le titre avec une solution d'iodure de potassium à 1,308 gr. d'iodure par litre, par conséquent à 0,001 gr. d'iode combiné par centimètre cube.

On prend alors 10 ou 20 C. C. de cette liqueur dans un flacon à l'émeri de 200 à 300 C. C., et, avant d'ajouter le chloroforme, on y verse de l'eau de chlore avec une burette remplie jusqu'au zéro. L'opération est ainsi

en ajoutant plus de chlore la couleur jaune du trichlorure et la propriété de bleuir l'amidon disparaissent, on peut bien admettre que le pentachlorure existe, bien qu'il ne puisse pas être préparé. O. Brenken, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1875, 487.

rendue beaucoup rapide, parce que les substances se pénètrent complètement et n'arrivent pas en contact seulement par l'agitation. On verse le chlore jusqu'à ce qu'en plaçant le vase au-dessus d'une feuille de papier blanc on ne voie plus dans le liquide qu'une légère teinte jaunâtre; alors on ajoute le chloroforme et l'on agite fortement. Le chloroforme enlève complètement l'iode au liquide aqueux; il se colore légèrement en rouge rosé et le liquide devient incolore.

Il arrive quelquefois que le chloroforme encore rougeâtre se décolore quand on secoue fortement. Cela tient simplement à ce que la pénétration des liquides n'avait pas été assez complète, et l'on peut l'éviter en agitant pendant longtemps. Supposons donc que nous ayons employé 85,8 C. C. d'eau de chlore pour 0,010 gr. d'iode, alors 1 C. C. d'eau de chlore correspond à $\frac{0,010}{85,8} = 0,000117$ gr. d'iode.

La nécessité de secouer longtemps et fortement pour que les liquides se mélangent bien intimement me suggéra l'idée de supprimer le chloroforme et d'opérer par la méthode par reste.

On met l'iodure pesé dans un flacon, et avec une pipette ou un flacon jauge de 100 C. C. on y verse un excès d'eau de chlore. A la disparition de la couleur jaune, ou bien en touchant sur une assiette une goutte de solution d'amidon qui ne doit pas bleuir, on reconnaît qu'il y a un excès de chlore. On ajoute alors du bicarbonate de sodium pour neutraliser, puis de l'iodure de potassium. Le chlore en excès précipite de l'iode, mais n'agit pas sur l'iodate; on ajoute la solution d'amidon et on décolore avec la solution décime ou centime d'hyposulfite de sodium jusqu'à disparition de la coloration bleue. On a répété l'expérience d'après la méthode par reste avec la même eau de chlore qui avait servi pour l'analyse précédente.

10 C. C. de solution d'iodure de potassium = 0,010 gr. d'iode furent additionnés de 100 C. C. d'eau de chlore. Après une seule agitation, la coloration avait complètement disparu.

Après addition de bicarbonate de sodium, d'iodure de potassium et d'amidon, il fallut 8,9 C. C. d'hyposulfite décime pour la décoloration. D'après le titre pris plus haut, 100 C. C. d'eau de chlore = 56,66 C. C. d'hyposulfite centime; retranchons 8,9 C. C., il reste 47,76 C. C. d'hyposulfite centime ou 4,776 C. C. de solution décime, qui, multipliés par 0,002109, donnent 0,010064 d'iode, au lieu de 0,010 gr.

Si l'on prenait un poids d'iode pur égal à la quantité qui se trouve dans l'iodure de potassium et si l'on voulait oxyder avec l'hypochlorite de sodium, il ne faudrait de ce dernier que les $\frac{1}{5}$ de ce qui est nécessaire quand on prend l'iodure, parce qu'avec celui-ci il faut d'abord éliminer l'iode. Mais, comme pour l'iode libre nous avons d'excellentes méthodes, il n'est pas du tout convenable de prendre ici le titre avec l'iode libre,

abstraction faite de ce qu'il n'est pas soluble dans les liquides, et que par conséquent la réaction serait très lente.

La méthode de *Dupré* convient très bien au dosage de très petites quantités d'iode à l'état d'iodeure.

Il n'est pas besoin de rappeler qu'il faut avoir soin d'éliminer tous les oxydes qui seraient attaqués par le chlore ou par l'iode. La présence des matières organiques, comme il y en a dans les eaux mères iodurées, altère aussi l'exactitude des résultats, en ce sens que le chlore qui est employé à la destruction de ces matières est compté au profit de l'iode. Il faut, dans ce cas, opérer ainsi que l'indique *Dupré*. Au liquide renfermant l'iode on ajoute de l'eau de chlore ou de l'hypochlorite de sodium de force quelconque jusqu'à décoloration complète du chloroforme ou du sulfure de carbone. A ce moment, tout l'iode est changé en I^2O^5 . On ajoute alors de l'iodure de potassium, et pour chaque équiv. de I^2O^5 il s'en dépose 6 d'iode. On titre l'iode à la manière ordinaire et on divise par 6 pour avoir l'iode de la substance à analyser. Ce qu'il y a de mieux pour doser l'iode, c'est la solution décime d'hyposulfite de sodium avec des liqueurs très étendues et une dissolution d'amidon.

En somme, la méthode par distillation avec un sel de peroxyde de fer paraît être la plus simple et la plus certaine, et, lorsque l'iode est en très petite quantité avec beaucoup de sels étrangers, il est convenable d'abord de le précipiter avec le perchlorure de cuivre et le protochlorure d'étain ou la solution de palladium, et ensuite de distiller avec un sel de peroxyde de fer.

Acide hyposulfureux.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ATOMIQUES | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'IODE = 1 P. 100 DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'IODE CORRESPOND A |
|---|---------------------------|--------------------|---|--|
| 75. 2 équiv. d'acide hyposulfureux..... | S^2O^2 | 95,88 | 0,9588 gr. | 0,009588 gr. |
| 76. 2 équiv. hyposulfite de sodium..... | $Na^2S^2O^3$ + $5H^2O$ | 247,64 | 2,4764 | 0,024764 |

L'hyposulfite doit être en dissolution neutre ou additionnée de bicarbonate alcalin. On ajoute l'amidon, puis la liqueur décime d'iode jusqu'à coloration bleue. C'est un des dosages volumétriques les plus exacts.

On prit 0,24764 gr. d'hyposulfite de sodium, et il fallut juste 10 C. C. de

solution décime d'iode. Or, 10 C. C. d'iode représentent $10 \times 0,001596$ ou 0,01596 gr. d'oxygène. Par conséquent, 0,24764 gr. d'hyposulfite ont pris 0,01596 gr. d'oxygène par l'intermédiaire de l'iode, ou 247,64 gr. en prennent 7,98. Il se forme donc, avec 2 équiv. d'acide hyposulfureux, $2S^2O^2$, de l'acide tétrathionique S^4O^5 . C'est l'analyse la plus simple de ce dernier acide.

Il faut, bien entendu, qu'il n'y ait dans les liqueurs aucune substance capable de décolorer l'iodure d'amidon. Il faudra s'en assurer par les moyens chimiques ordinaires.

Dans un grand nombre de cas il s'agit de doser des hyposulfites en présence de sulfites. *J. Grossmann* propose pour cela la marche suivante : On dose d'une part la quantité de l'iode qu'exige une partie aliquote de la solution acidifiée par l'acide acétique, jusqu'à l'apparition de la réaction de l'iode. D'autre part, on détermine la quantité totale d'acide sulfurique qu'une autre partie de la solution fournit après son oxydation par le brome, le chlore ou le peroxyde d'hydrogène. Si

$$\begin{aligned} x^1 &= \text{gr. d'iode correspondant à } Na^2S^2O^3, \\ y^1 &= \text{gr. d'iode} \quad \quad \quad \text{à } Na^2SO^3, \end{aligned}$$

$A =$ gr. d'iode qu'emploie l'unité lors du titrage avec la solution d'amidon,

$B =$ gr. Na^2SO^4 que donne l'unité lors de l'oxydation avec le chlore, etc.,
on a :

$$\begin{aligned} x^1 + y^1 &= A \\ \frac{2Na^2SO^4}{I} \cdot x^1 + \frac{Na^2SO^4}{2I} \cdot y^1 &= B, \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} x^1 &= \frac{2I}{3Na^2SO^4} \cdot B - \frac{1}{3} A, \\ x^1 &= 0,5948 \cdot B - \frac{1}{3} A, \\ y^1 &= \frac{4}{3} A - \frac{2I}{3Na^2SO^4} \cdot B, \\ y^1 &= 1,3333 \cdot A - 0,5948 \cdot B. \end{aligned}$$

Pour transformer le résultat en grammes de $Na^2S^2O^3$ et de Na^2SO^3 , on multiplie x^1 par $\frac{Na^2S^2O^3}{I}$ ($= 1,2473$) et y^1 par $\frac{Na^2SO^3}{2I}$ ($= 0,5052$). On obtient alors :

$$\begin{aligned} x^1 (= \text{gr. } Na^2S^2O^3) &= 0,741784 B - 0,414698 A. \\ y^1 (= \text{gr. } Na^2SO^3) &= 0,661417 A - 0,295775 B. \end{aligned}$$

Dans le cas de la présence simultanée de sulfures alcalins, on décompose ceux-ci comme il a été dit précédemment au moyen du carbonate de cadmium, et l'on dose les deux sels dans le liquide séparé par filtration

du sulfure de cadmium. S'il y a en même temps des sulfates, il faut déterminer séparément l'acide sulfurique et le retrancher de *B*. *Grossmann* fait arriver sur la solution mélangée avec du bicarbonate de sodium un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que tout l'air soit déplacé; au liquide chauffé il ajoute de l'acide chlorhydrique en excès et il évapore environ aux trois quarts dans un courant d'acide carbonique. Dans la solution filtrée on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, et avec le sulfate de baryum obtenu on calcule l'acide sulfurique ou le sulfate.

Chlore libre.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ATOMIQUE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE CORRESPOND A |
|-----------------|---------|----------------|---|
| 77. Chlore..... | Cl | 35,37 | 0,003337 gr. |

Lorsqu'on oxyde un hyposulfite avec l'iode, la liqueur ne donne pas de précipité avec le chlorure de baryum, par conséquent elle ne renferme pas d'acide sulfurique. Il n'en est plus ainsi si l'on prend du chlore. Il se forme de l'acide sulfurique décelé par un sel de baryum. S'il ne se fait pas d'autre réaction, 1 équiv. de chlore transporte 8 fois plus d'oxygène sur l'hyposulfite que 1 équiv. d'iode, car 2 équiv. d'acide hyposulfureux, S^4O^4 , doivent prendre encore 8 atomes d'oxygène pour $\frac{1}{4}$ équivalents d'acide sulfurique ($S^4O^{12} = 4SO^3$), tandis qu'ils n'en prennent qu'un pour donner un équiv. d'acide tétrathionique (S^4O^8).



Fig. 112.

Mais, si l'on ajoute au chlore libre de l'iodure de potassium en excès, le chlore déplace une quantité équivalente d'iode que l'on peut doser avec l'hyposulfite, sans qu'il se forme d'acide sulfurique.

10 C. C. d'eau de chlore furent versés avec une pipette dans une solution d'iodure de potassium, et il fallut 14,8 C. C. d'hyposulfite décime pour faire disparaître la couleur jaune. Puis on mit 10 C. C. de la même eau de chlore dans 15 C.C. de la solution normale décime d'arsénite de potassium, on ajouta de la solution d'amidon et on titra au bleu avec l'iode; on employa 0,2 C. C. de liqueur décime d'iode. Il fallut donc aussi 14,8 C.C. de solution d'arsénite de potassium.

Si l'on introduit d'abord l'eau de chlore dans du carbonate de sodium et qu'on ajoute ensuite l'iodure de potassium, il faut beaucoup

moins d'hyposulfite. Il faudra donc faire usage d'iodure de potassium et d'hyposulfite purs.

Pour puiser l'eau de chlore, on se sert d'une pipette à laquelle on adapte un tube à mélange de sel de Glauber et de chaux (fig. 112).

Brome libre.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE CORRESPOND A |
|----------------|---------|---------------------|--|
| 78. Brome..... | Br | 79,76 | 0,007976 gr. |

Le brome, comme le chlore, forme de l'acide sulfurique avec l'hyposulfite de sodium; on ne pourra donc pas le doser sans le faire d'abord agir sur l'iodure de potassium.

Iode et brome en combinaisons.

1 C. C. d'hyposulfite de sodium décime = 0,003988 gr. de brome.

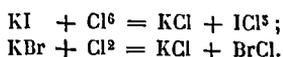
Ce procédé d'analyse, essayé par *Reimann*¹ dans le laboratoire de *Bunsen*, se rattache au dosage de l'iode de *Dupré*, que nous avons indiqué précédemment.

Si dans une dissolution d'un mélange de bromure et d'iodure de potassium on verse d'abord du chloroforme, de façon qu'il en reste non dissous un volume gros comme une noisette, puis si l'on y ajoute peu à peu, en secouant chaque fois, de l'eau de chlore d'une force connue, le chloroforme se colore en bleu, ou en rouge rosé si les liqueurs sont étendues; cette coloration disparaît tout à fait quand pour 1 équiv. d'iodure en dissolution on a ajouté 6 équiv. de chlore. Si outre l'iodure il y a aussi un bromure, une nouvelle addition de chlore produit une nouvelle réaction : le chloroforme devient d'abord jaune, puis orangé, puis de nouveau jaune, et enfin quand pour 1 équiv. de bromure on a mis 2 équiv. de chlore, le chloroforme est blanc jaunâtre. Les mêmes colorations se produisent dans le liquide aqueux; mais on cesse de les saisir bien avant la transformation complète du bromure en chlorure. Pour bien saisir le moment où se produit la teinte blanc jaunâtre, on place le flacon sur une feuille de papier blanc. Bien que les changements de nuances se fassent insensiblement, un

¹ *Ann. der. Chem. u. Pharm.*, CXV, 140.

œil exercé peut cependant reconnaître la fin de la réaction. Quand la teinte correspondant au monochlorure de brome est obtenue, si l'on ajoute de nouveau du chlore, la couleur du chloroforme disparaît complètement. Toutefois, cette décoloration se fait si lentement qu'il est difficile de saisir le moment où elle est complète.

Ces réactions correspondent aux décompositions suivantes :



Comme 2 équiv. de chlore correspondent à 1 de brome, le poids indiqué pour le brome dans la table doit être divisé par 2, et 1 C. C. de solution décime d'iode ou d'hyposulfite = 0,003988 gr. de brome.

Bien que cette méthode ne puisse prétendre à un grand degré d'exactitude, on peut cependant l'appliquer pour doser de petites quantités d'iode et de brome dans les opérations techniques, telles que les essais de cendres de varechs, les eaux-mères de marais salants, etc. Lorsqu'il y a des matières organiques, on ne peut l'appliquer qu'après avoir évaporé d'abord la liqueur avec de la soude caustique et calciné le résidu dans une capsule en argent.

Hypochlorites. — Chlorures décolorants.

Le dosage du chlore actif dans les chlorures décolorants avec l'iode et l'hyposulfite de sodium présente des difficultés et donne des résultats qui varient. On ne peut d'abord l'appliquer qu'autant qu'il est possible de transformer le chlore actif par l'iodure de potassium en une quantité équivalente d'iode.

R. Wagner a vivement recommandé cette méthode ¹. Il dissout dans un litre 10 gr. de chlorure de chaux qu'il secoue avec de l'eau et des fragments de verre, et pour un essai il prend 100 C. C. du liquide, représentant 1 gr. de chlorure. La dissolution d'iodure est à $\frac{1}{10}$ d'iodure de potassium, et pour l'hyposulfite il se sert de la solution décime ordinaire à 24,764 gr. de sel par litre. Il mélange 100 C. C. de la dissolution de chlorure de chaux avec 25 C. C. de solution d'iodure de potassium, soit avec 2,5 gr. d'iodure, ce qui est plus que le double de ce qui serait suffisant; puis il ajoute en remuant de l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction faiblement acide, et enfin il verse l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration complète. En supprimant la solution d'amidon, on diminue la sensibilité de la méthode, puisque l'amidon en présence de l'iode libre ne peut avoir aucune action nuisible.

Comme le chlore gazeux absorbé par le carbonate de sodium (hypochlo-

¹ *Dingl. polyt. Journ.*, CLIV, 146.

rite de sodium) ne peut pas se doser par cette méthode, c'est déjà une raison pour qu'elle ne puisse pas s'appliquer au chlorure de chaux. La nécessité où l'on se trouve d'observer certaines conditions déterminées, de garder certains rapports entre les quantités de matières employées, est toujours un indice que la méthode laisse quelque chose à désirer. Aussi je persiste à croire mes objections fondées. Si l'on acidifie des quantités égales de la même solution de chlorure de chaux avec des quantités différentes d'acide et si on les étend avec des quantités d'eau différentes, on obtient des nombres tout à fait divergents.

J'avais déjà reconnu que si l'on mêle de l'eau de chlore à du carbonate de sodium, puis qu'on y ajoute de l'iodure de potassium et qu'on dose l'iode éliminé avec l'arsénite de sodium, on observe les mêmes anomalies. Mais cette manière d'opérer est tout à fait anormale dans l'essai avec l'arsénite de sodium, tandis qu'avec le chlorure de chaux on ne peut pas l'éviter. Il semblerait donc que dans la méthode actuelle l'iodure de potassium serait la cause de ces incertitudes; peut-être forme-t-il de l'acide iodique, qui ne se comporte pas comme l'iode libre. Le chlore libre élimine de l'iode libre atome pour atome; c'est ce que ne fait pas l'acide hypochloreux; sans quoi, en ajoutant de l'acide chlorhydrique au mélange de chlorure de chaux et d'iodure de potassium, la couleur ne devrait pas devenir plus foncée par suite d'une nouvelle quantité d'iode éliminée. Si dans une dissolution de chlorure de chaux on ajoute de l'iodure de potassium en petite quantité, la couleur jaune qui se produit d'abord disparaît bientôt, et l'on peut ajouter de nouvelles quantités d'iodure avant que la couleur jaune devienne persistante. Si l'on chauffe dans un tube fermé, le liquide se décolore bientôt et on n'y reproduit plus de coloration jaune par une nouvelle addition d'iodure de potassium. Cela prouve que dans l'iodure le potassium n'est pas seul oxydé, mais aussi l'iode, et l'irrégularité de cette réaction, qui dépend de la concentration des liqueurs et des quantités de substances en présence, explique les différences des résultats de la méthode.

Je me suis assuré que le chlorure de chaux ne renferme pas traces de chlorate. Si l'on dose une solution de chlorure de chaux par le procédé de *Pénot* avec la solution décime d'arsénite de potassium, il ne peut pas y avoir dans le liquide alcalin de décomposition de l'acide chlorique. Si alors on sursature ce liquide avec de l'acide chlorhydrique, après addition d'iodure de potassium et d'amidon, il n'y a pas la moindre coloration bleue, même après que l'on a chauffé. La même chose arrive en titrant le chlorure de chaux avec l'hyposulfite de sodium et en terminant l'opération à la touche avec un papier imprégné d'iodure de potassium et d'amidon. Théoriquement, il ne faudrait avec l'hyposulfite de sodium que le quart du nombre des C. C. de la liqueur à l'arsénite de potassium, car

$\frac{As_2O_3}{2}$ ne prend que 2 atomes d'oxygène, tandis que S^2O^2 en prend 4, puisque dans ce cas il se change en acide sulfurique. Or 100 C. C. de la dissolution de chlorure de chaux exigèrent 49,6 C. C. de la liqueur arsenicale, et 13,2 C. C. de l'hyposulfite de sodium décime. Cela ne s'accorde pas avec ce qui précède, mais en somme c'est le résultat de l'expérience. Nous en concluons donc qu'on opérera mal, si dans la méthode de *Pénot* on veut substituer l'hyposulfite à l'arsénite ¹.

Cyanogène en combinaison.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'IODE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'IODE CORRESPOND A |
|---|----------|----------------------|--|---|
| 79. 1/2 équiv. cyanogène. | CAz | 12,99 | 0,1299 gr. | 0,001299 gr. |
| 80. 1/2 équiv. cyanure de potassium..... | KCAz | 32,505 | 0,32505 | 0,0032505 |

Ce procédé de dosage du cyanogène en combinaison a été trouvé par *Fordos et Gélis*. Il repose sur ce fait que la solution d'iode est décolorée par le cyanure de potassium, par suite de la formation d'iodure de potassium et d'iodure de cyanogène :



Deux d'iode correspondent par conséquent à un de cyanogène. En prenant la solution décime d'iode (12,654 gr. d'iode dans un litre), chaque C. C. représente la moitié de $\frac{1}{10000}$ équiv. de cyanogène ou d'un cyanure. Si l'on a une solution arbitraire d'iode, on en prend le titre avec la solution décime d'arsénite de potassium et on calcule le coefficient pour la ramener à la solution décime.

Le phénomène auquel on reconnaît la fin de l'opération n'est plus la disparition de la couleur jaune de l'iode, mais la formation d'une légère

¹ *Fordos et Gélis* ont proposé une méthode pour doser le chlore avec l'hyposulfite de sodium. Elle repose sur la transformation de l'hyposulfite en sulfate par le chlore et l'acide hypochloreux. A la solution d'hyposulfite ils ajoutent un peu d'acide et la colorent faiblement en bleu avec de l'indigo, puis ils versent en agitant la solution d'hypochlorite de sodium jusqu'à décoloration. Cette méthode est défectueuse : d'abord on ne peut pas acidifier un hyposulfite sans le décomposer avec un dépôt de soufre; le liquide chloré doit être mis dans la burette, ce qui est peu commode, et avec le chlorure de chaux il se forme toujours un dépôt de carbonat de calcium sur les parois du vase.

nance au milieu d'un liquide incolore. Les auteurs rejettent l'emploi de l'amidon, comme donnant des résultats inexacts, et j'ai vérifié ce fait.

Comme le cyanure de potassium du commerce renferme des substances qui peuvent agir sur la solution d'iode, il faut d'abord les éliminer. Il peut y avoir de la potasse caustique, du carbonate et du sulfure de potassium. Les auteurs neutralisent leur influence en les changeant en bicarbonate par addition d'eau chargée d'acide carbonique, ou d'eau de Seltz.

Ils dissolvent 5 grammes de cyanure de potassium dans 500 C. C., prennent 50 C. C. de la liqueur, correspondant à $1/2$ gramme de cyanure brut, les étendent avec $1\ 1/2$ litre d'eau, ajoutent $1/10$ de litre d'eau chargée d'acide carbonique et font agir la solution d'iode.

Pour essayer la méthode, j'ai dissous 5 grammes de cyanure de potassium du commerce dans 500 C. C. d'eau, et j'ai pris chaque fois 5 C. C. de la dissolution avec une pipette.

1° 5 C. C. sans amidon et sans acide carbonique exigèrent : a. 18,2 C. C. de solution d'iode; b. 18,2 C. C. (titre : 10 C. C. hyposulfite de sodium décime = 23,8 C. C. solution d'iode);

2° 5 C. C. avec amidon, sans acide carbonique : 17,6 C. C. iode;

3° 5 C. C. sans amidon, avec acide carbonique : 18 C. C. iode;

4° 5 C. C. avec amidon et avec acide carbonique : 9,3 C. C. iode;

5° 5 C. C. sursaturés d'acide acétique et avec amidon : la première goutte d'iode colora en bleu;

6° 5 C. C. avec acide acétique, sans amidon : il fallut 1,8 C. C. d'iode pour produire la coloration jaunâtre.

Il résulte de ces essais que la coloration bleue de l'iodure d'amidon ne marche pas de pair avec la simple coloration en jaune par l'iode pur. D'après 1 et 3, on voit que la saturation avec l'acide carbonique ne donne qu'une différence de 0,2 C. C. d'iode, quand on s'en tient à la coloration jaune, tandis que 1 et 4 offrent une différence de 8,9 C. C. Enfin, si l'on sursature avec un acide libre, la couleur bleue apparaît immédiatement, tandis que la couleur jaune nécessite une certaine quantité d'iode.

Quoique la coloration bleue, bien plus visible, puisse être saisie plus tôt, la différence entre 1 et 4 est trop grande pour qu'on puisse l'attribuer à cette cause, et il faut admettre que l'iodure de cyanogène, sous l'influence des acides, colore l'amidon beaucoup plus facilement que l'iode libre ne devient visible par lui-même.

Comparons maintenant ces résultats avec ceux fournis par le nitrate d'argent.

Suivant l'essai du n° 3, 5 C. C. exigèrent 18 C. C. de solution d'iode, qui correspondent à 7,563 C. C. de solution arsenicale décime. Chaque C. C. de liqueur décime représente 0,0032505 gr. de cyanure de potas-

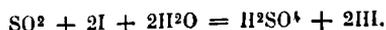
sium. Cela fait donc $0,0032505 \times 7,563 = 0,02458$ gr. de cyanure pur dans 0,050 gr. de cyanure brut, soit 49,2 p. 100.

Suivant la méthode de *Liebig*, il fallut 7,5 C. C. de solution décime d'argent pour 20 C. C. de solution de cyanure brut, représentant 0,200 gr. de sel. Cela correspond à 49,57 p. 100. Les résultats des deux méthodes sont suffisamment d'accord; on peut donc regarder le dosage du cyanogène avec la solution d'iode comme donnant des résultats exacts.

Acide sulfureux.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'IODE REPRÉSENTE |
|--------------------------|---------|---------------------|--|
| 81. Acide sulfureux..... | SO | 31,95 | 0,003195 gr. |

L'acide sulfureux libre en dissolution très étendue se transforme en acide sulfurique avec la dissolution d'iode :



La décomposition n'est complète que si l'acide sulfureux est très étendu (le liquide ne doit renfermer, d'après *Bunsen*, que quatre centièmes p. 100 d'acide sulfureux). Si la concentration est trop forte et la liqueur trop acide, la réaction est inverse, l'acide sulfurique et l'acide iodhydrique se décomposent mutuellement en donnant de l'iode et de l'acide sulfureux (voyez p. 272). Avec des dissolutions qui ne sont pas extrêmement étendues, la réaction entre l'acide sulfureux et l'iode s'arrête à un certain moment et reste par conséquent incomplète.

L'acide sulfureux doit être étendu avec de l'eau bouillie et refroidie dans un vase fermé, sans quoi l'oxygène absorbé par l'eau oxyderait l'acide sulfureux. 100 C. C. de la solution d'acide sulfureux doivent renfermer au plus 0,04 gr. de SO_2 ; or 1 C. C. de la solution décime d'iode correspond à 0,003195 gr. d'acide sulfureux; donc il en faudra $\frac{0,04}{0,003195}$, ou 12,52 C. C. Ainsi pour 100 C. C. de la solution d'acide sulfureux, il faudra employer au plus 12,52 C. C. de solution décime d'iode.

On ajoutera au liquide à essayer de la solution d'amidon et l'on titrera au bleu avec la solution décime ou centime d'iode. Le changement de couleur est très net et encore très facile à saisir avec la liqueur centime. Si la dilution est convenable, l'addition d'un peu de bicarbonate de sodium ne

devra pas faire disparaître la couleur bleue. L'acide sulfureux, libre ou combiné, fournit les mêmes résultats.

*Bunsen*¹ a appliqué ce principe à un grand nombre de dosages. Toutefois, l'iode peut être dosé tout aussi exactement et bien plus facilement avec l'hyposulfite de sodium.

Il n'y a pas de raisons pour doser l'acide sulfureux en le laissant libre; au contraire, tout porte à croire qu'en présence d'un alcali sans action sur l'iodure d'amidon l'analyse doit marcher plus régulièrement. Comme il se forme deux acides, de l'acide sulfurique et de l'acide iodhydrique, s'il y a un bicarbonate alcalin, il se produira un sulfate et un iodure, et aucune action ultérieure ne pourra plus avoir lieu. Je me suis assuré que dans ce cas les résultats sont constants, et, comme on n'a plus à se préoccuper de la dilution des liquides, on évite aussi l'influence fâcheuse de l'air dissous dans l'eau.

On prit une dissolution de 10 grammes de sulfite de sodium dans un litre. Il fallut :

- Pour 10 C. C., sans étendre d'eau, 23,2 C. C. d'une solution étendue d'iode
(coefficient 0,25 pour en faire une solution décime);
- 10 C. C. très étendus, 19,1 C. C. de la solution d'iode;
 - 10 C. C. avec de l'acide chlorhydrique, 23,4 C. C. d'iode;
 - 10 C. C. avec du carbonate d'ammonium, 21,5 C. C. d'iode;
 - 10 C. C. avec du bicarbonate de potassium, 21,5 C. C. d'iode;
 - 20 C. C. — — — 43 C. C. d'iode.

Les résultats, parfaitement d'accord avec le carbonate d'ammonium, sont certainement exacts, car tout ce qui pourrait contrarier les réactions est écarté. Le carbonate d'ammonium et les bicarbonates alcalins sont sans action sur l'iodure d'amidon. On n'aura donc qu'à dissoudre les sulfites dans du carbonate d'ammonium étendu, ou bien on recueillera l'acide sulfureux dans du carbonate d'ammonium, on ajoutera l'amidon et l'on achèvera avec la solution d'iode.

Acide sulfhydrique (sulphydrométrie).

1° AVEC LA SOLUTION DÉCIME D'IODE.

1 C. C. de solution décime d'iode = 0,001699 gr. d'acide sulfhydrique.

C'est *Dupasquier* qui a le premier eu l'idée de doser l'acide sulfhydrique avec une solution titrée d'iode. Plus tard, *Bunsen* s'est servi de cette méthode; seulement, au lieu de titrer l'iode par pesée, il le faisait par une analyse.

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'iode en soufre, qui se sépare, et en acide iodhydrique : $H^2S + 2I = S + 2HI$.

¹ *Liebig's Annalen*, LXXXVI, 265.

Il est à remarquer qu'il ne se forme pas d'acide sulfurique. Celui-ci, suivant *Rose*¹, ne se produit que si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le mélange chauffé d'acide iodhydrique et de soufre; or ce n'est pas le cas ici. Il n'est pas non plus nécessaire d'étendre les liqueurs. Toutefois le dosage direct de l'acide sulfhydrique par l'iode présente quelques difficultés. La liqueur prend une teinte rougeâtre qui ne disparaît que lentement; la couleur bleue apparaît d'abord faible, puis s'évanouit lentement, si bien qu'on est souvent embarrassé de savoir quand on a atteint la limite exacte de la réaction. Toutes ces incertitudes disparaissent, si, comme l'a constaté *E. Willm*² et comme le montrent les dosages effectués par *v. Klobukow*, on ajoute un excès de solution d'iode et si ensuite on le titre avec l'hyposulfite de sodium.

2° PAR LE CUIVRE ET L'HYPOSULFITE DE SODIUM.

1 C. C. hyposulfite de sodium décime = 0,00339 gr. d'acide sulfhydrique.

Avec une pipette on fait arriver l'acide sulfhydrique dans une dissolution étendue et en excès de sulfate de cuivre. Il se précipite du sulfure de cuivre et il n'y a pas de perte de H²S. On chauffe à l'ébullition, ce qui ramasse le sulfure en flocons. On filtre et on lave avec de l'eau chaude. On peut maintenant mesurer le sulfure de cuivre soit volumétriquement, soit en le pesant. Pour opérer par liqueur titrée, on fait tomber le précipité dans une capsule en porcelaine, on chauffe à siccité avec un peu d'acide azotique et d'acide sulfurique, on dissout le sulfate de cuivre dans l'eau, on ajoute de l'iodure de potassium et de l'amidon et on dose l'iode libre avec la solution décime d'hyposulfite. On trouvera moitié moins de centimètres cubes qu'il n'en aurait fallu de la solution décime d'iode agissant directement sur l'hydrogène sulfuré. Avec 20 C. C. de la même eau sulfurée il fallut directement 17,6 C. C. d'iode décime, et l'iode précipité par le cuivre ne correspondait qu'à 8,8 C. C. Pour éviter l'évaporation de l'acide sulfurique concentré, on dissout le sulfure de cuivre dans un peu d'acide azotique, on ajoute du sulfate d'ammonium et on évapore à siccité. Il se forme de l'azotate d'ammonium très volatil et dont la présence n'a du reste pas d'influence fâcheuse.

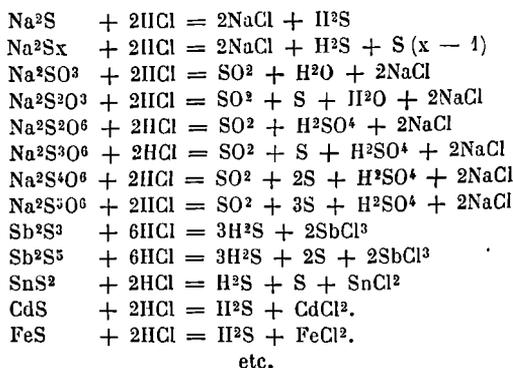
Analyse des combinaisons qui, avec l'acide chlorhydrique, se décomposent en dégageant de l'acide sulfhydrique ou sulfureux.

Un certain nombre de combinaisons sont, comme on le sait, décomposées par l'acide chlorhydrique avec formation d'acide sulfhydrique,

¹ *Pogg. Ann.*, XLVII, 163.

² *Liebig's Annalen*, LXXXVI, 278.

d'acide sulfureux et de soufre (quelques-unes avec production d'acide sulfurique), par exemple :



Pour analyser ces combinaisons, *N. v. Klobukow*¹ transforme en *acide sulfhydrique* les produits de décomposition résultant de l'action de l'acide chlorhydrique (à l'exception de l'acide sulfurique qui a pu se former ou qui existait primitivement, et qui est dosé comme à l'ordinaire sous forme de sulfate de baryum) et il le dose iodométriquement². Pour les combinaisons qui lors de la décomposition par l'acide chlorhydrique fournissent de l'acide sulfureux et du soufre, on produit la transformation en acide sulfhydrique au moyen de l'hydrogène à l'état naissant.

Pour effectuer l'analyse, on introduit dans un ballon la substance à essayer avec une quantité convenable de zinc granulé pur (qui doit être exempt d'arsenic et de soufre) et l'on étend avec de l'eau. Le ballon est muni d'un entonnoir à boule et communique d'une part avec les appareils à absorption et d'autre part avec un autre appareil à hydrogène. Pour absorber l'hydrogène, on se sert de trois vases communiquant ensemble, dont l'un est un ballon, dans lequel un tube à gaz plonge jusqu'au fond, et les deux autres des appareils à potasse de *Liebig* ou des tubes à absorption de *Péligot*. Le ballon et l'appareil de *Liebig* qui le suit immédiatement renferment des quantités mesurées de solution titrée d'iode, et le second appareil de *Liebig* est en partie rempli de solution d'iodure de potassium, afin de retenir les vapeurs d'iode qui peuvent se produire.

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVIII, 1861.

² La méthode convient par conséquent aussi pour le dosage du soufre total dans les lessives de soude, les résidus de soude et de potasse, des polysulfures, de l'outremer, etc. *Schneider (Poggendorff's Annalen*, CX, 634) a du reste déjà suivi une voie analogue pour le dosage de l'antimoine. Il recommande de précipiter l'antimoine en solution acide, de décomposer le précipité lavé par l'acide chlorhydrique et de recueillir l'hydrogène sulfuré dans une quantité mesurée et en excès d'arsénite de sodium décime. Il déterminait ensuite le reste de ce dernier avec une solution d'iode.

Lorsque le ballon a été chargé et mis en communication avec les appareils à absorption, on fait passer pendant 10 minutes environ un courant d'hydrogène, afin d'éliminer l'air, et on fait ensuite couler peu à peu par l'entonnoir à boule de l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1). Pour les substances que l'acide chlorhydrique décompose avec dépôt de soufre, on conduit la réaction aussi doucement que possible en refroidissant le ballon. Lorsque le trouble qui se produit tout d'abord a disparu et que le liquide s'est éclairci (au bout de 25 minutes environ), on enlève l'appareil réfrigérant, on ajoute encore un peu d'acide et l'on chauffe le contenu du ballon à 70-80°. Les substances qui fournissent avec l'acide chlorhydrique de l'acide sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré peuvent être décomposées sans refroidissement du vase. On laisse d'abord agir l'acide chlorhydrique et le zinc à la température ordinaire et ensuite on favorise la décomposition par une douce chaleur.

Afin d'empêcher la solution d'iode de remonter dans le ballon et de pousser les dernières portions de l'hydrogène sulfuré dans les appareils à absorption, on fait passer pendant la décomposition un courant d'hydrogène à travers le liquide. En général, l'expérience est terminée en une heure et demie à deux heures. Mais il est bon de s'assurer au point de réunion avec le premier appareil à absorption si tout l'hydrogène sulfuré est éliminé. Dans les liquides iodés réunis on détermine, comme il a été dit plus haut, le reste de l'iode.

Les combinaisons qui ne sont pas décomposées par l'acide chlorhydrique peuvent être analysées d'après le procédé indiqué par *Osmond*¹, lequel consiste à faire passer sur la substance chauffée au rouge un courant d'hydrogène et à recueillir le gaz hydrogène sulfuré qui se forme dans une solution titrée d'iode.

Voici quelques résultats d'analyses :

Analyse de l'hyposulfate de potassium.

D'après la méthode par oxydation (transformation en sulfate de baryum après oxydation par le chlore, etc.), on obtint 26,89 p. 100 de soufre; par titrage, 26,96 p. 100.

Analyse du tétrathionate de sodium.

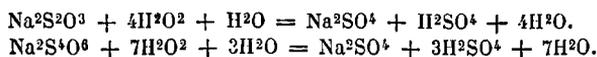
La méthode par oxydation a fourni 46,75 p. 100 de soufre, le dosage iodométrique 46,96 p. 100.

La méthode alcalimétrique que nous allons décrire est dans tous les cas d'une exécution beaucoup plus facile et tout à fait indépendante de la substance à analyser.

¹ *Bull. Soc. chim.*, XLIII, 70.

Pour analyser tous les sulfures métalliques qui se dissolvent avec dégagement d'hydrogène sulfuré, *S. Eliasberg*¹ conduit ce dernier dans une solution de peroxyde d'hydrogène mélangée avec une quantité déterminée de lessive de soude et il titre l'hydrate de sodium non neutralisé. D'après les recherches que j'ai effectuées avec *O. Bauer*², le gaz hydrogène sulfuré est transformé par le peroxyde d'hydrogène alcalin en acide sulfurique, de sorte que la méthode pondérale peut être facilement transformée en une méthode volumétrique. Pour appliquer le procédé, on se sert de l'appareil indiqué par moi³, en employant pour recevoir le peroxyde d'hydrogène alcalin deux petits ballons communiquant entre eux. On introduit la quantité pesée de la substance à analyser dans le vase à décomposition, on remplit partiellement les deux ballons avec du peroxyde d'hydrogène exactement neutralisé, on verse dans chaque ballon une quantité mesurée de lessive de soude titrée et, après avoir réuni les différentes parties de l'appareil, on ajoute dans le vase à décomposition de l'acide chlorhydrique à 1,1 de densité. On déplace ensuite l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène, puis on chauffe jusqu'à décomposition complète de la substance. Pour entraîner l'hydrogène sulfuré dans le vase à absorption, on fait passer de nouveau un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le gaz sortant de l'appareil ne réagisse plus sur le papier de plomb. L'expérience dure environ deux heures. Après avoir versé le contenu des deux petits ballons dans un gobelet de verre et éliminé l'excès de peroxyde d'hydrogène par une douce chaleur, on titre après refroidissement la lessive de soude non neutralisée. L'orange de méthylaniline recommandé par *Lunge* est tout à fait convenable pour ce dosage.

La méthode peut aussi être employée pour l'analyse des sels des degrés inférieurs d'oxydation du soufre, dont la base ne suffit pas pour la saturation de l'acide sulfurique formé par oxydation. Tels sont l'hyposulfite et le tétrathionate de sodium :



Pour analyser ces combinaisons, on mélange la solution dans un petit ballon avec du peroxyde d'hydrogène neutralisé, on ajoute une quantité mesurée de lessive de soude titrée et l'on chauffe doucement pendant une demi-heure environ. Après refroidissement, on titre la soude non neutralisée.

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XIX, 320.

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVI, 1061.

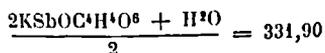
³ *Classen, Analyse quantitative.*

Oxyde d'antimoine.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'IODE CORRESPONDE A | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'IODE CORRESPOND A |
|--|--------------------------------|----------------------|---|--|
| 82. 1 1/2 équiv. anti- moine..... | Sb | 60,145 | 0,60145 gr. | 0,60145 gr. |
| 83. 1 1/2 équiv. oxyde d'antimoine..... | Sb ² O ³ | 72,115 | 0,72115 | 0,0072115 |
| 84. 1 1/2 équiv. sulfure d'antimoine..... | Sb ² S ³ | 81,13 | 0,8113 | 0,008113 |

L'oxyde d'antimoine en solution alcaline se comporte comme l'acide arsénieux. Il décolore énergiquement l'iodure d'amidon. On peut le mettre en solution alcaline à l'aide d'un tartrate.

En prenant 120,29 pour poids atomique de l'antimoine, suivant les déterminations à peu près concordantes de *Schneider*, de *Coke* et de *J. Bongartz*, l'émétique cristallisé, comme sel le plus facile à préparer pur, a pour composition :



et sa teneur en oxyde d'antimoine serait égale à $\frac{144,23 \times 100}{331,9} = 43,45$ p. 100.

Il faut en toutes circonstances que l'oxyde d'antimoine se trouve dans une solution un peu sursaturée par un bicarbonate alcalin. L'émétique se dissout sans précipitation dans le carbonate de sodium, parce qu'il renferme déjà de l'acide tartrique. Tous les autres sels d'antimoine pourront être dissous en ajoutant du bitartrate de sodium. Lorsqu'on ajoute la solution d'iode, la liqueur se trouble quelquefois par suite de la précipitation d'acide antimonique.

Quant à la transformation des autres composés d'antimoine en une quantité équivalente d'oxyde, comme par exemple le sulfure, l'acide antimonique, c'est une question indépendante du mode de dosage de l'oxyde.

On chauffa 0,400 gr. de kermès minéral avec de l'acide tartrique, on filtra, puis le liquide filtré fut sursaturé par le bicarbonate de potassium et titré avec la solution d'iode, après addition de solution d'amidon. On trouva 23,38 p. 100 d'oxyde d'antimoine.

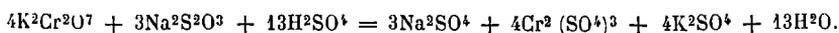
On ne peut pas doser l'oxyde d'antimoine avec l'acide chromique

dans la même liqueur, parce qu'il se forme un oxyde (Cr^2O^3) et un acide (Sb^2O^5). (Voy. p. 257.)

Plomb.

*W. Diehl*¹ a imaginé une méthode volumétrique qui repose sur la précipitation du plomb sous forme de chromate à l'aide d'un excès de bichromate de potassium et titrage de cet excès.

En présence d'une quantité suffisante d'acide sulfurique, le bichromate de potassium et l'hyposulfite de sodium, qui sert pour la détermination de l'excès de bichromate, se décomposent mutuellement, comme le montre l'équation suivante :



Pour déterminer la valeur des deux dissolutions vis-à-vis l'une de l'autre, on étend 20 à 30 C. C. d'une solution de bichromate de potassium $\frac{1}{30}$ normale (contenant 7,38 gr. $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ par litre, correspondant à 0,01035 gr. de plomb) avec 300 C. C. d'eau, on ajoute 20 à 25 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide concentré et 2 parties d'eau), on chauffe à l'ébullition et on fait couler goutte à goutte l'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce que le liquide bouillant soit décoloré. Lorsque la quantité du bichromate de potassium n'est pas beaucoup plus considérable qu'il est indiqué, la solution paraît complètement incolore; des quantités plus grandes produisent une coloration verdâtre, qui rend la réaction finale difficile à reconnaître.

Diehl emploie cette méthode surtout pour le dosage du plomb dans les minerais pauvres. Comme lors de l'oxydation des minerais sulfurés il se forme toujours du sulfate de plomb, on élimine d'abord, par évaporation avec de l'acide sulfurique étendu, les acides employés pour la décomposition du minerai, on fait bouillir le résidu avec de l'eau et on filtre après refroidissement pour séparer le sulfate de plomb insoluble. Pour dissoudre ce dernier, on arrose le précipité avec environ 15 C. C. d'une solution saturée d'acétate d'ammonium, on chauffe et enfin on étend avec 50 C. C. d'eau environ. On acidifie la solution avec 5 à 10 gouttes d'acide acétique et on titre avec le bichromate de potassium, en ajoutant de ce dernier un excès égal à environ 2 C. C. Au bout d'une demi-heure, on filtre pour séparer le précipité, on le lave avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acétate de sodium et dans le liquide filtré on détermine l'excès du bichromate de potassium après addition d'acide sulfurique étendu.

¹ *Zeitschr. fur anal. Chem.*, XIX, 306.

Diehl donne les résultats suivants :

| Employé : plomb. | Trouvé : plomb. |
|------------------|-----------------|
| 0,1230 gr. | 0,1246 gr. |
| 0,1050 » | 0,1058 » |
| 0,1364 » | 0,1364 » |
| 0,1281 » | 0,1281 » |

Étain.

1 C. C. solution décime d'iode = 0,005867 gr. d'étain.

L'étain forme un oxyde SnO et un acide SnO^2 . On a cru trouver dans la transformation de l'oxyde en acide stannique un procédé pour doser l'étain. On a essayé l'oxydation avec l'acide chromique (*Streng*), avec la solution d'iode et avec le caméléon, mais dans l'un ou l'autre des procédés les résultats ont été le plus souvent très irréguliers. En augmentant la dilution des liqueurs, il faut de moins en moins de l'agent oxydant. On a cru trouver la cause de ces anomalies dans l'oxygène dissous dans l'eau ajoutée; mais cela ne peut pas être, car les mêmes irrégularités se présentent quand on prend pour étendre les liqueurs une solution de protochlorure d'étain, qui ne peut pas renfermer d'oxygène libre. J'ai déjà dit à quoi cela tenait dans la première édition de cet ouvrage. Si l'arsénite de sodium décolore l'iodure d'amidon, il faut l'attribuer à la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique, par suite de son affinité pour l'oxygène, affinité augmentée par la présence d'une base puissante, absolument comme le zinc, qui seul ne décompose pas l'eau, mais le fait facilement en présence d'un acide. Plus tard, *Lenssen*¹ développa cette idée et l'appliqua à la transformation des oxydes en acides. Si par suite de l'oxydation il doit se faire un acide, comme l'acide arsénique avec l'acide arsénieux, la liqueur doit être neutre ou alcaline, la présence d'un alcali favorisant la formation des acides. S'il doit se former un oxyde, comme dans la transformation de l'acide permanganique en oxyde de manganèse, la liqueur doit être acide. Si, par exemple, on veut doser le protoxyde d'étain avec l'iode dans une liqueur acide, il se forme de l'acide stannique et de l'acide iodhydrique ou du biiodure d'étain. Or la présence d'un alcali favorisera la formation de l'acide stannique, tandis que celle d'un acide la gênera, et il en résulte que dans une liqueur acide la transformation en acide stannique ne sera pas complète. Dans la plupart de ces décompositions, différentes affinités sont en jeu, et la réaction cesse quand les affinités opposées se font équilibre. Une méthode est bonne et applicable quand les conditions sont telles que le jeu des affinités peut se continuer jusqu'à la fin des décompositions; c'est ce qui arrive avec l'acide perman-

¹ *Journ. f. pract. Chem.*, LXXVIII, 193.

ganique et le protoxyde de fer, d'où il résulte du protoxyde de manganèse et du peroxyde de fer, deux bases qui exigent un acide libre; il en est de même avec l'acide chromique et le protoxyde de fer. Avec l'arsénite de sodium et le chlore ou l'iode, il se forme de l'acide arsénique et de l'acide chlorhydrique qui se trouvent en présence d'un alcali, et la réaction peut se terminer complètement. Ce sont ces considérations qui m'ont fait abandonner dans cette nouvelle édition le chapitre de la première sur l'action du chromate de potassium sur le protochlorure d'étain.

Pendant le dosage de l'étain par l'iode peut se faire si l'on a soin d'opérer dans une liqueur alcaline. *E. Lenssen* y a été conduit par des considérations théoriques. Le protochlorure d'étain est soluble dans le carbonate et le bicarbonate de sodium, s'il y a une quantité suffisante d'un tartrate. On emploiera de préférence le sel de Seignette, tartrate double de potassium et de sodium.

On fera une dissolution de 1 partie de sel de Seignette avec 3 parties de carbonate de sodium anhydre. On peut aussi dissoudre un peu de tartrate double dans le sel d'étain, puis sursaturer avec du carbonate de sodium. S'il se produisait un trouble, on ajouterait une plus grande quantité du mélange des deux sels, et, quand la limpidité serait obtenue, le liquide serait prêt pour le dosage. On ajoute la solution d'amidon, puis la solution d'iode jusqu'à coloration bleue. Les résultats sont tout à fait concordants, que l'on étende plus ou moins avec de l'eau.

Pour n'avoir pas à craindre d'erreur venant de l'inexactitude de la fixation du poids atomique, on peut prendre le titre avec de l'étain pur. On se procurera de l'étain de Banca, ou l'on préparera de l'étain pur avec du protochlorure d'étain que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique et que l'on précipite avec du zinc pur. L'étain se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement d'hydrogène. Mais cette opération exige beaucoup de temps. On fera fondre l'étain de Banca et on le coulera dans de l'eau froide pour le grenailier. La dissolution est activée en mettant une lame de platine en contact avec l'étain. Ou mieux on met l'étain pesé (0,2 gr. à 0,4 gr.) dans une capsule ou un creuset en platine, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on couvre avec un verre de montre et l'on place le vase dans un bain de sable ou dans un bain-marie. Tout l'étain se dissout et même aussi à froid. On rend la solution alcaline, comme nous l'avons dit plus haut, et l'on prend le titre de la solution d'iode. La méthode donne de bons résultats.

Pendant quelque temps on crut que l'action des sels de peroxyde de fer sur le protochlorure d'étain pourrait servir à doser l'étain, mais on y reconnut les mêmes causes d'erreur qu'avec l'acide chromique. Dans les solutions concentrées de protochlorure d'étain additionnées d'un petit morceau de sulfocyanure de potassium, la couleur rouge produite

par le perchlorure de fer disparaît bientôt, et le liquide devient complètement incolore, ce qui prouve que le perchlorure de fer est complètement décomposé. A la fin de l'opération la couleur rouge persiste. On se demande alors s'il y a encore du protochlorure d'étain. On peut le savoir en étendant la liqueur, ajoutant de l'amidon, puis de l'iode. S'il y a encore du protochlorure, la couleur bleue n'apparaît pas immédiatement. Or l'expérience a montré que dans des dissolutions concentrées très acides il ne fallait que 1 ou 2 gouttes de la liqueur d'iode pour produire la coloration bleue. Avec des dissolutions très étendues, colorées déjà en rouge par le sulfocyanure de fer, il reste encore assez de protochlorure d'étain pour qu'il soit nécessaire d'employer encore 10 C. C. de solution d'iode. Si l'on met ensemble dans un grand état de dilution du protochlorure d'étain et du protochlorure de fer, on peut produire avec ce liquide les deux réactions, savoir, la disparition de la couleur de l'iodure d'amidon et la coloration par le sulfocyanure. Ces deux sels peuvent donc coexister sans se décomposer, et la méthode n'a pas de valeur.

Pour essayer le procédé de *Lenssen*, on précipita avec du zinc l'étain de 0,2 gr. de protochlorure, l'étain fut dissous dans un creuset de platine, puis on rendit la liqueur alcaline avec du tartrate double de potassium et de sodium et du carbonate de sodium, et enfin on mesura avec la solution décime d'iode. Il fallut 33,8 C. C. Ceux-ci multipliés par 0,005867 donnent 0,1983 gr. d'étain, au lieu de 0,2 gr., par conséquent à peu près la même quantité; les nombres sont donc exacts dans notre système, tandis que, avec la méthode de *Streng*, on obtient pour l'étain un poids atomique beaucoup trop élevé.

Ferrieyanure de potassium.

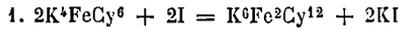
Prussiate rouge.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR OLE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM = 1 P. CENT DE SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|------------------------------------|------------------|---------------------|--|--|
| 85. Ferrieyanure de potassium..... | $K^6Fe^3Cy^{12}$ | 328,85 | 32,885 gr. | 0,032885 gr. |

Le prussiate rouge et l'iodure de potassium ne se décomposent pas mutuellement. Mais si à une solution concentrée des deux sels on ajoute

de l'acide chlorhydrique, il se forme de l'acide ferrocyanhydrique et de l'iode est mis en liberté. Cette réaction a été appliquée par *Lensen* ¹.

Toutefois, en l'étudiant avec soin, on a reconnu que la décomposition dépend du degré de dilution des liqueurs, et que, suivant qu'elle varie, on obtient des résultats différents. La décomposition a lieu d'après les formules suivantes :



Les conditions dans lesquelles ces décompositions ont lieu ont été indiquées dans un travail de *C. Mohr* ². Dans les liqueurs très étendues le perchlorure de fer et l'acide ferricyanhydrique peuvent être en présence de l'acide iodhydrique sans qu'il y ait décomposition. Par conséquent, la formule 1 convient pour la concentration, la formule 2 pour les fortes dilutions. Il peut aussi arriver qu'à froid et avec beaucoup d'eau le prussiate jaune reste en présence de l'iode libre. Si l'on chauffe, la décomposition a lieu suivant la formule inverse. Une dissolution de prussiate jaune saturée d'iode à froid peut, quand on la chauffe, prendre une nouvelle quantité d'iode et il se forme du prussiate rouge. On peut évaporer le liquide sur une lampe à alcool et suivre la réaction jusqu'à un certain point où l'iode se dépose à la température de l'ébullition. Si, avant qu'on soit arrivé à cette dernière limite, on met une goutte du liquide sur du papier imprégné d'amidon, on voit par le refroidissement apparaître la réaction de l'iodure d'amidon. Une solution ainsi préparée offre à chaud la couleur jaune du prussiate rouge et à froid une nuance rouge brun provenant de l'iode libre. On retrouve les apparences que présente une solution de ferricyanure avec l'iodure de potassium, quand on additionne les deux sels d'acide chlorhydrique en étendant d'eau peu à peu. Arrivé à une certaine limite, il n'y a plus de dépôt d'iode dans les conditions indiquées. La réaction finale n'a rien de précis dans ces expériences.

On fit dissoudre 4 grammes de prussiate rouge dans 100 C. C. d'eau et on en prit chaque fois 10 C. C., soit 0,4 gr. de prussiate, dans un vase à précipité, on y ajouta 0,5 gr. d'iodure de potassium dissous dans 5 C. C. d'eau. Après y avoir versé plus ou moins d'eau pour étendre la liqueur et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on dosa l'iode avec la solution décime d'hyposulfite de sodium. Voici les résultats :

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCI, 240.

² *Ibid.*, CV, 60.

| C. C. D'EAU AJOUTÉS | | C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE | POIDS TROUVÉ DE CYANOFERRIDE |
|---------------------|----|---|---------------------------------|
| 1° | 0 | 10,2 | 0,3359 |
| 2° | 0 | 10,1 | 0,3326 |
| 3° | 10 | 3,1 | 0,102 |
| 4° | 20 | 1,5 | 0,0461 |

Si l'on dissout dans le moins d'eau possible un poids connu de prussiate rouge avec de l'iodure de potassium, et si l'on y ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique, on peut largement étendre la liqueur sans modifier les causes d'erreur que l'on remarque dans les essais précédents.

Cependant, suivant *C. Mohr*, on peut trouver un procédé de dosage du ferricyanure à l'abri de ces variations dans la manière dont se comporte le ferrocyanure de zinc avec l'iode et dans celle du ferrocyanure de zinc dans une solution chlorhydrique. Il se forme dans ces circonstances un composé que sa cohésion soustrait complètement à l'influence des masses dans le jeu des affinités. Comme le ferrocyanure de zinc n'est pas attaqué par l'iode et que le ferricyanure du même métal est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique, il arrive qu'en présence de l'iodure de potassium et du sulfate de zinc la réaction se continue jusqu'à ce que tout le ferricyanure soit transformé en ferrocyanure. De là le procédé suivant : La substance pesée est dissoute dans la quantité d'eau suffisante, et on additionne d'iodure de potassium. On ajoute maintenant l'acide chlorhydrique en léger excès, puis un excès de sulfate de zinc exempt de fer. Au bout de quelque temps on neutralise avec une dissolution de carbonate de sodium saturée à froid de façon même qu'il y en ait un léger excès.

Tout le ferricyanure de zinc est transformé en ferrocyanure, en même temps qu'une quantité équivalente d'iode a été mise en liberté; mais elle ne peut pas réagir sur le produit formé qui s'est déposé. On ajoute l'empois d'amidon et l'on décolore avec l'hyposulfite de sodium décime; ou bien on ajoute un excès de ce dernier et on revient au bleu avec la solution d'iode décime.

Le liquide décoloré renferme un précipité blanc pur de ferrocyanure de zinc, sans la moindre nuance jaune. La réaction finale est très nette et ne disparaît pas.

Si l'on n'acidifie pas d'abord avec l'acide chlorhydrique, que l'on neutralisera ensuite, le précipité renferme un peu de ferricyanure de zinc,

et il y a aussi une perte dans le dosage de l'iode. Voici des expériences qui montreront le degré d'exactitude que l'on peut obtenir avec ce procédé :

| PRUSSIATE ROUGE | | C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE | TROUVÉ | POUR 100 |
|-----------------|--------|---|--------------|----------|
| 1° | 0,478 | 14,51 | 0,4808 | 100,58 |
| 2° | 0,9785 | 29,43 | 0,97803 | 99,95 |
| 3° | 0,5645 | 17,22 | 0,5670 | 100,45 |
| 4° | 0,182 | 5,49 | 0,18146 | 99,70 |
| 5° | 0,2715 | 8,28 | 0,2726 | 100,4 |
| | | | Moyenne..... | 100,21 |

Cette méthode peut donc être regardée comme bonne pour le dosage du ferricyanure de potassium et elle est facile à appliquer.

Le dosage inverse du zinc avec le ferricyanure de potassium et l'iodure de potassium n'est pas exact et n'a pas jusqu'à présent été employé.

Mercure.

1 C. C. de solution décime d'iode = 0,01998 gr. mercure.

1 C. C. — = 0,027054 gr. bichlorure de mercure.

Ce procédé, dû à *Hempel*, repose sur la transformation du protochlorure de mercure en biiodure au moyen de l'iode libre, en mesurant avec l'hyposulfite l'excès d'iode ajouté. Si l'on a un sel de protoxyde de mercure, on le précipite avec de l'acide chlorhydrique ou une dissolution de chlorure de sodium, on lave le précipité sur un filtre, on le fait tomber avec la fiole à jet dans un flacon à l'émeri et avec une burette on y verse de la solution décime d'iode jusqu'à ce qu'en agitant fortement le protochlorure de mercure ait disparu. S'il se forme un dépôt d'iodure rouge de mercure, on ajoute de l'iodure de potassium jusqu'à ce que la liqueur soit éclaircie et ne présente que la couleur de l'iode dissous. On met alors de l'empois d'amidon et on fait disparaître la couleur bleue avec la dissolution décime d'hyposulfite de sodium, puis on revient au bleu avec la solution décime d'iode. En retranchant les centimètres cubes d'hyposulfite de ceux d'iode, on a la quantité de mercure d'après le nombre des centimètres cubes de solution décime d'iode.

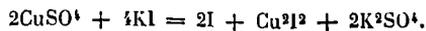
Si l'on a du bichlorure de mercure ou un sel de bioxyde, il faut le

changer en protochlorure. S'il n'y a pas de chlore, on ajoute un peu de chlorure de sodium. Puis on dissout dans le liquide un peu de sulfate de protoxyde de fer et on ajoute de la lessive de soude caustique jusqu'à réaction alcaline. Dans cette liqueur alcaline le sel de protoxyde de fer change le bichlorure en protochlorure. Après avoir agité souvent, on verse de l'acide sulfurique étendu et on laisse digérer jusqu'à ce que le précipité d'abord noirâtre soit devenu blanc, c'est-à-dire jusqu'à ce que tout le protoxyde de mercure d'abord précipité se soit changé en protochlorure. On réunit sur un filtre, on lave et l'on achève comme plus haut.

Cuivre.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE CORRESPOND A |
|--|----------|----------------------|--|---|
| 86. 2 équiv. cuivre..... | Cu | 63,18 | 0,6318 gr. | 0,006318 gr. |
| 87. 2 équiv. bioxyde de cuivre..... | CuO | 79,14 | 0,7914 | 0,007914 |

Si l'on ajoute de l'iodure de potassium dans une dissolution d'un sel de bioxyde de cuivre, il se précipite du protoiodure de cuivre (Cu^2I^2) sous forme d'une poudre d'un blanc sale et il y a de l'iode mis en liberté qui se dissout dans l'excès d'iodure de potassium :



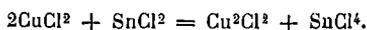
C'est sur cette réaction que *de Haen* ¹ a basé son procédé de dosage du cuivre. Il faisait usage d'une dissolution d'iode et d'une dissolution d'acide sulfureux que nous remplaçons par la solution d'hyposulfite, bien préférable. La mise en liberté de l'iode tient bien moins à son manque d'affinité pour le cuivre qu'à l'insolubilité du protoiodure de cuivre, d'où il résulte que la moitié de l'iode reste en dehors de la combinaison. Il faut évidemment qu'il n'y ait pas de substances autres capables de précipiter l'iode de l'iodure, telles que oxyde de fer, chlore, composés nitreux ; il ne faut pas non plus que les liqueurs soient trop étendues, sans quoi le protoiodure de cuivre qui est un peu soluble se combinerait avec la seconde

¹ *Liebig's Annalen*, XCI, 237.

moitié de l'iode. Il faut à peu près 0,5 gr. de cuivre dans 100 C. C. de liquide. La méthode est applicable lorsque ces substances sont absentes ou qu'elles peuvent être facilement éliminées. Il vaut mieux précipiter le cuivre avec le cadmium ou le zinc, dissoudre dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique le dépôt métallique spongieux bien lavé, puis évaporer à siccité pour chasser l'acide azotique. En redissolvant dans l'eau, on a une solution convenablement concentrée de sulfate de cuivre. Pour précipiter l'iodure de cuivre, une addition de sel ammoniac donne toujours de très bons résultats. On pourra opérer dans un flacon à l'émeri la précipitation de l'iode, comme pour le dosage de l'argent avec le chlorure de sodium. En secouant fortement, on favorise beaucoup le dépôt de l'iodure de cuivre, et par conséquent la séparation de l'iode libre qu'il faudra mesurer. Après la décoloration, que l'on observe à la surface du liquide trouble en repos en versant l'hyposulfite, on ajoutera encore quelques gouttes d'une dissolution d'iodure de potassium pour voir si tout le cuivre a bien été précipité, et, s'il se produisait une nouvelle coloration bleue, on ajouterait encore de l'hyposulfite pour la faire disparaître.

Malgré ces apparences d'exactitude, la méthode offre suivant les circonstances des irrégularités qui en amoindrissent la valeur. *Meidinger* a observé que le protoiodure de cuivre récemment précipité et lavé retient de l'iode. *Ch. Mohr* l'a vérifié et de plus reconnu qu'un excès d'iodure de potassium influe notablement sur le précipité. Si l'on verse goutte à goutte dans une solution d'iodure de potassium faiblement acide de sulfate de cuivre, les premiers précipités de protoiodure de cuivre disparaissent quand on agite la liqueur. Le protoiodure de cuivre se comporte donc comme le protochlorure, qui fait des sels doubles avec le chlorure de potassium ou de sodium. Une série d'essais faits avec du sulfate de cuivre pur a montré en effet que les résultats s'éloignent notablement de la vérité si l'on change beaucoup la dilution des liqueurs, ou si l'on ajoute des excès différents d'iodure de potassium.

*F. Weil*¹ a proposé de changer le sel de cuivre en bichlorure par addition d'acide chlorhydrique, comme l'indique la couleur qui passe du bleu au vert, puis de porter à l'ébullition et de transformer le bichlorure en protochlorure incolore en versant du protochlorure d'étain. La réaction se passe ainsi :



Il se forme du protochlorure de cuivre et du bichlorure d'étain. Une dissolution très étendue de bichlorure de cuivre a encore une couleur jaune que la dernière goutte de protochlorure d'étain fait disparaître. On peut

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 297.

reconnaitre s'il y a un excès de sel d'étain en mettant une goutte de la liqueur en contact avec une goutte de bichlorure de mercure sur une lame de verre posée sur un fond noir. Cette méthode n'offre aucun avantage sur les précédentes.

L'action du protochlorure d'étain n'est pas instantanée, elle ne se produit qu'au bout de quelque temps et n'est même complète qu'à la température de l'ébullition; or cela peut faciliter une réoxydation partielle par l'oxygène de l'air, surtout dans des vases ouverts. Enfin, la teinte finale jaune est trop pâle pour qu'on puisse facilement reconnaître la fin de l'opération.

F. Weil¹ a fait remarquer ultérieurement qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré on peut reconnaître les moindres traces de bichlorure de cuivre à la coloration jaunâtre du liquide. Pour éviter l'oxydation du protochlorure de cuivre, Weil effectue le titrage dans un ballon, qui par suite de la mise en liberté de gaz chlorhydrique sous l'influence de l'ébullition est rempli avec ce gaz, par lequel l'air atmosphérique est déplacé.

Pour le dosage, on mélange 10 C. C. de la solution de cuivre avec environ 25 C. C. d'acide chlorhydrique pur fumant, on chauffe à l'ébullition et l'on fait couler la solution de protochlorure d'étain, qui a été préparée en dissolvant du protochlorure d'étain cristallisé dans un excès d'acide chlorhydrique. Pour la fixation du titre du protochlorure d'étain, Weil se sert d'une solution normale de cuivre contenant 10 gr. de cuivre métallique par litre.

En présence d'acide antimonique, la quantité de protochlorure d'étain employée représente la somme des deux métaux. Si l'on abandonne à elle-même pendant douze heures au contact de l'air la solution réduite, le protochlorure de cuivre seul repasse à l'état de bichlorure, tandis que l'oxyde d'antimoine demeure inaltéré. En titrant de nouveau cette solution, on connaît par conséquent la teneur en cuivre et par différence celle en antimoine.

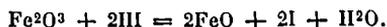
Relativement à une autre méthode de dosage du cuivre à l'aide de l'hydrosulfite de sodium (NaSO³), qui jusqu'à présent n'a pas été suffisamment étudiée pour pouvoir être jugée, voyez A. Bernthsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges., XIII, 2281.

Fer.

| | | |
|---|---|---|
| 1 C. C. solution décime hyposulfite de sodium | = | 0,005588 gr. Fe. |
| 1 C. C. — — — — — | = | 0,007184 — FeO. |
| 1 C. C. — — — — — | = | 0,007982 — Fe ² O ³ . |

1° PAR L'IODURE DE POTASSIUM ET L'HYPOSULFITE DE SODIUM.

Si l'on met de l'iodure de potassium en présence d'un sel acide de peroxyde de fer, il se forme du protoxyde de fer et de l'iode est mis en liberté :



¹ Zeitschr. f. anal. Chem., IX, 297.

Cette réaction est aussi une de celles où le plus ou moins de concentration des liqueurs joue un rôle important. *Ch. Mohr*¹, dans un travail spécial, a étudié les circonstances de la réaction. Il a trouvé que l'iode en dissolution très étendue forme du periodure avec le protoiodure de fer, et par conséquent cette affinité agit pour s'opposer au dépôt de l'iode libre. Toutefois la méthode perd ces inconvénients si l'on opère à chaud, et j'ai pu dès lors en tirer un des procédés de dosage du fer des plus simples et des plus élégants². La méthode ordinaire repose sur l'oxydation du protoxyde de fer au moyen du permanganate ou du chromate de potassium. Il faut d'abord réduire les sels de peroxyde en sels de protoxyde, ce qui se fait au moyen du zinc; mais il faut du zinc pur, ne contenant pas de fer; en outre, la réduction exige beaucoup de temps et on ne possède aucun signe permettant d'en reconnaître la fin avec une certitude complète. Comme dans la plupart des minerais le fer est à l'état de peroxyde, l'opération serait très abrégée, si la réduction pouvait en même temps servir au dosage; c'est le but que remplit la méthode dont il s'agit ici.

Le fer à doser doit être à l'état de sel de peroxyde ou à l'état de perchlorure, il ne doit pas y avoir de protoxyde et l'acide libre ne peut être que de l'acide chlorhydrique et non pas de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique. On peut essayer s'il en est ainsi avec le prussiate rouge, qui ne doit pas donner de coloration bleue, ou avec le caméléon, dont une seule goutte doit colorer la liqueur en rouge. S'il n'en était pas ainsi, on pourrait facilement peroxyder tout le fer en ajoutant à ses solutions chlorhydriques quelques cristaux de chlorate de potassium ou un peu de peroxyde de manganèse et en chassant l'excès de chlore par l'ébullition. Le peroxyde de manganèse a l'avantage de faire saisir à l'œil l'absence de chlore par la disparition de la couleur vert olive.

On met la solution chlorhydrique de perchlorure de fer dans un flacon à l'émeri de 300 à 400 C. C. (fig. 113) avec de l'acide chlorhydrique, on y ajoute quelques cristaux de bicarbonate de sodium pour chasser l'air, puis une quantité suffisante d'iodure de potassium. — On ferme et on abandonne le flacon quelque temps à une température d'environ 60°, en le plongeant dans de l'eau chaude. On laisse refroidir pour faire condenser la vapeur d'iode, on ouvre le flacon, on y met de la solution d'amidon et on verse de la solution décime d'hyposulfite de



Fig. 113.

¹ *Liebig's Annalen*, CV, 53.

² *Ibid.*, CXIII, 258.

sodium jusqu'à décoloration. On chauffe de nouveau pour voir s'il ne se fera pas une nouvelle coloration. Si cela avait lieu, on décolorerait avec l'hyposulfite et on le ferait jusqu'à ce que le liquide chauffé reste parfaitement incolore. Il faut environ une demi-heure pour que la décomposition soit complète.

Les résultats sont tout à fait satisfaisants.

Pour essayer la constance de la méthode, on prépare une solution contenant par litre 10 gr. de fer sous forme de perchlorure, solution qui sert aussi pour la fixation du titre dans les analyses. On prépare une pareille solution avec du peroxyde de fer pur, que l'on obtient en calcinant au contact de l'air dans une capsule en platine de l'oxalate de protoxyde de fer, ou en oxydant une quantité pesée de sel double de fer, à l'aide de peroxyde d'hydrogène. Pour avoir 10 gr. de fer à l'état de peroxyde, il faut prendre $\frac{11 \times 79,82}{101,88} = 14,284$ gr. de peroxyde, quantité qui est fournie par 25,6 à 27 gr. d'oxalate de protoxyde de fer. Comme pendant la calcination il y a toujours un peu de perte, on tare la capsule en platine et on pèse 27 à 28 gr. dans le plateau de la balance contenant la capsule. Après calcination complète de l'oxyde, on laisse refroidir sous une cloche en verre, on pose la capsule sur la balance et on enlève du peroxyde de fer, jusqu'à ce qu'il n'en reste juste que 14,284 gr. Le peroxyde est entièrement exempt de protoxyde, ce dont je me suis assuré plusieurs fois. On le dissout par digestion avec de l'acide chlorhydrique dans un gobelet de verre, on verse la liqueur dans un ballon d'un litre, et, lorsque tout est dissous, on remplit jusqu'à la marque avec de l'eau. Pour plus de précaution, on peut aussi faire un essai préalable pour s'assurer si le liquide donne une coloration bleue avec le prussiate rouge, dans lequel cas il faut ajouter un peu d'eau de chlore et chauffer, jusqu'à ce qu'il n'en soit plus ainsi.

Si l'on veut préparer ce liquide avec le fer métallique, il faut en prendre, au lieu de 10 gr., 10,04 gr., en admettant que le meilleur fil de fer ait une pureté de 99,6 p. 100, les 0,40 p. 100 étant formés de carbone, de silicium, etc., qui ne manquent jamais. On dissout dans l'acide chlorhydrique dans un ballon, et on couvre ce dernier avec un entonnoir dans le tube duquel on a mis un tampon d'amiante, afin de retenir les fines bulles résultant du dégagement gazeux. La dissolution achevée, on fait tomber l'amiante dans la liqueur et on oxyde le protochlorure de fer en ajoutant du chlorate de potassium, et à la fin, lorsqu'il n'y a plus d'oxydure, on élimine le chlore par ébullition. Toutefois l'oxydation est plus simple avec le peroxyde d'hydrogène.

On dissoudrait dans l'acide chlorhydrique 86,086 gr. de sulfate double de peroxyde de fer et d'ammonium cristallisé et on étendrait à 1 litre pour obtenir une solution d'égale force.

On peut avec ce liquide déterminer la valeur de la liqueur titrée en grammes de fer pur, sans tenir compte du système et de l'exactitude de la solution décime d'hyposulfite de sodium. A l'aide d'une pipette on en mesure 20 ou 40 C. C. dans un flacon à l'émeri, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium, on chauffe en tenant le flacon bouché et maintenant on procède au titrage comme à l'ordinaire. On apprend ainsi combien d'hyposulfite de sodium correspond à 0,2 ou 0,4 gr. de fer pur, par conséquent combien chaque centimètre cube représente de fer, si l'on divise 0,2 ou 0,4 par le nombre des centimètres cubes employés.

10 C. C. de solution de sel double de fer = 0,10 gr. de fer ont exigé 17,85 C. C. de liqueur décime = 0,09996 gr. de fer, au lieu de 0,1 gr. ; 20 C. C. ont exigé 35,65 C. C. = 0,1996 gr., au lieu de 0,2 gr.

0,250 gr. de fil de fer dissous dans l'acide chlorhydrique et oxydés par le peroxyde d'hydrogène exigèrent 44,9 C. C. = 0,251 gr. de fer.

1 C. C. de la solution de sel double de fer employa 17,8 C. C. d'hyposulfite de sodium centime = 0,009968 gr. de fer, au lieu de 0,010 gr.

Si l'on prend trop peu d'iodure de potassium, on obtient encore la couleur bleue avec l'amidon et on la fait aussi disparaître avec l'hyposulfite, mais on voit encore la couleur jaune du perchlorure de fer. Au bout de quelque temps tout le liquide redevient bleu, on peut encore le décolorer et on continue ainsi jusqu'à ce qu'enfin tout le peroxyde de fer soit réduit à l'état de protoxyde et que le liquide reste incolore. Il faut donc un certain temps pour que la réaction se produise entre l'acide iodhydrique et le persel de fer, et ce temps est d'autant plus long que les liqueurs sont plus étendues. La chaleur active la décomposition, mais à chaud la couleur bleue de l'iodure d'amidon se produit moins rapidement qu'à froid, et il y a à craindre une réaction entre l'acide chlorhydrique libre et l'acide tétrathionique formé.

Si l'on ajoute à la solution de fer quelques gouttes de sulfocyanure de potassium, on voit apparaître la couleur rouge bien connue et l'hyposulfite peut la faire complètement disparaître. Mais à froid l'action est lente, et si l'on chauffe il y a une décomposition du sulfocyanure, qui fait qu'on n'en peut pas tirer un bon parti. Le seul bon moyen d'opérer est donc de décomposer le perchlorure de fer avec un excès d'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique en vase clos à chaud, puis de mesurer après refroidissement.

Ce procédé est analogue à celui indiqué par *Scherer*. Il verse l'hyposulfite dans le perchlorure de fer, ce qui produit une coloration violette foncée, qui disparaît peu à peu à froid, mais très vite à chaud. La fin de l'analyse est indiquée par l'absence de coloration violette produite par une nouvelle addition d'hyposulfite. Mais l'expérience montre que lors-

qu'on arrive à ce point on a déjà employé un trop grand excès du réactif, et il faut revenir avec la solution d'iode jusqu'à production de la couleur bleue avec la solution d'amidon. *Kremer* et *Landolt*¹ ont en effet recommandé cet emploi de l'iode, et, pour empêcher l'action de l'acide libre sur l'acide tétrathionique qui se formera, ils neutralisent d'abord cet acide libre avec de la soude, puis ils ajoutent de l'acétate de sodium, et font de nouveau disparaître avec de l'acide chlorhydrique la couleur rouge de l'acétate de fer. Comme la réaction n'a lieu qu'entre le peroxyde de fer et l'acide iodhydrique, on ne peut pas ici faire usage d'un acide qui ne décompose pas l'iodure de potassium; et, en effet, l'acétate de peroxyde de fer n'est décomposé ni par l'iodure de potassium, ni par l'hyposulfite de sodium. Il est donc inexact de dire que la nature acide de l'acétate de fer suffira pour déterminer la réaction normale. Si par addition de carbonate de sodium on change la solution de perchlorure de fer en la solution rouge foncé du perchlorure basique, l'addition de l'hyposulfite détermine bientôt la précipitation d'une certaine quantité juste nécessaire d'acide chlorhydrique, on voit fréquemment un dépôt de soufre après la décoloration, et alors l'analyse est perdue. Suivant *Fleischer*², qui recommande beaucoup cette méthode, il vaut mieux opérer la réduction avec un excès d'hyposulfite; mais il faut alors employer aussi beaucoup d'iode, et cela nuit à la rigueur des résultats. C'est encore une grande dilution qui garantit le mieux contre un dépôt de soufre.

La méthode de *Kremer-Landolt* consisterait donc à neutraliser par du carbonate de sodium l'excès d'acide chlorhydrique nécessaire pour opérer la dissolution, à ajouter ensuite un excès mesuré d'hyposulfite de sodium décime, et enfin à titrer au bleu avec la liqueur décime d'iode. On a là les inconvénients d'une méthode par reste, que l'on ne peut pas appliquer quand il s'agit de mesurer de faibles quantités de fer; il vaut bien mieux mesurer directement l'iode précipité; on n'a besoin que d'une seule liqueur titrée, et en l'absence de peroxyde de fer on n'aura pas de coloration bleue.

*Oudemans*³ a cherché à reconnaître la fin de l'opération, sans employer l'iodure de potassium, par l'addition de quelques gouttes de sulfate de cuivre et de sulfocyanure de potassium. Cette méthode ne me paraît pas applicable, car vers la fin de la réaction il se forme toujours un précipité de sulfocyanure de cuivre qui trouble la liqueur et rend impossible de reconnaître nettement tout changement ultérieur. Si malgré le précipité on détruit complètement la coloration avec l'hyposulfite et si l'on ajoute encore quelques gouttes de sel de cuivre, le précipité augmente considé-

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, p. 133.

² *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 129.

rablement et la couleur rouge du sulfocyanure de fer reparait. Ainsi la quantité d'hyposulfite à ajouter dépendra de ce que l'on aura mis de sulfate de cuivre; ce dernier, qui ne devrait servir que d'indicateur, reste en jeu dans la réaction et produit sur l'hyposulfite une action qu'on attribue au sel de fer. Si l'on met ensemble de l'hyposulfite de sodium et du sulfate de cuivre, que l'on chauffe un peu et que l'on ajoute du sulfocyanure de potassium, il se forme un précipité bleu gris semblable à l'iodure de cuivre. Il y a donc eu là une partie de l'hyposulfite employé, ce qui est mauvais pour un indicateur, qui ne doit agir que quand la réaction principale est terminée, ainsi que cela arrive avec la solution d'amidon, le chromate d'argent, etc.

Dans la méthode d'*Oudemans*, il est plus difficile que dans toute autre de saisir la fin de l'opération. Il recommande bien de ne prendre que peu de sel de cuivre, mais c'est là un point vague, arbitraire, puisqu'on ne sait pas dans l'analyse combien on a de fer dans la liqueur. Cette modification proposée par *Oudemans* n'a du reste aucune raison d'être, puisqu'on a d'autres méthodes bien plus exactes.

Dans une communication faite ultérieurement par *Oudemans* ¹ au sujet de sa méthode, ce chimiste dit que, pour l'addition du sulfocyanure de potassium et du sel de cuivre, on ne doit pas dépasser *certaines limites*, parce que la réussite de l'opération dépend surtout de la *quantité* des réactifs employés. C'est une mauvaise raison, et l'auteur trouve plus tard qu'il vaut mieux ajouter un peu plus de sel de cuivre et beaucoup de sulfocyanure. Il s'appuie sur l'opinion concordante de *C. Balling* ²; mais ce dernier y trouve de si nombreuses objections et tant d'inconvénients, qu'il eût mieux fait de n'en pas parler.

Afin de détruire l'influence fâcheuse du sulfocyanure de cuivre et d'éviter le titrage final avec la solution d'iode, *A. Haswell* ³ a modifié de la manière suivante la méthode d'*Oudemans*. Les *sels de peroxyde de fer* donnent, comme on le sait, avec l'acide salicylique ou les salicylates, une coloration violette intense, qui se produit même lorsque le liquide contient de l'acide chlorhydrique en quantité pas trop grande. Si l'on mélange une solution d'un sel de peroxyde de fer, en présence d'un sel de bioxyde de cuivre, avec une solution étendue de salicylate de sodium (contenant environ 5 gr. du sel par litre), et si l'on ajoute de l'hyposulfite de sodium en léger excès, la coloration violette de la solution disparaît par suite de la réduction du sel de peroxyde de fer.

Pour doser l'excès d'hyposulfite de sodium, *Haswell* se sert d'une solution étendue de bichromate de potassium; lorsque l'oxydation touche à

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 343.

² *Manuel de l'art de l'essayeur*, édit. française, par L. Gautier, p. 248.

³ *Repertorium der anal. Chem.*, I, 179.

son terme, il se produit au moment de l'oxydation finale d'une minime quantité de fer une légère coloration violette, qui doit être regardée comme l'indice de la fin de l'opération.

Le titre de la solution d'hyposulfite de sodium est fixé avec une solution de perchlore de fer (contenant 10 gr. de fer par litre). La concentration de la solution de bichromate de potassium doit être telle qu'environ 10 C. C. correspondent à 5 C. C. d'hyposulfite.

Pour effectuer le titrage, on verse dans un petit ballon 5 à 10 C. C. de la solution de fer, on mélange, si c'est nécessaire, avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on ajoute 1 à 2 C. C. de solution de cuivre (contenant par litre 2 gr. de chlorure de cuivre et d'ammonium) et quelques gouttes de salicylate de sodium. On fait ensuite couler l'hyposulfite de sodium d'abord rapidement et vers la fin par gouttes, jusqu'à ce que le liquide placé devant une feuille de papier blanc paraisse incolore. Pour déterminer l'excès d'hyposulfite, on ajoute du bichromate de potassium, jusqu'à coloration violette du liquide.

Les résultats analytiques donnés par *Haswell* indiquent que la méthode est suffisamment exacte.

*A. Winckler*¹ a proposé de doser le perchlore de fer avec une dissolution de protochlorure de cuivre, jusqu'à la disparition de la couleur rouge produite par quelques gouttes de sulfocyanure. La réaction se fait à froid, mais il est bien difficile de garder une solution de protochlorure de cuivre, qui se colore déjà en bleu dans la burette. Il faut donc chaque fois en reprendre le titre, ce qui donne autant de peine que le dosage même du fer.

2° PAR LE PROTOCHLORURE D'ÉTAIN ET LA SOLUTION D'IODE.

Penny a proposé le premier le protochlorure d'étain pour réduire le perchlore de fer; il pensait pouvoir reconnaître la fin de l'opération à ce qu'une goutte de sulfocyanure ne devait plus produire de coloration rouge. Mais par ce moyen on ne peut pas savoir si l'on n'a pas mis un excès de chlorure d'étain. *Wallace*² se servait aussi du protochlorure d'étain pour réduire le perchlore de fer, puis il mesurait le fer passé à l'état de protoxyde avec le caméléon ou le chromate de potassium. Mais ici encore on peut facilement mettre trop de protochlorure d'étain, parce que vers la fin la coloration due au perchlore restant est très pâle, et en outre la réaction ne se fait pas tout d'un coup. *Frésenius*³ a eu l'idée de mesurer l'excès du sel d'étain avec la solution d'iode et il a rendu la méthode très convenable pour le dosage du fer. Si l'on verse

¹ *Journ. f. pract. Chem.*, XCV, 417.

² *Dingl. polyt. Journ.*, CXLIX, 440.

³ *Analyse chimique quantitative*, 5^e édit. française, p. 242.

avec soin goutte à goutte la dissolution de protochlorure d'étain jusqu'à disparition de la coloration jaune, on trouve toujours qu'après refroidissement il faut une certaine quantité d'iode pour produire la couleur bleue, ce qui démontre qu'il y a un excès de protochlorure d'étain.

Pour préparer le protochlorure d'étain, on dissout, dans de l'acide chlorhydrique pur et un peu chaud, de l'étain de Banca grenailé dans de l'eau; on ajoute un morceau de platine qui active la dissolution (voy. p. 299). Le protochlorure d'étain solide du commerce ne se dissout jamais complètement, il laisse toujours un dépôt d'acide stannique. Si l'on voulait s'en servir, il faudrait ajouter de l'acide chlorhydrique et des feuilles d'étain, et chauffer assez longtemps; tout s'éclaircirait et l'on pourrait filtrer. On conserve le protochlorure d'étain sous une couche de pétrole, dans un flacon disposé de façon à pouvoir facilement remplir une pipette. Ce flacon porte à sa partie inférieure une tubulure à laquelle on adapte un tube vertical (fig. 114), qui se recourbe en bas en une

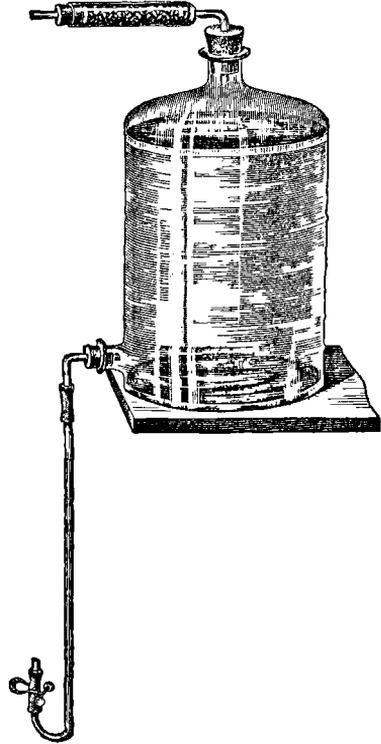


Fig. 114. — Flacon pour conservation du protochlorure d'étain.

petite branche munie d'un bout de tube en caoutchouc fermé avec une pince. Pour remplir une pipette, on en introduit le bout effilé dans le caoutchouc, on ouvre la pince et on laisse monter le liquide au-dessus du trait de jauge; on ferme la pipette avec le doigt et aussi la pince, on laisse couler le liquide jusqu'à l'affleurement du trait, puis on le reçoit dans le vase où se fera l'analyse. Sur la solution d'étain dans le flacon on verse une couche de pétrole de 10 millim. d'épaisseur pour empêcher l'accès de l'air. En prenant plusieurs fois le titre d'une dissolution ainsi conservée à quelques semaines d'intervalle, on le trouva exactement le même. On peut aussi garder la solution d'étain dans une fiole à jet (fig. 115) en mettant toujours une couche de pétrole sur le liquide.

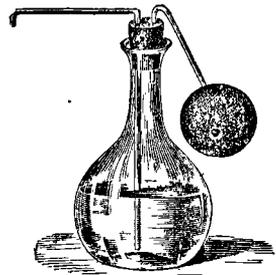


Fig. 115. — Conservation du protochlorure d'étain dans une fiole à jet.

On peut aussi facilement empêcher l'oxydation du protochlorure d'étain

en faisant communiquer le vase qui le renferme, à l'aide d'un tube de verre recourbé à angle droit, avec le robinet d'une conduite de gaz. Le titre de la solution n'éprouve alors aucun changement.

La solution d'étain est la vraie liqueur volumétrique, celle d'iode a une force quelconque que l'on doit connaître par rapport à la première. On fixe la valeur du protochlorure d'étain avec une solution titrée de perchlore de fer.

On commence par comparer la solution de protochlorure d'étain à celle d'iode. Pour cela, on prend 1 C. C. de solution d'étain avec une bonne pipette, on le verse dans un peu d'eau, on ajoute de la solution d'amidon et on verse l'iode jusqu'à coloration bleue. On a les C. C. d'iode correspondant à 1 C. C. d'étain. On prend alors 10 C. C. de la solution de fer avec une pipette, on verse dans une fiole à fond plat, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et on porte à l'ébullition en posant le vase sur une toile métallique ¹. On fait couler la solution d'étain dans le sel de fer à l'aide d'une burette à boule en caoutchouc, jusqu'à ce que la couleur du perchlore de fer, toujours de plus en plus affaiblie, disparaisse complètement. On ferme le vase et on laisse refroidir, ce qu'on peut activer en plongeant dans de l'eau froide. On ajoute l'amidon et on titre au bleu avec l'iode. On transforme en C. C. d'étain les C. C. d'iode, on les retranche des C. C. d'étain employés, et la différence donne le volume de la solution de protochlorure d'étain qui correspond à 0,1 gr. de fer métallique.

On opère exactement de même dans les analyses. On dissout le minerai de fer dans l'acide chlorhydrique pur en faisant bouillir longtemps et doucement; s'il le faut, on peroxyde avec un peu de chlorate de potassium, on chasse le chlore par l'ébullition et on achève comme plus haut. Cette méthode est parfaite en des mains exercées. Elle a peut-être pour les usines métallurgiques l'inconvénient d'exiger un calcul et la détermination de deux titres, et qu'on doit faire bouillir et laisser refroidir.

La méthode précédente a été abrégée par *Uelsmann* ². La disparition de la dernière trace de coloration jaunâtre de la solution de protochlorure de fer et la décoloration indiquent la fin de l'opération. La méthode marche très régulièrement et est incontestablement la plus courte pour tout dosage de fer. On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique et on assure la transformation de l'oxyde en perchlore avec un peu de chlorate de potassium que l'on ajoute dans le liquide bouillant, jusqu'à ce

¹ Les toiles de laiton avec 8 à 9 fils par centimètre empêchent très bien les vases en verre de se briser, parce qu'elles répartissent beaucoup mieux la flamme que celles en fil de fer, et ne brûlent pas facilement.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVI, 50.

que tout le protoxyde soit transformé en peroxyde et l'excès de chlorate de potassium soit détruit par l'ébullition. Deux circonstances assurent la réussite de l'analyse : 1° le liquide doit contenir un excès d'acide chlorhydrique, et doit être concentré et chauffé près de son point d'ébullition ; 2° après la réduction, il ne doit offrir aucune coloration, ni renfermer de précipité coloré.

Le passage du jaune à l'incolore apparaît de la manière la plus nette dans une capsule en porcelaine à la lumière du jour ; il est beaucoup moins évident à la lumière artificielle, parce que le jaune est trop effacé. Si pour environ 10 C. C. de liquide on ajoute 25 C. C. d'acide chlorhydrique concentré, puis si l'on verse goutte à goutte la liqueur de protochlorure d'étain dans la solution bouillante, la fin de la réduction peut être facilement reconnue.

On a objecté à cette méthode que le passage d'une teinte jaune très pâle à l'incolore n'est pas suffisamment net. Cela est exact avec les solutions étendues, mais avec des liqueurs concentrées on le voit très nettement. C'est pour cela que la solution de protochlorure d'étain ne doit pas être trop étendue ; elle offre la concentration la plus convenable lorsqu'elle est à peu près égale à la solution empirique de perchlorure de fer. Aussi *Frésenius* a-t-il recommandé de terminer par un titrage avec la solution d'iode, mais alors on peut objecter comme précédemment que la méthode ne serait pas convenable pour les essais industriels, parce qu'elle nécessite l'emploi de deux liquides différents, dont l'un n'est pas stable.

Nous avons pour le dosage du fer un grand nombre d'excellentes méthodes, parmi lesquelles le choix est difficile. Il y en a surtout quatre qu'on peut recommander : 1° par le caméléon ; 2° par le chromate de potassium ; 3° par l'iode de potassium et l'hyposulfite de sodium ; 4° par le protochlorure d'étain et l'iode.

Ozone.

1 C. C. hyposulfite de sodium décime = 0,000798 gr. O³.

L'ozone décompose l'iode de potassium et l'on peut mesurer l'iode mis en liberté avec l'hyposulfite décime ou centime. On recueille l'ozone dans une solution d'iode de potassium, dans laquelle on fait passer le courant d'air ozonisé à l'aide d'un tube effilé en pointe fine, afin d'avoir de très petites bulles de gaz. On peut renfermer l'iode dans un tube recourbé à angle obtus ou dans un tube à boules de *Liebig*. Il faut éviter les tubes en caoutchouc vulcanisé ; on peut fermer les joints avec du plâtre. A l'iode de potassium décomposé on ajoute un peu de solution d'amidon claire et ensuite la liqueur titrée centime jusqu'à décoloration.

L'ozone décompose l'iodure de potassium en iode et en potassium; mais tous deux réagissant l'un sur l'autre donnent de l'iodate et de l'iodure de potassium. Il faut donc pour empêcher cela saturer la potasse avec un acide faible qui ne puisse pas décomposer l'iodure; on choisira l'acide carbonique. Pour le dosage de l'ozone, on ajoute donc un peu d'eau saturée d'acide carbonique, de l'eau de Seltz, et on mesure avec la solution centime d'hyposulfite de sodium.

Pour déterminer la teneur en ozone de l'atmosphère, on a besoin d'un aspirateur muni d'un compteur. Si l'on emploie l'aspirateur à eau de *Bunsen*, il faut placer entre le vase à absorption et l'aspirateur un compteur à gaz, comme ceux que l'on emploie pour le gaz d'éclairage. L'air doit arriver immédiatement dans l'appareil à absorption et non après avoir traversé le compteur. Il faut aspirer plusieurs mètres cubes d'air si l'on veut obtenir des quantités d'ozone mesurables, et, comme alors l'acide carbonique libre nécessaire pour la saturation de la potasse serait entraîné peu à peu, il faut mélanger la solution étendue d'iodure de potassium et la solution d'amidon avec un peu de bicarbonate de potassium ou mieux encore avec du bicarbonate d'ammonium. L'hydrate de potassium mis en liberté par l'action de l'ozone trouve alors suffisamment d'acide carbonique pour se combiner et ne plus agir sur l'iode.

Acide azotique.

A. Longi¹ a trouvé qu'une solution de sulfate de protoxyde d'étain (non de protochlorure) réduit la solution d'un azotate, de telle sorte que quatre molécules du sel correspondent à une molécule d'acide azotique :



Pour reconnaître la fin de la réaction, on se sert comme indicateur de diphénylamine, qui dans les solutions contenant de l'acide azotique produit une coloration bleue. La réaction précédente ne se passe régulièrement qu'en présence d'une quantité déterminée d'acide sulfurique; pour 1 volume de la solution renfermant l'acide azotique, on ajoute 3,5 volumes d'acide sulfurique. Comme sel d'étain, on emploie le sel double de sulfate de protoxyde d'étain et de sulfate de potassium $[\text{K}^2\text{Sn}(\text{SO}_4^{\dagger})_2]$, préparé par *Marignac*. On dissout environ 40 gr. de ce sel dans à peu près 800 C. C. d'acide sulfurique (volumes égaux d'acide concentré et d'eau), et pour rendre la dissolution complète on ajoute *goutte à goutte* de l'acide chlorhydrique concentré. Le titre de la solution est fixé avec l'iode, et, si c'est

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 23.

nécessaire, on étend avec de l'acide sulfurique de façon que la liqueur contienne 0,011735 gr. d'étain par centimètre cube.

Au liquide à titrer on ajoute 1 ou 2 gouttes d'une solution sulfurique de diphenylamine et la quantité nécessaire d'acide sulfurique, puis avec une burette on fait couler la solution de sulfate d'étain, jusqu'à ce que la coloration bleue ne disparaisse plus et qu'il se produise une coloration jaunâtre persistante. La méthode, qui est surtout convenable pour le dosage de petites quantités d'acide azotique, fournit de bons résultats. Si l'on veut l'employer pour le titrage de solutions concentrées, il faut préalablement étendre celles-ci fortement avec de l'eau.

Acide chlorique.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYP. DE SODIUM = 1 P. CENT DE SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|---|-----------------|----------------------|--|--|
| 88. $\frac{1}{12}$ équiv. acide chlorique..... | ClO_5 | 12,545 | 0,12545 gr. | 0,0012545 gr. |
| 89. $\frac{1}{6}$ équiv. chlorate de potassium..... | KClO_3 | 20,038 | 0,2038 | 0,002038 |

L'acide chlorique et les chlorates sont complètement décomposés à chaud par l'acide chlorhydrique concentré et donnent 6 équiv. de chlore. Il importe peu pour le résultat final de savoir s'il se forme transitoirement des acides du chlore moins oxygénés que l'acide chlorique.

Avec un excès d'acide chlorhydrique, c'est toujours la dernière décomposition qui se produit. On met de l'acide chlorhydrique très concentré et fumant dans l'appareil distillatoire de la figure 105 (page 267), on y projette le chlorate pesé, on ferme aussitôt et on favorise la décomposition en chauffant. A la fin, on fait bouillir pendant quelques minutes pour chasser tout le chlore.

Comme un chlorate cède 6 équiv. de chlore et que notre liquide normal ne contient que $\frac{1}{10}$ d'équiv. d'oxygène disponible par litre, chaque C. C. d'hyposulfite de sodium décime ne correspond qu'à $\frac{1}{6}$ de $\frac{1}{10000}$ d'équiv., comme cela est indiqué dans le tableau.

Les chlorates se décomposent complètement dans le flacon à digestion avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'iodure de potassium (fig. 108, p. 268).

Le chlorure d'iode qui doit rester dans le ballon est volatil, on le recon-
naît à son odeur pénétrante. S'il passe à la distillation, il altère les résul-
tats. Ici la distillation n'est pas seulement plus incommode que la simple
digestion, elle est moins rigoureuse.

Acide bromique.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'HYPOSULFITE DE SODIUM DÉCIME = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|---|-------------------------|----------------------|---|---|
| 92. $\frac{1}{12}$ équiv. acide bro- mique..... | Br^2O^5 | 19,943 | 0,49943 gr. | 0,0019943 gr. |
| 93. $\frac{1}{6}$ équiv. bromate de potassium..... | KBrO^3 | 27,778 | 0,27778 | 0,0027778 |

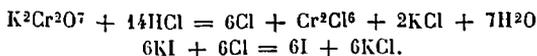
C'est tout à fait comme pour l'acide iodique. Comme il existe aussi un
chlorure de brome, il vaut mieux opérer par digestion que par distilla-
tion.

Acide chromique.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'HYPOSULFITE DÉCIME = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|---|-----------------------------------|----------------------|---|---|
| 94. $\frac{1}{3}$ équiv. chrome.. | Cr | 17,483 | 0,17483 gr. | 0,0017483 gr. |
| 95. $\frac{1}{6}$ équiv. oxyde de chrome | Cr^2O^3 | 25,463 | 0,25463 | 0,0025463 |
| 96. $\frac{1}{3}$ équiv. chromate neutre de potassium. | K^2CrO^4 | 64,783 | 0,64783 | 0,0064783 |
| 97. $\frac{1}{6}$ équiv. bichro- mate de potassium... | $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ | 49,113 | 0,49113 | 0,0049113 |

Si l'on fait bouillir un chromate, par exemple du bichromate de potas-
sium, avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, il se dégage 6 équiv.
de chlore :

IODE ET HYPOSULFITE DE SODIUM



Ces 6 équiv. de chlore déplacent 6 équiv. d'iode dans le récipient contenant l'iodure de potassium. Il faudra donc, pour chaque C. C. de la solution normale décime d'hyposulfite, calculer le tiers de $\frac{1}{10000}$ d'équivalent pour les composés renfermant deux molécules de chrome. Si la combinaison ne renferme qu'une molécule d'acide chromique, on aura moitié moins de chlore, par conséquent moitié moins d'iode, et alors 1 C. C. d'hyposulfite représentera le $\frac{1}{2}$ de $\frac{1}{10000}$ d'équiv. du composé à un seul atome de chrome. C'est d'après cela qu'est calculé le tableau. Les nombres relatifs au chrome métallique et au sesquioxyde de chrome supposent qu'on a transformé ces corps en chromate et qu'on a dosé celui-ci par la méthode.

Nous avons du reste dans les sels de protoxyde de fer un excellent moyen de doser les composés chromés et de les rapporter à un chromate pur. Comme on l'a déjà dit, *L. Crismer*¹ s'est occupé de l'action des solutions étendues de chromate de potassium (K^2CrO^4) sur l'iodure de potassium en présence d'acide sulfurique étendu et il a trouvé que la décomposition a lieu d'après la formule suivante :



Le dosage de l'iode séparé avec l'hyposulfite de sodium n'est cependant possible qu'en solution très étendue, parce qu'autrement la coloration du sel d'oxyde de chrome empêche de reconnaître la réaction finale.

Baryum.

1 C. C. hyposulfite de sodium décime = 0,005094 baryte (BaO).

On précipite à l'ébullition avec le chromate neutre de potassium le sel de baryum neutre ou la liqueur neutre renfermant du baryum. Le précipité qui se dépose facilement est lavé sur le filtre et introduit dans un flacon à l'émeri pour y être décomposé par l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium; on laisse digérer dans le vase fermé, à chaud, en agitant souvent. Il est bon de chasser l'air du flacon par un courant d'acide carbonique ou en jetant un peu de bicarbonate de sodium dans la liqueur. Après refroidissement, on mesure l'iode libre avec l'hyposulfite de sodium.

Le chromate de baryum a pour formule BaCrO^4 . La moitié de l'oxygène de l'acide chromique est réduit ($2\text{BaCrO}^4 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 2\text{BaO}$). On a par conséquent mesuré 5 équiv. d'oxygène, tandis que l'hyposulfite de sodium est

¹ *Ber. d. deutsch. Ges.*, XVII, 612.

calculé pour 1 équiv. d'oxygène. Comme on a employé trop de sel de sodium dans la proportion 3 : 1, on doit calculer seulement $\frac{1}{3}$ de $\frac{1}{10000}$ d'équiv. de baryte.

On peut déduire de là un dosage iodométrique de l'acide sulfurique. Si l'on mélange des volumes égaux d'une solution décime de chlorure de baryum (12,176 gr. BaCl², 2H²O par litre), et de solution décime de chromate neutre de potassium (9,7175 gr. K²CrO⁴ par litre), la double décomposition est complète et le liquide filtré ne renferme ni baryum ni acide chromique. Mais si l'on précipite d'abord une partie du baryum par un sulfate neutre, et qu'on ajoute ensuite un volume égal de solution décime de chromate neutre, une partie seulement de l'acide chromique est précipitée sous forme de chromate de baryum et il reste dans la liqueur une quantité d'acide chromique équivalente à celle de l'acide sulfurique du sulfate. On a par conséquent un liquide dans lequel tout l'acide sulfurique a disparu et qui renferme une quantité équivalente d'acide chromique. Si l'on filtre, on peut dans le liquide filtré décomposer l'acide chromique par l'iodure de potassium et l'acide sulfurique, et mesurer l'iode précipité à l'aide de l'hyposulfite de sodium décime.

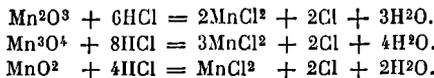
Oxydes de manganèse.

| | | |
|--|---|--------------------------------------|
| 1 C. C. hyposulfite de sodium décime | = | 0,000798 gr. oxygène libre. |
| Avec Mn ² O ⁴ , 1 C. C. hyposulfite décime | = | 0,00822 gr. manganèse métallique. |
| Avec Mn ² O ⁴ — — | = | 0,010614 gr. protoxyde de manganèse. |
| Avec MnO ² — — | = | 0,04336 gr. peroxyde de manganèse. |

Le manganèse forme les oxydes suivants :

| | | | |
|-------------------|--------------------------------|---|--------|
| Protoxyde | MnO | = | 35,38 |
| Sesquioxyde | Mn ² O ³ | = | 78,74 |
| Oxyde salin | Mn ² O ⁴ | = | 114,12 |
| Peroxyde | MnO ² | = | 43,36 |

Les trois derniers renferment 1 atome d'oxygène libre par molécule d'oxyde et donnent à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré 2 équivalents de chlore, tandis que le protoxyde MnO ne donne pas de chlore, mais simplement du protochlorure de manganèse :



On peut doser la quantité d'oxygène libre dans les trois derniers oxydes en les distillant avec de l'acide chlorhydrique fumant et l'on recueille le chlore dans l'iodure de potassium, en opérant comme il a déjà été dit (p. 267). On dose l'iode séparé avec l'hyposulfite de sodium décime, dont les C. C. multipliés par 0,000798 donnent en grammes l'oxygène libre.

Pour doser le manganèse métallique, il faut connaître la nature du com-

posé. Il suffit pour cela de transformer ce dernier par une forte calcination en Mn^2O^4 . On pèse donc un poids de l'oxyde égal au premier poids avec lequel on a mesuré l'oxygène; on le met dans un creuset de platine et on chauffe jusqu'au blanc. La combinaison qui est maintenant Mn^2O^4 est décomposée ensuite dans l'appareil distillatoire par l'acide chlorhydrique, le chlore est recueilli dans l'iodure de potassium et l'iode mis en liberté est dosé. Comme cet oxyde renferme 3 équiv. de métal, chaque C. C. représentera la dix-millième partie de 3 équiv. de manganèse, ou 0,00822 gr. de Mn. On aura ainsi le manganèse métallique. On pourra donc, ayant l'oxygène disponible et le manganèse, connaître la nature du composé. On calculera d'abord la quantité d'oxygène qu'il faudrait pour transformer le manganèse trouvé en protoxyde, d'après la proportion $27,4 : 7,98 = Mn : x$. Si l'on additionne les deux quantités d'oxygène, on a le manganèse métallique et la quantité totale d'oxygène. En divisant respectivement le manganèse et l'oxygène par leurs poids équivalents, les quotients donneront le rapport des deux dans la combinaison, si celle-ci est définie et pure. Mais si l'on avait un mélange de Mn^2O^3 et de MnO^2 , comme cela arrive dans la plupart des manganèses du commerce, il faudrait faire un calcul que nous indiquerons dans la partie pratique, à propos de l'essai des manganèses. On peut aussi trouver la quantité de protoxyde en distillant avec de l'acide chlorhydrique l'oxyde Mn^2O^4 provenant de sa calcination. Voyez Applications.

S'il ne faut connaître que la quantité de manganèse métallique, on pourra calciner l'oxyde et, s'il est exempt de fer, le faire digérer avec de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium. Ce moyen est surtout bon pour doser de petites quantités de manganèse dans les eaux minérales, au lieu d'employer la méthode par pesées.

Peroxyde de cobalt.

(Co^2O^3).

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'HYPOSULFITE DE SODIUM DÉCIME = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|---|--------------------------------|----------------------|---|--|
| 98. 2 équiv. cobalt..... | Co | 58,6 | 0,586 gr. | 0,00586 gr. |
| 99. 2 équiv. protoxyde de cobalt..... | CoO | 74,56 | 0,7456 | 0,007456 |
| 100. 1 équiv. sesqui- oxyde de cobalt..... | Co ² O ³ | 82,54 | 0,8254 | 0,008254 |

Chauffé avec un excès d'acide chlorhydrique, le peroxyde de cobalt se décompose en protochlorure et en chlore :



Par conséquent, 2 équiv. de chlore libre, ou d'iode, correspondent à 2 équiv. (58,6) de cobalt métallique ou d'oxyde ou à 1 équiv. d'un composé renfermant 2 atomes Co. On peut donc déterminer la composition du peroxyde de cobalt par l'analyse iodométrique.

Peroxyde de nickel.



| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS. | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'HYPOSULFITE DÉCIME CORRESPONDE A 1 P. CENT DE SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|---|--------------------------------|-----------------------|---|--|
| 101. 2 équiv. nickel.... | Ni | 58,6 | 0,586 gr. | 0,00586 gr. |
| 102. 2 équiv. protoxyde de nickel..... | NiO | 74,56 | 0,7456 | 0,007456 |
| 103. 1 équiv. peroxyde de nickel..... | Ni ² O ³ | 82,54 | 0,8254 | 0,008254 |

Le peroxyde de nickel a la même composition que le peroxyde de cobalt ; on peut répéter ici ce que nous avons dit pour le cobalt. Lorsque le peroxyde sera précipité, il sera plus commode de le peser directement.

Le procédé proposé par *Wicke*¹ avec l'acide arsénieux n'a pas d'avantages ; au contraire, il a un inconvénient ; c'est que l'acide arsénieux en excès forme avec le protoxyde de nickel un composé insoluble dans une liqueur alcaline, tandis que l'acide arsénieux ne peut être titré dans un liquide alcalin. L'acide arsénieux comme agent réducteur est donc ici celui qui convient le moins bien.

Lorsqu'il s'agit de doser le cobalt et le nickel l'un à côté de l'autre, on peut suivre le procédé indiqué par *E. Donath*², et qui est basé sur la réaction suivante : dans une solution d'un sel de cobalt mélangée avec un excès de potasse ou de soude on peut transformer à l'aide de l'iode tout le cobalt en peroxyde, tandis que l'oxyde de nickel n'est pas suroxydé par l'iode. Si

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IV, 424.

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XII, 1868.

l'on partage la solution en deux moitiés et si dans l'une on détermine la quantité du cobalt par oxydation, comme il a été dit, puis si dans l'autre on dose la somme des deux métaux par oxydation de la solution alcaline à l'aide du brome ou de l'hypochlorite de sodium et détermination de la quantité du chlore (voy. plus haut), on a le nickel par différence.

Cérium.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. D'HYPOSULFITE DE SODIUM DÉCIME = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'HYPOSULFITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|---|--------------------------------|----------------------|---|--|
| 104. 3 équiv. cérium... | Ce | 141,2 | 1,412 gr. | 0,01412 gr. |
| 105. 1 équiv. sesqui- oxyde de cérium..... | Ce ² O ³ | 165,14 | 1,6514 | 0,016514 |
| 106. 1 équiv. bioxyde de cérium..... | CeO ² | 173,12 | 1,7312 | 0,017312 |

Si l'on traite par le chlore gazeux le sesquioxyde de cérium en suspension dans une solution de potasse, il se change en bioxyde de la formule CeO². Ce dernier traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique se dissout à l'état de protochlorure (sesquichlorure) en donnant 1 atome de chlore pour 1 atome de bioxyde.

Acide azotique.

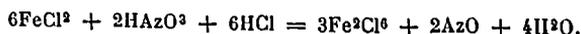
1 C. C. d'hyposulfite de sodium décime = 0,001797 gr. A⁷O⁵.

1 C. C. — — = 0,0028296 gr. NaAzO³.

1 C. C. — — = 0,003364 gr. KAzO³.

Une fois qu'il fut reconnu qu'on pouvait doser le peroxyde de fer avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium, il était naturel de penser qu'on pourrait mesurer l'acide azotique d'après la quantité de peroxyde de fer qu'il formerait. Il résulte de là une méthode directe, tandis que celle de *Pelouze* procède par reste, ce qui est un inconvénient quand on n'a que de petites quantités de substance à doser.

L'acide azotique est décomposé par le protoxyde de fer de telle sorte qu'il se forme un sel de peroxyde de fer et du bioxyde d'azote :



Comme sel de protoxyde, on pourra se servir avec avantage du sulfate double de fer et d'ammonium, et pour l'azotate de potassium (= 100,92) il faudra $6 \times 195,64 = 1173,84$ p. de ce sel, c'est-à-dire 11,73 fois le poids du salpêtre; il suffira donc d'en prendre au plus 12 fois le poids. Il doit y avoir un excès de sel de protoxyde de fer, mais sa présence rend difficile l'expulsion de l'oxyde d'azote; il faudra donc n'en mettre qu'un très léger excès. Comme il faudra employer plus tard l'iodure de potassium, on opérera la décomposition de l'azotate avec l'acide chlorhydrique.

Voici comment on conduit l'opération. L'azotate pesé est mis dans un petit ballon de 100 à 150 C. C. (fig. 116), avec soupape en caoutchouc. Dans le bouchon de caoutchouc percé on place un tube de verre de 6^{mm} au moins de diamètre, coupé obliquement à son extrémité inférieure, et muni supérieurement d'un tube en caoutchouc de 50^{mm} environ de longueur. Ce tube est fermé supérieurement avec une baguette de verre; il doit avoir une épaisseur de paroi de 3^{mm} au moins. Dans la partie moyenne on fait à l'aide d'un couteau bien affilé et humide une fente longitudinale de 7 à 8^{mm}, en plaçant le tube sur le doigt et coupant la paroi d'un côté. Cette fente forme une soupape fermant très bien; elle permet aux vapeurs venant de l'intérieur de se dégager, mais ne laisse pas pénétrer d'air, parce que les deux surfaces de section s'appliquent l'une contre l'autre. En outre, le tube doit être assez épais pour qu'il puisse supporter la pression atmosphérique sans être aplati. Le caoutchouc noir ne convient pas pour cet usage, parce que les surfaces de section adhèrent si fortement que la fente se ferme, ce qui peut entraîner la rupture du ballon. Le caoutchouc vulcanisé est plus convenable, et dans tous les cas il faut avoir soin, avant de se servir de l'appareil, d'examiner si la fente est ouverte.



Fig. 116. — Ballon avec soupape en caoutchouc.

Après avoir introduit dans le ballon la quantité suffisante de sel de protoxyde de fer, quelques fragments de magnésite ou de spath calcaire et ce qu'il faut d'acide chlorhydrique, on commence la décomposition sur une petite flamme. Le liquide devient vert brun, et en portant à l'ébullition on chasse complètement le bioxyde d'azote, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur a la couleur jaune nette du perchlorure de fer, sans teinte de vert. En général, on chasse environ la moitié de l'acide chlorhydrique ajouté, puis on enlève la flamme; l'ébullition continue encore quelque temps à cause de la diminution de pression à l'intérieur, et en plongeant le ballon dans l'eau froide elle recommence de nouveau

Après refroidissement, on enlève le bouchon, on projette dans le liquide de l'iodure de potassium et on ferme le ballon avec un entonnoir fermé à la lampe, et rempli d'eau froide pour empêcher la perte d'iode par vaporisation. On abandonne quelque temps à une douce chaleur pour laisser la réaction s'opérer entre le perchlorure de fer et l'acide iodhydrique. Après refroidissement complet, on enlève l'entonnoir, dont on lave l'extérieur en recevant l'eau de lavage dans le ballon, on ajoute la solution d'amidon et l'on dose l'iode libre avec l'hyposulfite de sodium décime. La décoloration produite, on attend un peu pour voir si la couleur bleue ne reparaitra pas; si elle revient, on la fait de nouveau disparaître avec l'hyposulfite.

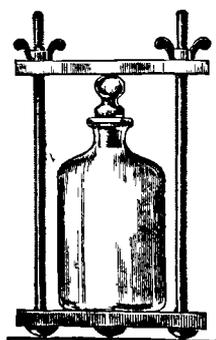


Fig. 117.

Le dosage se fait bien mieux quand on opère la réaction du sel de fer sur l'azotate dans un ballon dans lequel on fait passer un courant d'acide carbonique; de cette façon on chasse beaucoup plus facilement le bioxyde d'azote que par l'ébullition. On laisse le liquide refroidir dans le courant d'acide carbonique et on l'introduit dans le flacon à digestion (fig. 117) avec l'iodure de potassium, en remplissant aussi le flacon d'acide carbonique. En opérant ainsi, on a l'avantage de voir la couleur verte du sel de protoxyde de fer et l'on peut par suite s'assurer de la présence de l'acide azotique.

Comme l'acide azotique cède 3 équiv. d'oxygène, mais que la solution d'hyposulfite de sodium est titrée pour 1 équiv. d'iode, 1 C. C. de ce liquide n'a que la valeur de 13 de 1,10000 d'équiv. d'acide azotique; il est par conséquent $= \frac{0,005391}{3} = 0,001794$ gr. Az^2O^5 , et de même, lorsqu'on veut calculer l'azotate lui-même, il est $= 1/30000$ d'équiv. de l'azotate.

0,390 gr. d'azotate de potassium furent bouillis avec du sulfate de protoxyde de fer et de l'acide chlorhydrique, puis décomposés par l'iodure de potassium et finalement décolorés avec 117,3 C. C. d'hyposulfite de sodium décime. Le poids équivalent de l'azotate de potassium étant 100,92, 1 C. C. du liquide $= \frac{100,92}{30000} = 0,003363$ gr. d'azotate de potassium, qui, multipliés par 117,3, donnent 0,3944 gr. d'azotate, au lieu de 0,390 gr.

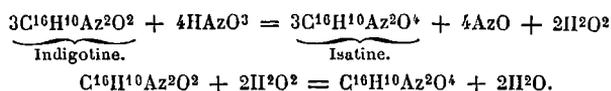
De même, 0,270 gr. d'azotate de potassium ont exigé 80,4 C. C. de liqueur titrée et cette quantité correspond à $80,4 \times 0,003363 = 0,2709$ gr. d'azotate.

0,5 gr. d'azotate de baryum contiennent, d'après la formule, 0,206 gr. d'acide azotique. On employa 111,6 C. C. d'hyposulfite de sodium, qui correspondent à $111,6 \times 0,001797 = 0,2008$ gr. d'acide azotique.

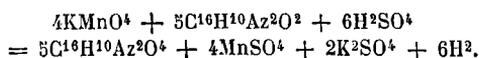
Ces résultats sont donc très exacts, et on a l'avantage de les obtenir directement et non pas par la méthode par reste.

*Eder*¹ préfère déterminer le perchlorure formé à l'aide du protochlorure d'étain. Comme avec un excès d'acide chlorhydrique on peut reconnaître la réaction finale sans iode, cette voie serait peut-être la meilleure.

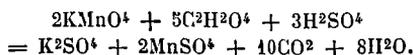
Le dosage de l'acide azotique avec la solution d'indigo attribué à *Marx*² avait déjà été décrit et employé par *Boussingault*³ en l'année 1858. Dans l'intervalle cette méthode a été appliquée et modifiée par différents chimistes (*Trommsdorff*, *Goppelsröder*, *v. Bemelin*, *Kubel* et *Tiemann*, *Warrington*, etc.). Les différentes critiques relatives à la valeur de cette méthode semblent devoir être rapportées à l'impureté de l'indigo employé, car *J. Skalweit*⁴, qui s'est servi d'une solution d'indigotine pure dans l'acide sulfurique, a obtenu des résultats très satisfaisants. D'après les expériences de *Skalweit*, la méthode convient tout particulièrement pour le dosage de l'acide azotique dans les eaux de puits. En solution très étendue, l'indigotine se transforme sous l'influence de l'acide azotique en *isatine*, en même temps qu'il se produit du protoxyde d'azote et du peroxyde d'hydrogène⁵ :



La transformation de l'indigotine en isatine est aussi produite par le caméléon, pourvu qu'elle se trouve dans une solution étendue à 1 : 10000 :



L'indigotine emploie par conséquent deux fois plus de caméléon que l'acide oxalique :



1 C. C. de solution décime de permanganate de potassium est par suite équivalent à

$$\frac{5 \times 2,6146}{2} = 6,5365 \text{ milligr. d'indigotine.}$$

Skalweit, qui a dosé à l'aide de cette réaction l'indigotine artificielle de *v. Baeyer*, a obtenu 100,21 p. 100 d'indigotine, au lieu de 100, par conséquent un résultat très satisfaisant. Les indigotines du commerce conte-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVI, 282.

² *Ibid.*, VII, 412.

³ *Comptes rendus*.

⁴ *Repertorium der anal. Chem.*, IV, 1.

⁵ *Ibid.*, IV, 248.

naient toutes des substances étrangères, qui agissaient sur le caméléon comme l'indigotine.

Skalweit emploie comme solution normale une liqueur à 1 : 5000. On dissout de l'indigotine pure dans de l'acide sulfurique anglais, puis on étend d'abord avec un peu d'eau (à peu près autant qu'on a employé d'acide sulfurique) et on étend plus fortement jusqu'à ce qu'on ait atteint la concentration indiquée. 10 C. C. de cette dissolution indiquent, d'après la méthode de *Marx*, presque exactement 4,4 milligr. d'acide azotique.

Lorsque la teneur en acide azotique n'est pas trop faible, on ne prend pour le dosage de cet acide dans l'eau de puits que 10 C. C. du liquide (jusqu'à 50 C. C. lorsque l'eau ne renferme que très peu d'acide azotique); on mélange avec 20 C. C. d'acide sulfurique concentré et dans le liquide bouillant on verse la solution d'indigotine jusqu'à coloration bleue persistante. Dans une deuxième expérience on détermine la quantité de solution d'indigotine qui est nécessaire pour produire la réaction finale dans un volume égal d'eau distillée, et on retranche cette quantité.

Composés nitreux dans les eaux naturelles.

*Schoenbein*¹ a attiré l'attention sur la grande diffusion des azotites dans la nature, et *Lersch*² a découvert leur présence dans les eaux thermales de Burtscheid. Pour les déceler, il employait l'amidon ioduré et l'acide sulfurique étendu, après s'être assuré avec soin de la pureté parfaite des réactifs. Cette méthode toutefois ne semble pas rigoureuse, parce que malgré la pureté des réactifs la coloration bleue peut se produire sans azotites, et cela par l'action même de l'acide sulfurique. On sait que *Bunsen* a montré qu'il fallait que l'acide sulfurique soit étendu au moins à $\frac{1}{100}$ p. 100, pour que la réaction inverse de l'acide sulfurique formé sur l'iodure de potassium ne reproduise pas de l'acide sulfureux et de l'iode. Il suffit de mêler de l'iodure de potassium pur, de la solution d'amidon assez étendue et d'y ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, pour produire aussitôt la coloration bleue. Or, dans les essais de *Lersch*, il n'est pas dit si la liqueur était étendue au moins à $\frac{1}{100}$ p. 100, et cela suffit pour rendre les résultats douteux. Il ne fallait pas employer d'acide sulfurique, mais de l'acide chlorhydrique ou peut-être de l'acide phosphorique.

Du salpêtre pur, de l'iodure de potassium et de l'amidon ne donnent pas de coloration avec l'acide chlorhydrique, tandis que le bleu apparaît avec

¹ *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIV, 227.

² *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 244.

l'acide sulfurique. Pour le dosage comparatif de l'acide azoteux on ajouterait un excès d'iodure de potassium pur, qui avec l'acide chlorhydrique et l'amidon seuls ne donne pas de réaction, puis de l'acide chlorhydrique et de l'amidon, et on mesurerait le bleuissement produit au moyen de l'hyposulfite de sodium centime. On ne sait pas d'une manière positive comment se fait la décomposition, mais il est évident que l'acide azoteux doit céder de l'oxygène. Sous l'influence de l'acide chromique et du permanganate de potassium, l'acide azoteux est transformé en acide azotique; il se produit donc une réaction contraire.

Sucre de raisins.

Le sucre de raisins est un agent réducteur dans un liquide alcalin; c'est ce qui le fait employer dans certains procédés d'argenture. Tous les procédés de dosage reposent sur l'emploi d'un corps capable de lui céder de l'oxygène. Dans la méthode de *Fehling*, l'oxyde de cuivre est réduit à l'état de protoxyde, et la fin de l'opération est indiquée par la décoloration de la liqueur bleue alcaline de cuivre.

Parmi les autres corps employés nous citerons les suivants :

1. Le caméléon est réduit dans les solutions alcalines, mais on ne peut pas en faire usage, parce qu'il est décomposé aussi par d'autres matières organiques.

2. Le chromate de potassium additionné de potasse devient brun, en même temps qu'il se forme de l'oxyde de chrome. Il n'y a pas d'action dans les liqueurs acides.

On n'a pas de signe certain pour savoir si la réduction est achevée; en outre, elle marche lentement et seulement à l'ébullition.

3. La solution tartrique alcaline de peroxyde de fer contient après l'action de la glycose du protoxyde que l'on peut reconnaître avec le caméléon après avoir acidifié. La couleur du liquide se fonce de plus en plus, mais rien n'indique nettement si l'opération se continue ou est terminée.

4. Le prussiate rouge.

Ce dernier corps a été recommandé par *Gentelé* pour le dosage de la glycose et indirectement du sucre de canne, et il a cité à l'appui de bonnes analyses. Il a trouvé que 1 gramme de sucre de canne, transformé en glycose par l'action à chaud de l'acide chlorhydrique, pouvait réduire 10,980 gr. de ferricyanure de potassium. Il prépare donc une dissolution renfermant, dans 100 C. C., 10,980 gr. de prussiate rouge et 5,5 gr. d'hydrate de potasse; chaque C. C. correspond à 0,01 gr. de glycose. En versant un peu de ce liquide dans une dissolution de sucre de raisin chauffée à 60° et en agitant, la couleur jaune disparaît presque subitement. Si la couleur jaune, qui par suite de la réduction se change

en la coloration à peine sensible du prussiate jaune, ne disparaît plus, l'opération est terminée.

Le prussiate rouge donne des dissolutions étendues assez fortement colorées en jaune et dont la teinte n'est guère plus foncée si la liqueur est très concentrée. Si l'on dissout ce sel à chaud dans une capsule en porcelaine, on ne remarque pas que la couche liquide du fond soit plus colorée.

Pour essayer ce procédé, il faut d'abord s'assurer si le signe final est suffisamment net. Il faut pour cela acquérir l'habitude de reconnaître avec certitude si la coloration provient du prussiate rouge qui n'est plus décomposé ou du cyanoferrure jaune qui s'est formé. Il faut s'assurer ensuite si les nombres obtenus sont bien toujours proportionnels aux quantités de matières employées. On prépara donc une solution à 1 p. 100 de beau sucre de fécule pur et sec et une solution de prussiate rouge contenant 100 gr. dans un litre.

20 C. C. de la solution de sucre = 0,2 gr. de sucre furent additionnés de potasse caustique, et en chauffant dans une capsule en porcelaine on versa le prussiate rouge jusqu'à coloration; on employa 16 C. C. de solution de cyanoferride — 1,6 gr. de sel. Donc 1 gr. de sucre de fécule réduit 8 gr. de prussiate rouge.

40 C. C. solution de sucre = 0,4 gr. de sucre — 35,4 C. C. = 3,54 gr. de prussiate rouge. Donc 1 gr. de sucre = 8,85 gr. de prussiate rouge.

On fit l'inverse : 5 gr. de prussiate rouge furent dissous dans une lesive étendue de potasse, et on ajouta de la solution de sucre jusqu'à décoloration. Il fallut 38 C. C. = 0,38 gr. de sucre. Par conséquent :

| | | | | |
|--------------------------|---|-------------------------------|-----------------|---------------------|
| 1 gr. de sucre de fécule | = | 13,15 gr. de prussiate rouge. | | |
| 3 gr. de prussiate rouge | = | 36 C. C. de sucre | : 1 gr. sucre = | 13,8 gr. prussiate. |
| 3 gr. | — | = 33,4 | — | = 14,1 — |
| 5 gr. | — | = 32,8 | — | = 15,2 — |
| 3 gr. | — | additionnés de | | |
| | | de potasse concentrée | = 27,6 C. C. | — = 18,1 |

On fit dissoudre 0,5 gr. de glycose dans de la potasse caustique étendue, puis on mit un peu de prussiate rouge et on chauffa jusqu'à décoloration; on ajouta ensuite le prussiate par petites portions pour maintenir la température le plus bas possible. Vers la fin, la décoloration se fait de plus en plus lentement, et, après une addition de 50,2 C. C. = 5,02 gr., le liquide reste faiblement coloré en jaune. Il en résulte ici que :

$$1 \text{ gr. de glycose} = 10,04 \text{ gr. de prussiate rouge.}$$

On voit d'après ces expériences que le rapport entre le sucre et le prussiate rouge n'a rien de fixe et que les résultats sont très différents

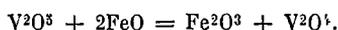
suivant le mode d'opérer. Cela arrive aussi avec la méthode de *Fehling*, et la méthode de *Gentelé* ne présente à ce point de vue aucun avantage.

Si le liquide à essayer est coloré, la plupart du temps la présence de l'alcali fonce davantage la couleur, et il n'est plus possible de reconnaître la fin de l'opération. Ainsi, on ne peut pas appliquer le prussiate au dosage des extraits de malt, tandis que la méthode par le cuivre donne encore d'assez bons résultats.

**Acides sélénique, manganique, ferrique, peroxyde de plomb,
d'argent, acide vanadique, etc.**

Tous ces composés et d'autres semblables qui donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique peuvent être dosés soit par distillation avec l'acide chlorhydrique, soit par digestion avec de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. Il faut bien connaître leur composition et prendre pour point de départ du calcul l'équation qui rend compte de la décomposition. Pour chaque centimètre cube de la solution décime d'hyposulfite de sodium, il faudra prendre autant de 10 millièmes d'équivalent du corps combiné à l'oxygène qu'il y a d'équivalents du corps dans la quantité de la substance qui fournit un équivalent de chlore libre.

O. Lindemann a indiqué une méthode de dosage de l'acide vanadique qui est basée sur la décomposition de ce dernier par un sel de fer :



Il emploie comme liqueur normale une solution titrée de sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium. On acidifie la solution à titrer avec de l'acide sulfurique et on ajoute la solution de protoxyde de fer, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide essayé produise avec le ferricyanure de potassium une coloration bleue.

Acide periodique.

| | | |
|--------------------------------------|---|---|
| 1 C. C. hyposulfite de sodium décime | = | 0,00228 gr. acide periodique. |
| 1 C. C. — | = | 0,003455 periodate de potassium anhydre. |
| 1 C. C. — | = | 0,004471 — $\text{K}^4\text{I}^2\text{O}^9 + 9\text{H}^2\text{O}$. |

L'acide periodique (I^2O^7) est complètement décomposé à la température ordinaire par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique :



Pour un équivalent d'acide periodique il y en a 8 d'iode éliminés. Il faudra établir les calculs sur le huitième du poids équivalent, puisque

notre liqueur normale correspond à un équivalent d'oxygène ou d'iode libre.

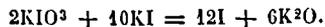
Le poids équivalent de l'acide periodique = 364,80; par conséquent, 1 C. C. d'hyposulfite de sodium décime = $\frac{16}{364,80} \times \frac{1}{10000} = 0,00228$ gr. d'acide periodique, ou 0,003455 gr. de periodate de potassium anhydre, ou 0,004471 gr. de periodate hydraté ($K^2I^2O^9 + 9H^2O$).

On fit digérer 0,1 gr. de periodate de potassium anhydre dans un flacon à l'émeri (voy. p. 208) avec de l'acide chlorhydrique et un excès d'iodure de potassium. La liqueur ne devint brune qu'après l'addition de l'acide. Il fallut 29,1 C. C. d'hyposulfite décime, ce qui donne $29,1 \times 0,003455 = 0,10084$ de periodate.

Sans doute que l'acide perbromique se comporterait de même, mais je n'ai fait aucune expérience à ce sujet.

Dosage iodométrique des acides.

Si l'on dissout ensemble un équiv. d'iodate de potassium et 5 équiv. d'iodure de potassium, on a une liqueur d'une sensibilité extrême pour dénoter la présence d'un acide. Les acides les plus faibles, qui seuls ne décomposent pas l'iodure de potassium, éliminent de l'iode du mélange en question, parce que l'affinité de l'oxygène de l'acide iodique pour le potassium de l'iodure devient très facilement prépondérante, dès que la potasse qui se forme est neutralisée par un acide quelconque :



L'acide acétique, l'acide formique, l'acide carbonique lui-même au bout de quelque temps déplacent 12 atomes d'iode dans ces circonstances, et, comme en même temps une quantité correspondante d'acide est neutralisée, l'iode séparé est la mesure de l'acide devenu libre et maintenant combiné. Si l'on ajoute de la solution d'amidon au mélange, il ne se produit pas la moindre réaction; mais si l'on y ajoute la plus petite quantité d'acide, ce que l'on peut prendre d'acide acétique étendu avec une baguette en verre, le liquide devient aussitôt bleu.

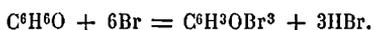
On peut doser l'iode éliminé avec la solution décime d'hyposulfite de sodium, et cette opération acidimétrique est aussi précise que le dosage de l'iode. Si avec une pipette on verse dans la liqueur iodique de la solution décime d'acide oxalique, il faudra exactement le même nombre de C. C. de solution décime d'hyposulfite. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans le mélange des sels iodés, on ne remarque d'abord aucun changement, mais au bout de peu de temps la coloration bleue apparaît. On peut aussi reconnaître facilement la nature d'un sel à l'aide de cette réaction.

Acide phénique.

(Phénol, acide carbolique.)



L'acide phénique est transformé par le brome en excès en tribromophénol :



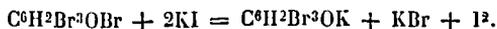
H. Landolt ¹ a utilisé cette réaction pour la recherche de petites quantités d'acide phénique et l'a proposée et employée pour l'analyse pondérale. Le tribromophénol est incolore et presque insoluble dans l'eau et les liquides neutres.

Koppeschaar ² a basé sur cette même réaction un procédé de dosage volumétrique : il précipite avec une quantité mesurée et en excès d'eau de brome et mesure le reste du brome avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium décime. Mais comme l'eau de brome laisse toujours dégager des vapeurs de brome lorsqu'on la verse, il s'est servi du brome à l'état naissant, fourni par un mélange de 5 molécules de bromure et de 1 molécule de bromate de potassium. On obtient ce mélange en additionnant le brome de potasse caustique pure jusqu'à coloration légère et évaporant le liquide à siccité. On dissout ensuite dans la liqueur phéniquée une quantité pesée et en excès de ce mélange salin et on dégage le brome en ajoutant de l'acide chlorhydrique, puis on verse une solution d'iodure de potassium, ce qui met de l'iode, au lieu de brome, en liberté. En mesurant l'iode libre, on connaît la quantité du brome combiné, et, comme 1 équiv. d'acide phénique s'unit à 3 équiv. de brome, qui par conséquent sont aussi mesurés, il faut compter pour 1 C. C. d'hyposulfite décime $\frac{1}{3}$ de $\frac{1}{10000}$ du poids équivalent; 1 C. C. d'hyposulfite décime est donc = 0,003126 gr. d'acide phénique.

Les méthodes indiquées par *Waller* ³ et *P. Degener* ⁴ n'offrent que peu d'avantages et aucune garantie d'exactitude. On peut en dire autant de la modification que *Glacosa* ⁵ a proposée d'apporter à la méthode de *Koppeschaar*. *C. Weinreb* et *S. Bondi* ⁶ ont récemment émis cette opinion, que le précipité produit par l'eau de brome n'est pas du tribromophénol, mais du tribromophénol bromé, et que la décomposition a lieu d'après l'équation suivante :

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, IV, 770.² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 233.³ *Chem. news*, XLIII, 152.⁴ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 488.⁵ *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, VI, 43.⁶ *Monashefte f. Chem.*, VI, 506.

Cette combinaison est décomposée par l'iode de potassium :



Dans tous les cas, 1 de phénol se combine avec 3 de brome.

Le dosage de l'acide phénique offre une importance pratique lorsqu'il s'agit de l'achat ou du traitement des huiles créosotées brutes, qui renferment aussi d'autres hydrocarbures. Jusqu'à présent on séparait ces substances par agitation avec une lessive de potasse, dans laquelle l'acide phénique est soluble. Les huiles non acides flottent à la surface et sont mesurées dans un vase cylindrique d'après la hauteur de la couche qu'elles forment; c'est par conséquent aussi une analyse volumétrique. Évidemment il ne faut pas qu'il y ait d'autres substances qui absorbent le brome ou s'y combinent.

Alcaloïdes.

D'après une observation de *R. Wagner*, les alcaloïdes sont complètement précipités par une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium. Dans le précipité jaune brun, souvent d'aspect résineux, l'iode est libre et ne s'est pas substitué à l'hydrogène, car il colore l'amidon en bleu. Toutefois on ne peut pas y doser l'iode avec l'amidon et l'hyposulfite, car à cause de son insolubilité le précipité retient longtemps l'iode et même ne l'abandonne jamais complètement. Il faudrait donc opérer ici par reste. Suivant *Wagner*, la strychnine, la narcotine, la morphine, la quinine, la cinchonine, l'aniline, la vératrine, l'aconitine, la brucine, l'atropine, la berbérine sont précipitées, tandis que la caféine, la théobromine, la pipérine et l'urée ne le sont pas.

Il faut que les bases précipitent l'iode assez complètement pour que l'amidon ne colore plus le liquide séparé par filtration. Il faut en outre que le précipité renferme l'iode toujours dans la même proportion.

Voici la manière générale d'opérer : On précipite la dissolution de l'alcaloïde avec la solution décime d'iode en versant jusqu'à ce que la liqueur ait une couleur jaune bien nette, indiquant qu'il y a un excès d'iode. On filtre en fermant l'entonnoir, on ajoute au liquide de l'amidon et on mesure l'iode libre avec l'hyposulfite décime. On prend le titre de l'iode avec un poids connu de la substance pure.

Les exemples cités par l'auteur ne suffisent pas pour démontrer la rigueur de la méthode; il faudrait entre autres choses étudier l'influence des acides libres ou de la présence des acides minéraux.

Voici quelques essais tentés pour vérifier la constance des résultats.

1° 0,1 gr. de strychnine dissous dans l'acide chlorhydrique fut traité comme plus haut par 6,867 C. C. de solution décime d'iode (volume cal-

culé par correction), et il fallut 0,79 C. C. d'hyposulfite décime pour décolorer; donc 0,1 gr. de strychnine = 6,077 C. C. d'iode décime.

2° Pour un nouvel essai avec 0,1 gr. de strychnine, on employa 9,472 C. C. d'iode décime, puis 2,368 C. C. d'hyposulfite décime; par conséquent, 1 de strychnine = 7,104 C. C. d'iode décime.

3° On traita 0,2 gr. de strychnine dissous dans l'acide acétique par 15,51 C. C. d'iode décime, puis par 3,651 C. C. d'hyposulfite. Donc 0,1 gr. de strychnine = 5,929 C. C. d'iode décime.

On voit par là que la proportion d'iode entraînée par la strychnine n'a pas la constance qu'il faut exiger pour une bonne analyse volumétrique.

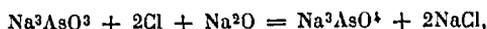
La liqueur séparée par filtration ne précipitait plus par l'ammoniaque, elle ne contenait donc plus de strychnine. Dans un sel neutre de strychnine la première goutte de la solution d'iode produit un précipité, mais, si la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique libre, le précipité formé par les premières gouttes d'iode se redissout bientôt.

CHAPITRE VI

ARSÉNITE DE POTASSIUM OU DE SODIUM ET CHLORE, BROME ET IODE

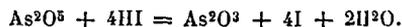
(Chlorométrie).

L'anhydride arsénieux (acide arsénieux, $\text{As}^2\text{O}^3 = 98,84$) a peu d'affinité pour l'oxygène, le chlore et l'iode. En dissolution aqueuse et en présence d'un excès d'acide ou d'alcali il n'absorbe pas d'oxygène; dans une solution acide, le chlore, le brome et l'iode ne le changent qu'incomplètement en acide arsénique; mais en dissolution alcaline les haloïdes le changent facilement et complètement en acide arsénique. C'est sur cette dernière réaction :



qu'est basé l'emploi de l'acide arsénieux comme réactif chlorométrique.

On peut remplacer la soude par la potasse et le chlore par le brome ou l'iode. Réciproquement, l'acide arsénique en dissolution acide est décomposé en partie par l'acide iodhydrique en acide arsénieux et iode libre; il l'est moins facilement par l'acide chlorhydrique :



Dans le premier cas, la faible affinité de l'acide arsénieux est augmentée par deux autres affinités : 1^o par l'affinité du chlore pour le sodium; 2^o par l'affinité de l'alcali pour l'acide arsénique à former, ce qui porte l'acide arsénieux à absorber l'oxygène devenu libre; aucune de ces affinités isolées ne pourrait produire la décomposition, mais celle-ci est rendue possible par leur réunion. Comme la fin de la réaction sera encore indiquée ici par la coloration bleue de l'iodure d'amidon, il faudra employer les alcalis à l'état de bicarbonates, afin qu'ils n'aient pas d'action sur l'iodure d'amidon. Il est vrai que les hydrates alcalins caustiques déter-

minent plus rapidement et avec plus d'énergie la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique, mais à l'état de bicarbonates ils agissent encore suffisamment.

Ajoutons encore que le chlore agit plus fortement et plus vite que l'iode, ce qui est dû à sa nature chimique, puisqu'il déplace l'iode de toutes les combinaisons salines. Mais il ne faut pas mettre le chlore en contact avec la solution d'amidon, qu'il attaque, ce que ne fait pas l'iode.

Si dans une solution d'arsénite basique de potassium ou de sodium additionnée de la solution d'amidon on verse goutte à goutte la solution d'iode, la coloration bleue se produit là où touche la goutte, mais au commencement elle disparaît très rapidement par agitation; plus tard, la décoloration se produit plus lentement, de sorte que la fin du phénomène, c'est-à-dire la persistance de la coloration bleue, ne se saisit pas avec certitude, si le carbonate alcalin n'est pas en très notable excès. J'ai reconnu d'abord que l'arsénite de potassium agit plus vite et plus énergiquement que le sel de sodium, mais bientôt j'ai trouvé que le sesquicarbonate d'ammonium leur est bien supérieur et donne à l'analyse toute la rigueur et la netteté qu'on obtient avec l'hyposulfite de sodium et l'iode. Aussi je n'emploie plus l'arsénite de sodium que pour la chlorométrie proprement dite, comme *Pénot* l'a indiqué ¹. J'ai de nouveau essayé la méthode avec le carbonate d'ammonium, et j'ai constaté qu'elle peut s'appliquer presque partout où l'on emploie l'hyposulfite de sodium, ayant même sur ce dernier l'avantage que la solution d'arsénite de potassium conserve son titre d'une façon presque absolue. Or c'est précieux dans un laboratoire de n'avoir pas à reprendre le titre d'une liqueur lorsqu'on veut s'en servir.

Préparation des liqueurs titrées.

Il y a deux liqueurs titrées :

- 1° La solution décime d'arsénite de potassium;
- 2° La solution décime d'iode, la même que celle qui a servi dans le chapitre précédent (voy. p. 260).

Il faut d'abord avoir de l'acide arsénieux pur. On peut se le procurer dans le commerce en morceaux, quelquefois encore vitreux. La dissolution ne peut se conserver qu'à la condition qu'il n'y aura pas de composé sulfuré. Il est souvent arrivé qu'une dissolution parfaitement préparée était altérée au bout d'un temps assez long et renfermait alors de l'acide arsénique; elle donne dans ce cas avec le nitrate d'argent un précipité brun, au lieu du précipité jaune serin que fournissent les arsénites. J'ai reconnu la cause de cette altération en mêlant un jour, avec une dissolu-

¹ *Bulletin de la Soc. indust. de Mulhouse*, 1852, n° 118.

tion restée inaltérée pendant quatre ans, une dissolution récemment préparée. L'acide arsénieux employé en dernier donnait par la sublimation un dépôt rouge de sulfure d'arsenic, plus volatil que l'acide arsénieux. Si le sulfure d'arsenic se trouve dans une liqueur alcaline, il se forme un sulfosel, qui attire l'oxygène et favorise alors l'oxydation de l'acide arsénieux. On essaya en ajoutant un peu de sulfure de potassium et d'un sulfate alcalin à une dissolution d'acide arsénieux, et bientôt la liqueur renfermait de l'acide arsénique.

Pour essayer si l'acide arsénieux renferme un sulfure, on le chauffe fortement dans une capsule en porcelaine, recouverte par une autre capsule; quand la sublimation a commencé, on arrête, on laisse refroidir et l'on examine le premier dépôt de vapeurs condensées; s'il est bien blanc, l'acide ne renferme pas de combinaisons sulfurées. Dans le cas contraire, on continue la sublimation jusqu'à ce que le dépôt soit blanc; on change alors la capsule réfrigérante et on continue. On pourrait aussi opérer la sublimation dans un ballon au bain de sable. Il n'est pas nécessaire de recommander de se garantir contre les vapeurs et poussières arsenicales.

Il faut de même que les alcalis ne renferment pas de sulfures, ce qui arrive toujours quand on les prend à l'état de bicarbonates.

Le poids équivalent de l'arsenic est 74,9; 2 d'arsenic prennent 3 d'oxygène, de sorte que l'acide arsénieux a pour poids équivalent 98,84. Mais comme, pour se changer en acide arsénique, l'acide arsénieux prend 2 d'oxygène, il faudra, pour faire une liqueur normale correspondant à un équiv. d'oxygène par litre, prendre un demi-équiv. ou 49,42 d'anhydride arsénieux pur (As_2O_3). A cause de l'extrême sensibilité de la réaction de l'iode d'amidon, on prendra de préférence une solution décime, faite avec 4,942 gr. dans un litre. On prendra donc exactement ce poids d'acide en poudre, on le mettra dans un petit ballon avec 5 à 10 grammes de bicarbonate de potassium et à peu près 200 C. C. d'eau, on laissera digérer en agitant souvent jusqu'à ce que la plus grande partie soit dissoute. On versera le liquide limpide dans le ballon d'un litre, on ajoutera au résidu un peu de bicarbonate de potassium pour dissoudre, on versera encore dans le flacon d'un litre, on mettra encore 20 à 25 grammes de bicarbonate de potassium et l'on remplira jusqu'au trait.

Solution d'amidon.

Tant qu'on observera la réaction dans le liquide même où il y a de l'iode libre, on se servira de la dissolution d'amidon indiquée précédemment.

Pour les opérations chlorométriques en fabriques, on préfère ne se servir que d'une liqueur d'épreuve, et alors on opère la réaction de l'amidon en touchant un papier imprégné d'amidon ioduré. Le mieux

est de le préparer avec du papier écolier bien blanc collé avec de l'amidon; avant les expériences, on le frotte tout simplement avec un pinceau trempé dans une dissolution d'iodure de potassium, ou bien pour avoir du papier préparé d'avance on prend des bandes de papier écolier collé à l'amidon, on les imprègne d'une dissolution d'iodure de potassium et on les laisse sécher dans une salle où il n'y a pas de vapeurs de composés chimiques. Par dessiccation le papier prend facilement une teinte violacée produite par l'ozone atmosphérique. Après la dessiccation on met ce papier dans une cloche sous laquelle on a brûlé un peu de soufre; la couleur violette disparaît et on conserve les bandelettes de papier blanches dans un flacon à l'émeri.

Opération chlorométrique.

On peut la faire de deux façons :

1° Ou bien on fait agir directement l'arsénite de potassium sur le chlore ou les hypochlorites et on reconnaît la fin de l'opération à ce qu'une goutte de liquide déposée sur le papier ioduré ne produit plus de tache bleue; on n'a donc besoin que d'une *seule* liqueur d'épreuve, c'est le procédé chlorométrique de *Pénot*.

2° Ou bien on met le chlore dans un volume connu et en excès d'arsénite de potassium, on ajoute du carbonate d'ammonium et l'on mesure l'excès d'arsénite avec la solution d'iode. Avec les composés oxygénés on peut chasser le chlore en les chauffant avec de l'acide chlorhydrique et le recevoir dans une dissolution d'un carbonate alcalin. Mais avec la burette on fait couler l'arsénite de potassium décime jusqu'à ce que le papier d'amidon ioduré ne donne plus de tache bleue, puis on ajoute du carbonate d'ammonium et on titre le reste de l'acide arsénieux avec la solution d'iode.

La base de cette méthode est l'arsénite de potassium, d'après lequel est établi le titre de la solution d'iode, lorsque celle-ci n'étant pas récemment préparée n'est pas en concordance avec l'arsénite. On peut aussi prendre une solution d'iode très étendue pour donner plus de rigueur à l'analyse. Pour déterminer le coefficient de correction de la liqueur d'iode, on procède comme il suit : on prend 10 ou 20 C. C. de la solution d'arsénite, on ajoute de l'amidon, du carbonate d'ammonium et 150 à 200 C. C. d'eau, et on titre avec la solution d'iode jusqu'à coloration bleu clair persistante. Si pour 10 C. C. de solution décime il a fallu 40 C. C. d'iode, $40 x = 10$; le coefficient est donc 0,25, ou bien on divise les centimètres cubes de la solution d'iode par 4 pour les avoir en solution décime. Si le nombre n'est pas aussi simple, une multiplication est toujours plus facile qu'une division. Lorsque la couleur bleue de l'iodure d'amidon est arrivée, il

faut essayer si elle ne disparaît pas par l'addition de carbonate d'ammonium, et ce n'est que lorsqu'il n'en est plus ainsi que l'on doit regarder l'expérience comme terminée.

Ainsi, dans un cas particulier, pour amener au bleu, on obtint :

| | | | |
|----|-------------------------|---|----------------------------|
| 1° | 5 C. C. arsénite décime | = | 5,2 C. C. solution d'iode. |
| 2° | 10 | — | = 10,4 |
| 3° | 15 | — | = 15,6 |
| 4° | 20 | — | = 20,8 |

1 et 3 étaient des liqueurs concentrées, 2 et 4 étaient très étendues et additionnées de plus de carbonate d'ammonium.

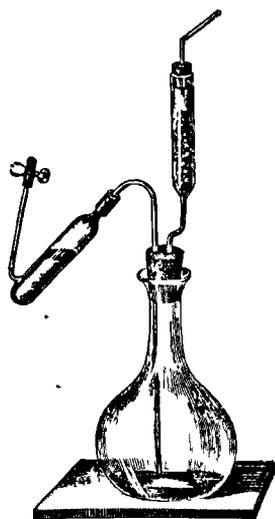


Fig. 118. — Distillation du chlore, de sodium.

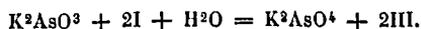
La figure 118 représente un appareil assez commode pour la distillation du chlore. Le ballon à fond plat renferme du carbonate de sodium; dans le tube latéral à gauche se trouve la substance avec l'acide chlorhydrique. Le tube droit à droite est rempli de fragments ou de perles de verre mouillées avec la solution de carbonate de sodium. A la fin de l'opération on adapte le tube droit de droite à un aspirateur, et en enlevant la pince qui ferme le tube à gauche on fait passer dans l'appareil un courant d'air pour balayer le chlore. Presque jamais les fragments de verre ne renferment de chlore, tant l'absorption est complète par le carbonate

Anhydride arsénieux (acide arsénieux).

($\text{As}_2\text{O}_3 = 98,84.$)

1 C. C. solution décime d'iode = 0,001942 gr. As_2O_3 .

L'acide arsénieux ou l'un de ses sels mis en dissolution avec du carbonate d'ammonium, additionné d'empois et suffisamment étendu d'eau, est titré au bleu avec la liqueur normale décime d'iode :



La réaction est incomplète dans les liquides acides, à moins que l'on n'étende de beaucoup d'eau.

Les résultats sont on ne peut pas plus exacts avec des substances pures. Toutefois la méthode est d'un emploi fort limité, parce qu'on n'a pas en général l'arsenic d'un composé à l'état d'acide arsénieux, mais bien à l'état

de trisulfure, As^2S^3 . On a cherché à déduire l'acide arsénieux du sulfure. *Græger* a proposé un moyen. On ajoute au sulfure séparé du filtre du carbonate de sodium, un peu de solution d'amidon et la liqueur d'iode jusqu'à coloration bleue. Dans cette réaction, 3 équiv. de soufre sont éliminés, et l'arsenic se transforme en acide arsénique. Si l'on fait agir l'iode sur l'acide arsénieux en solution alcaline, il faut 2 équiv. d'oxygène pour opérer la transformation; mais avec le sulfure, tout le soufre étant éliminé, c'est le métal pur qu'il faut changer en acide arsénique, et il faut pour cela 5 équiv. d'oxygène. Il en résulte que la quantité d'iode employée avec l'acide arsénieux est à celle nécessaire avec le sulfure comme 2 : 5. *Græger* prétend qu'il en faut 5 fois plus pour le sulfure, ce qu'aucune considération théorique ne semble justifier. Pour le sulfure d'arsenic provenant de 10 C. C. d'arsénite décime de potassium, il faudrait donc 50 C. C. d'iode suivant *Græger* et seulement 25 C. C. suivant nous. Or avec 34 C. C. la coloration bleue se produisait déjà, mais elle disparaissait au bout de quelque temps, ce qui ne peut provenir que d'une action de l'iode sur le soufre très divisé. A partir de là, chaque nouvelle goutte ajoutée après la décoloration produisait une forte coloration bleue et il n'y a pas moyen d'arriver au but de l'analyse, puisqu'après chaque goutte il faut attendre la décoloration. La méthode ne me semble donc pas applicable.

Waitz propose de mettre le sulfure d'arsenic dans une dissolution oxalique de bichlorure de mercure, d'y ajouter une solution titrée de bichromate de potassium et de terminer avec une solution titrée de fer. La réaction n'est pas nette, et l'auteur condamne lui-même la méthode en disant que l'action du bichromate sur l'acide arsénieux ne marche normalement que pour un rapport déterminé entre l'acide libre et le volume du liquide.

Comme l'arsenic est le plus souvent précipité à l'état de As^2S^3 , il serait bon de pouvoir le transformer en As^2O^3 pour éviter la méthode des pesées. On peut y arriver avec l'azotate de bismuth. On enlève le sulfure d'arsenic du filtre avec de l'ammoniaque étendue et chaude, et l'on fait bouillir la solution ammoniacale avec de l'azotate de bismuth basique humide récemment précipité, après avoir éliminé l'acide libre avec du carbonate d'ammonium.

L'arsenic se trouve dans le liquide filtré sous forme d'acide arsénieux, et celui-ci est mesuré avec la solution décime d'iode après sursaturation par le carbonate d'ammonium. L'exactitude de la méthode a été essayée : on titra d'abord directement avec la solution d'iode une quantité mesurée d'arsénite de potassium, puis un égal volume fut précipité par l'hydrogène sulfuré et l'acide chlorhydrique, le précipité fut lavé, dissous dans l'ammoniaque et la solution bouillie avec de l'azotate de bismuth basique et filtrée, et elle exigea une même quantité de solution d'iode que lors du premier essai.

Il ne doit pas y avoir d'ammoniaque libre à cause de son action sur l'iodure d'amidon. Le précipité de bismuth a une couleur brune ou noire, suivant qu'il renferme plus ou moins d'oxyde de bismuth. Comme il ne contient pas d'arsenic, on peut le redissoudre dans l'acide azotique, éliminer l'excès de ce dernier, puis faire bouillir et précipiter avec de l'eau et un peu de carbonate d'ammonium. On décante plusieurs fois le liquide que l'on renouvelle pour le lavage et on conserve le précipité sous l'eau.

Quand l'arsenic est à l'état de sulfure sur un filtre, il n'y a rien de plus simple que de le dissoudre avec de l'ammoniaque sur le filtre même et d'évaporer la liqueur à siccité sur un verre de montre ou dans une capsule en porcelaine. Je me suis assuré que du sulfure d'arsenic pesé tel quel, puis dissous dans l'ammoniaque et repris par évaporation, avait conservé exactement le même poids. Avec 0,243 gr. As^2S^3 j'ai obtenu 0,243 gr., avec 0,643 gr. 0,642 gr. C'est simplement le filtre qui empêche la pesée et la dessiccation, et ici il est éliminé.

Chlore.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARSÉNITE DE SODIUM CORRESPOND A |
|------------------|---------|---------------------|---|
| 107. Chlore..... | Cl | 35,37 | 0,003537 gr. |

1000 C. C. chlore gazeux à 0° et 760^{mm} pèsent 3,17 gr.
1 gr. de chlore — occupe 315,517 C. C.

On mesure l'eau de chlore avec une pipette, on la fait couler dans du carbonate de sodium, puis on dose avec l'arsénite de sodium et à la touche en une seule opération. Ou bien on prend un volume mesuré et en excès d'arsénite de potassium, on secoue et on mesure l'excès avec l'iode et l'amidon.

Les nombres obtenus sont les mêmes, que l'on verse directement l'eau de chlore dans l'arsénite de sodium ou qu'on la fasse d'abord agir sur le carbonate de sodium. Cela arrive aussi si l'on verse l'eau de chlore dans une solution d'iodure de potassium et si l'on titre celle-ci avec la liqueur décime d'hyposulfite de sodium. Mais il n'en est plus de même si, après avoir mis le chlore dans le carbonate de sodium, on voulait employer l'hyposulfite.

Hypochlorites.

(Sels décolorants. — Liqueur de Labarraque. — Eau de Javel. — Chlorure de chaux.)

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARSÉNITE = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARSÉNITE CORRESPOND A |
|---|---------|---------------------|--|--|
| 108. Sel décolorant évalué en chlore libre... | Cl | 35,37 | 0,3537 gr. | 0,003537 gr. |

Le chlorure de chaux est le plus important des sels décolorants. Il a pour formule $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix}$. On le prépare en faisant passer à refus un courant de chlore sur de l'hydrate de calcium. Il se produit toujours, outre l'hypochlorite de calcium, du chlorure de calcium.

En réalité, on ne rencontre donc jamais le chlorure de chaux sans chlorure de calcium.

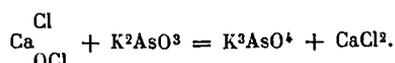
L'action décolorante du chlorure de chaux est égale à sa teneur en acide hypochloreux ($\text{Cl}^{\circ}\text{O}$), et le chlore agit aussi énergiquement que l'oxygène, ou l'action décolorante est deux fois aussi grande que celle du chlore qui est contenu dans l'acide hypochloreux.

Au point de vue industriel, il importe peu que le blanchiment soit produit par tel ou tel corps, et comme nous devons admettre une expression conventionnelle pour la mesure de la force du chlorure de chaux, ce qu'il y a de plus convenable c'est de choisir celle qui indique la teneur du chlore actif ou libre. En effet, cette action est exactement égale à la quantité de chlore qui, lors de la préparation du chlorure de chaux, a été mise en contact avec la chaux, le chlore qui s'unit au calcium pour donner le chlorure de calcium tout à fait inactif, ayant fait passer l'oxygène de l'oxyde de calcium sur l'autre chlore. L'action de $\text{Cl}^{\circ}\text{O} = \text{Cl}^2$, qui a été employé pour la préparation du chlorure de chaux. Nous avons donc ici un moyen pour calculer la plus grande teneur possible en chlore actif.

Théoriquement, le chlorure de chaux pur, y compris la molécule d'eau nécessaire pour éteindre la chaux et sans laquelle le chlorure de chaux ne se formerait pas, serait composé d'après la formule : $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix} + \text{H}^2\text{O}$, et aurait pour poids équivalent 144,57, renfermant 70,74 de chlore actif, ce qui fait $\frac{70,74 \times 100}{144,57} = 48,93$ p. 100.

Un chlorure de chaux qui contiendrait 48,93 p. 100 de chlore actif serait chimiquement pur; mais en réalité on n'en trouve jamais, car il n'y a pas de chlorure de chaux qui se dissolvent complètement dans l'eau. Ce nombre toutefois pourra nous servir de type.

L'analyse des sels décolorants par l'acide arsénieux est on ne peut pas plus simple. Le sel étant dissous, on en mesure un certain volume dans lequel on fait arriver la dissolution décime d'arsénite, jusqu'à ce qu'en touchant le papier ioduré il n'y ait plus de tache bleue :



Il se produit d'abord un précipité dans la solution de chlorure de chaux, mais il disparaît par une nouvelle addition de la liqueur arsenicale. Les résultats sont tout à fait les mêmes si l'on ajoute d'abord du carbonate de sodium, ce qui transforme en hypochlorite de sodium; le liquide est alors troublé d'une façon permanente, mais cela n'empêche pas de reconnaître la réaction de l'amidon avec une grande netteté.

Le chlorure de chaux solide exige une préparation préalable pour être complètement désagrégé. Il forme en effet avec l'eau une sorte d'émulsion, dont certaines parties pourraient échapper à l'action des réactifs. Il faut donc tout d'abord parfaitement le délayer dans l'eau.

Ordinairement, on broie 10 grammes de chlorure de chaux d'abord dans un peu d'eau, puis dans une plus grande quantité, on verse dans le ballon d'un litre, on agite, on remplit au trait, on mélange et on laisse la liqueur s'éclaircir. On prend chaque fois 100 C. C. du liquide limpide (= 1 gr. de chlorure), que l'on titre avec la solution arsenicale. Ce procédé serait parfait, si le liquide avait la même force que le dépôt. Mais cela n'a jamais lieu. Avec 5 grammes de chlorure de chaux on fit avec soin 500 C. C. Pour chacun des quatre premiers 100 C. C. bien limpides, il fallut 52,7; 52,4; 52,6; 52,6 C. C. d'arsénite décime. Les derniers 100 C. C. en exigèrent 58,4 C. C. On prit maintenant 1 gramme de chlorure de chaux qu'on délaya parfaitement dans l'eau et que l'on mesura tout entier d'un seul coup; il fallut 54,1 C. C. d'arsénite, avec un autre essai on trouva 54,2 C. C. d'arsénite. Ainsi, dans la première expérience le liquide limpide donne un résultat plus faible, le dépôt un résultat plus fort. Ce qu'il y a de mieux à faire, ce sera donc de broyer bien intimement dans un mortier une assez grande quantité du chlorure à essayer, puis d'en peser 1 gramme et de le titrer d'un seul coup. *Frésenius*¹ avait déjà fait ces remarques.

¹ *Traité d'analyse chimique quantitative*, 5^e édit. française, p. 844.

On ne peut guère essayer le chlorure de chaux par un autre procédé que celui de *Pénot*, car, si l'on voulait opérer en ajoutant un excès d'arsénite de potassium, on rencontrerait un obstacle dans la présence de l'hydrate de calcium, qui décolore seul la solution d'iode. Il n'en est pas de même avec les hypochlorites alcalins, la liqueur de Labarraque : ici, on peut à volonté prendre l'une ou l'autre des deux méthodes, soit la touche du papier ioduré, soit l'excès d'arsénite que l'on mesure avec l'iode.

La méthode à la touche suivant *Penot* n'est pas si ennuyeuse ni si longue qu'on pourrait le croire. La diminution de teinte de la tache bleue indique très nettement que l'on approche de la fin de l'opération, comme cela arrive dans le dosage du fer avec le chromate de potassium, en touchant avec le prussiate rouge. Pour se prémunir contre un accident, si l'on dépassait le point convenable, on fera bien de mettre de côté 1 ou 2 C. C. du liquide à essayer ; on les ajoutera à la fin, si l'on a bien opéré, ou bien si l'on a un peu dépassé le but on remettra par là l'analyse en bonne voie. On pourrait aussi mettre le liquide dans le ballon de 300 C. C. et le fractionner de façon qu'avec les 100 premiers C. C. on ferait un essai qui indiquerait approximativement la quantité de liqueur titrée nécessaire, et avec les 100 autres C. C. on ferait l'analyse exactement. Enfin, on pourrait avoir une solution d'hypochlorite de sodium dont on connaîtrait la force en C. C. de la solution d'arsénite décime.

D'après notre système, les C. C. de liqueur titrée n'indiquent la quantité pour 100 de substance qu'autant que l'on prend une quantité de celle-ci en rapport avec son poids équivalent. Le fabricant préfère prendre un nombre entier de grammes, soit par exemple un gramme. Afin que dans ce cas les centimètres cubes représentent les quantités p. 100, la solution arsenicale doit contenir par litre $\frac{491,2}{53,37} = 13,97$ gr. d'acide arsénieux avec 80 gr. de bicarbonate de potassium.

En général, la valeur du chlorure de chaux est évaluée dans le commerce en degrés *Gay-Lussac*. Le chlorure de chaux à 100 p. 100 est, d'après *Gay-Lussac*, celui qui contient 31,8 p. 100 de chlore. On peut donc très facilement transformer les degrés en les quantités p. 100 de chlore, en multipliant les degrés par 0,318, et inversement les quantités p. 100 en degrés *Gay-Lussac*, en les divisant par 0,318. Ainsi un chlorure de chaux à 24,538 p. 100 aurait $\frac{24,538}{0,318}$ ou 77,16 degrés *Gay-Lussac*. *L. Müller* a donné dans *Dingler's polytechnischen Journal* (t. CXXIX, p. 28) une table indiquant la correspondance de tous les degrés jusqu'à 100. On peut relever ce calcul dans la table de *Crelle* en prenant le nombre 318. Mais on peut aussi le faire par addition, si l'on a la table seulement pour les neuf premiers nombres, et que nous donnons ici :

| NOMBRES | MULTIPLIÉ PAR 0,318 | DIVISÉ PAR 0,318 |
|---------|------------------------|---------------------|
| 1 | 0,318 | 3,1446 |
| 2 | 0,636 | 6,2892 |
| 3 | 0,954 | 9,4338 |
| 4 | 1,272 | 12,5784 |
| 5 | 1,590 | 15,7230 |
| 6 | 1,908 | 18,8676 |
| 7 | 2,226 | 22,0122 |
| 8 | 2,544 | 22,1568 |
| 9 | 2,862 | 28,3014 |

Si l'on pèse $\frac{1}{0,318}$ ou 3,18 gr. de chlorure de chaux, les centimètres cubes de solution arsenicale centime donnent immédiatement les degrés *Gay-Lussac*.

La liqueur de Labarraque est un mélange d'hypochlorite de sodium et de carbonate de sodium. On en mesure un volume déterminé et l'on termine sous la burette. L'eau de Javel est préparée avec le carbonate de potassium.

Nous ferons remarquer ici l'avantage de l'arsénite sur la solution d'hyposulfite. Si dans une solution de carbonate de sodium on met de l'eau de chlore, puis de l'iodure de potassium, on obtient avec l'hyposulfite de sodium des nombres tout différents de ceux fournis quand on verse directement l'eau de chlore dans l'iodure de potassium. Avec l'arsénite de sodium la présence d'un carbonate alcalin n'a aucune influence, et, comme avec les sels décolorants ce dernier seul manque rarement, l'analyse par l'arsenic est bien plus nette et plus exacte. Il ne faut pas neutraliser les carbonates alcalins par un acide dans les sels décolorants, parce que le moindre excès d'acide dégage immédiatement du chlore.

L'analyse avec l'arsénite de sodium, quand on recueille le chlore dans le carbonate de sodium, donne exactement les mêmes résultats que lorsqu'on fait arriver directement le chlore dans l'iodure de potassium et qu'on emploie ensuite l'hyposulfite de sodium. C'est la méthode la plus exacte, et il en résulte que l'hyposulfite donne des résultats erronés en présence des carbonates alcalins.

On peut même par cette méthode déterminer la composition des hypochlorites. Comme on ne peut pas les peser, on fait arriver dans un volume connu de la solution arsenicale normale une quantité quelconque de gaz hypochloreux. Pour dégager ce dernier, on fait couler avec un tube effilé de l'acide azotique très pur et étendu dans un excès d'une solution de

chlorure de chaux, et l'on chauffe un peu au bain-marie pour chasser le gaz. Celui-ci est absorbé par la solution arsenicale qui est en excès, et on fait avec le liquide un volume de 300 C. C. par exemple, en ajoutant de l'eau distillée. On prend 100 C. C. avec une pipette, et l'on y dose l'excès d'acide arsénieux avec l'iode décime. On a de cette façon la valeur en chlore de l'action oxydante du composé, et on sait que l'oxygène y joue un rôle équivalent à celui du chlore.

Maintenant on sursature 100 nouveaux C. C. avec l'acide azotique, et on y dose le chlore avec la solution décime d'argent. On obtient ainsi la teneur réelle en chlore d'après la quantité de l'argent employé pour la précipitation; on peut aussi laver et peser le chlorure d'argent d'après la méthode connue.

On trouve que la teneur en chlore déterminée avec l'argent est la moitié de celle trouvée par l'opération chlorométrique avec l'acide arsénieux.

On pourrait de même trouver la composition des autres composés oxygénés du chlore, il suffit que ces composés soient purs et ne soient pas mélangés avec du chlore. Pour avoir l'acide chloreux Cl^2O^3 , on fera une bouillie claire avec 15 p. d'acide arsénieux et 20 p. de chlorate de potassium en poudre; on y ajoute un mélange de 20 p. d'eau et 60 p. d'acide azotique de densité 1,33; on verse le tout dans un ballon de 300 à 400 C. C., qui devra être rempli jusqu'au col, et l'on y adapte un tube à dégagement. On chauffe au bain-marie, de façon à ne pas dépasser la température de 45 à 50°. Le dégagement du gaz commence à 25°. L'opération est terminée quand le contenu du ballon est décoloré. Il faut que l'acide azotique ne renferme ni acide chlorhydrique ni acide sulfurique, sans quoi il pourrait y avoir explosion. Avec la solution d'arsénite on a la valeur chlorométrique et avec l'azotate d'argent on aura le chlore réel.

Si l'on voulait enfin vérifier la composition de l'acide chlorique, on pourrait encore employer cette méthode. On décomposerait une portion du chlorate en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique, et on mesurerait en chlore par le procédé chlorométrique la quantité de chlore et d'oxygène. On calcinerait avec précaution un poids de chlorate égal au poids employé plus haut et on y doserait le chlore réel avec la solution d'argent; on verrait que la quantité de ce chlore réel n'est que la sixième partie de la quantité totale obtenue avec l'arsénite de sodium.

J'ai essayé encore une fois la méthode de *Gay-Lussac* avec la solution de sulfate d'indigo. Au lieu de dissoudre l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, j'ai pris la solution décime d'arsénite de potassium, et on neutralisait d'abord la solution d'indigo avec du carbonate de sodium. La disparition de la couleur bleue se fait trop lentement, et l'on peut très facilement ajouter trop de chlorure de chaux; souvent, quand la liqueur

n'a plus qu'une légère teinte bleue, celle-ci disparaît spontanément au bout de quelque temps. Il faut de plus préparer d'abord une solution limpide de chlorure de chaux, ce qui n'est pas facile à cause de la non-homogénéité du sel décolorant. En outre, un autre inconvénient, c'est qu'il faut mettre le chlorure dans la burette, et il absorbe bientôt l'acide carbonique de l'air. C'est pour ces raisons que je conseille d'abandonner la méthode de *Gay-Lussac*.

Brome.

1 C. C. arsénite de potassium décime = 0,007976 gr. brome.

Le brome libre se dose très facilement et très rigoureusement avec l'arsénite de potassium.

On mit dans une grande quantité d'eau distillée 25 C. C. d'eau saturée de brome. Dans le liquide fortement coloré en jaune, on fit couler avec une burette la liqueur d'arsenic jusqu'à ce que la coloration fût presque disparue. On ajouta de la solution d'amidon et de l'iodure de potassium, puis l'arsénite jusqu'à décoloration; il fallut en tout 65,2 C. C. d'arsénite. Pour ramener la couleur bleue, il suffisait de 0,2 C. C. d'iode décime.

En mettant 66 C. C. d'arsenic, il fallait 1 C. C. d'iode, avec 67,4 il en fallait 2,4 d'iode. Donc pour les 25 C. C. d'eau saturée de brome on employa 65 C. C. de solution d'arsénite. Cela donne $65 \times 0,007976 = 0,5184$ gr. de brome ou 2,07 p. 100.

Iode.

1 C. C. arsénite de potassium décime = 0,012654 gr. iode.

On dissout l'iode dans de l'iodure de potassium, on verse de l'arsénite décime presque à décoloration, on ajoute la solution d'amidon, qui donne une belle couleur bleue, que l'on fait disparaître par une nouvelle addition d'arsénite.

On fit l'essai avec 0,539 gr. d'iode pur dissous dans l'iodure de potassium. Il fallut 42,6 C. C. d'arsénite décime, ce qui correspond à $42,6 \times 0,012654 = 0,539$ gr. d'iode. En opérant lentement vers la fin de l'opération, on peut atteindre le point précis de décoloration sans avoir besoin de le dépasser et par conséquent faire l'analyse avec un seul liquide, sans avoir besoin de revenir au bleu avec la solution d'iode. Il se dégage pendant la réaction de l'acide carbonique provenant du bicarbonate de potassium.

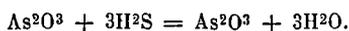
On peut aussi titrer l'iode solide sans le dissoudre préalablement dans l'iodure de potassium; mais c'est un peu plus long. Tant que la liqueur

est incolore, on peut la chauffer un peu sans inconvénient, et on n'ajoute de la solution arsenicale que si elle revient au bleu.

Acide sulfhydrique.

1 C. C. arsénite de potassium décime = 0,0025485 gr. H²S.

Un équiv. d'acide arsénieux et trois équiv. d'acide sulfhydrique se décomposent en un équiv. de sulfure d'arsenic et trois équiv. d'eau :



Cette réaction est si nette qu'on l'applique dans les analyses en poids. Le sulfure d'arsenic est l'équivalent de 3 équiv. d'acide sulfhydrique. On trouve la quantité du soufre et de l'arsenic contenus dans le sulfure d'arsenic en mesurant l'acide arsénieux non précipité. Voici comment on opère.

On prend dans un vase à précipité un volume connu d'arsénite de potassium décime, et l'on y introduit avec une pipette le volume voulu d'eau chargée d'acide sulfhydrique. Le plus souvent on ne remarque pas de changement de couleur, seulement une légère teinte jaunâtre avec une dissolution concentrée d'hydrogène sulfuré. On agite fortement, on chauffe un peu et on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour que la liqueur soit très légèrement acide, ce dont on s'assure avec du papier de tournesol. Il se forme aussitôt un précipité caillebotté de sulfure d'arsenic et le liquide devient incolore. On ne doit plus sentir l'odeur de l'acide sulfhydrique. On filtre, on ajoute au liquide un léger excès de carbonate d'ammonium et de la solution d'amidon, et on mesure l'excès d'acide arsénieux avec la solution d'iode. La différence entre le volume primitif d'arsénite employé et l'excès trouvé avec l'iode mesurera la quantité d'acide sulfhydrique.

On a essayé de supprimer la filtration, mais les résultats furent erronés ; le sulfure d'arsenic se dissout peu à peu dans la liqueur qui doit être alcaline pour qu'on puisse procéder au titrage.

Ce procédé, que je n'avais d'abord employé que pour contrôler la méthode ordinaire, m'a offert plus de garanties et d'avantages. D'abord le mélange des liqueurs avec la solution d'acide sulfhydrique se fait de telle sorte qu'on n'a à craindre ni oxydation ni perte par volatilisation. La solution alcaline d'arsenic absorbe presque instantanément le gaz sulfuré et le décompose. Quand on a précipité le sulfure d'arsenic avec l'acide chlorhydrique, le sulfure d'arsenic et la liqueur surnageante ne peuvent pas s'altérer ; on peut donc prendre son temps pour achever l'opération. Le dosage de l'acide arsénieux non précipité se fait avec toute la rigueur pos-

sible, puisqu'on le dose en quelque sorte par lui-même et avec la réaction finale si nette de l'iodure d'amidon.

Disons seulement un mot du calcul des résultats.

Quand l'acide arsénieux ($\text{As}^2\text{O}^3 = 99,84$) s'oxyde, comme cela arrive dans toutes les analyses de ce chapitre, il prend 2 équiv. d'oxygène, puisqu'il se change en acide arsénique As^2O^5 . Il faut donc dissoudre, non pas le dixième du poids équivalent, mais la moitié du dixième ou 4,942 gr. d'acide arsénieux dans un litre. Si au contraire l'acide arsénieux est décomposé par l'hydrogène sulfuré, il donne 3 équiv. d'oxygène; il agit par conséquent 1 fois 1/2 aussi énergiquement que dans le premier cas; il résulte de là que l'on doit multiplier par 1,5 le poids équiv. de l'hydrogène sulfuré. $1,5 \times 0,001699 = 0,0025485$.

Les nombres fournis avec le sulfure d'arsenic ne sont pas tout à fait d'accord avec ceux que donne le dosage direct de l'acide sulfhydrique par la solution d'iode, comme l'a indiqué *Dupasquier*. En général, par ce dernier moyen on a des résultats un peu plus élevés, probablement à cause de l'action du soufre très divisé sur l'iode.

Cette méthode par le sulfure d'arsenic repose en quelque sorte sur une analyse par pesée, car on a pris un poids bien exact d'acide arsénieux pour faire la liqueur normale. On pourrait doser l'acide sulfhydrique par plusieurs autres procédés analogues, par exemple : on traiterait l'acide sulfhydrique par la solution décime d'argent et dans le liquide filtré on doserait l'argent non précipité avec la solution de chlorure de sodium; ou bien on prendrait du bichlorure de cuivre et on mesurerait le cuivre restant dissous par une des nombreuses méthodes de dosage de ce métal, par exemple avec l'iodure de potassium; on ferait absorber H^2S dans une solution alcaline d'oxyde de plomb, et on précipiterait le plomb dans la liqueur filtrée avec l'acide chromique ou l'acide oxalique. Mais tous ces moyens n'offrent pas d'avantages sur l'emploi de l'acide arsénieux.

Le procédé est surtout bon pour l'hydrogène sulfuré gazeux, que la solution alcaline d'acide arsénieux absorbe complètement. On pourrait au reste aussi bien absorber le gaz avec une solution étendue de potasse ou de soude caustique et ajouter ensuite la solution arsenicale.

Pour doser, d'après cette méthode, l'acide sulfhydrique dans le gaz d'éclairage, on a employé l'appareil représenté par la figure 119 et le procédé que nous allons décrire.

On dévisse le brûleur et on fixe à sa place à l'aide d'un bouchon un tube de verre recourbé qui, au moyen d'un tube en caoutchouc, conduit le gaz dans les vases à absorption. Ce sont deux petits ballons à fond plat *b* et *b'*, à demi remplis d'une dissolution étendue de soude caustique très pure. Il faut que ce liquide saturé avec de l'acide chlorhydrique soit essayé avec l'amidon et la solution d'iode : il doit rester coloré

en bleu, ce qui indique qu'il ne renferme pas de substances qui gêneraient l'analyse, telles que sulfure, hyposulfite ou sulfite de sodium. La première goutte d'iode doit donc produire la coloration bleue permanente. Le ballon *b'* communique avec un flacon de Woullf C ou tout autre aspirateur, dont l'eau, en s'écoulant dans le ballon *d*, détermine l'aspiration

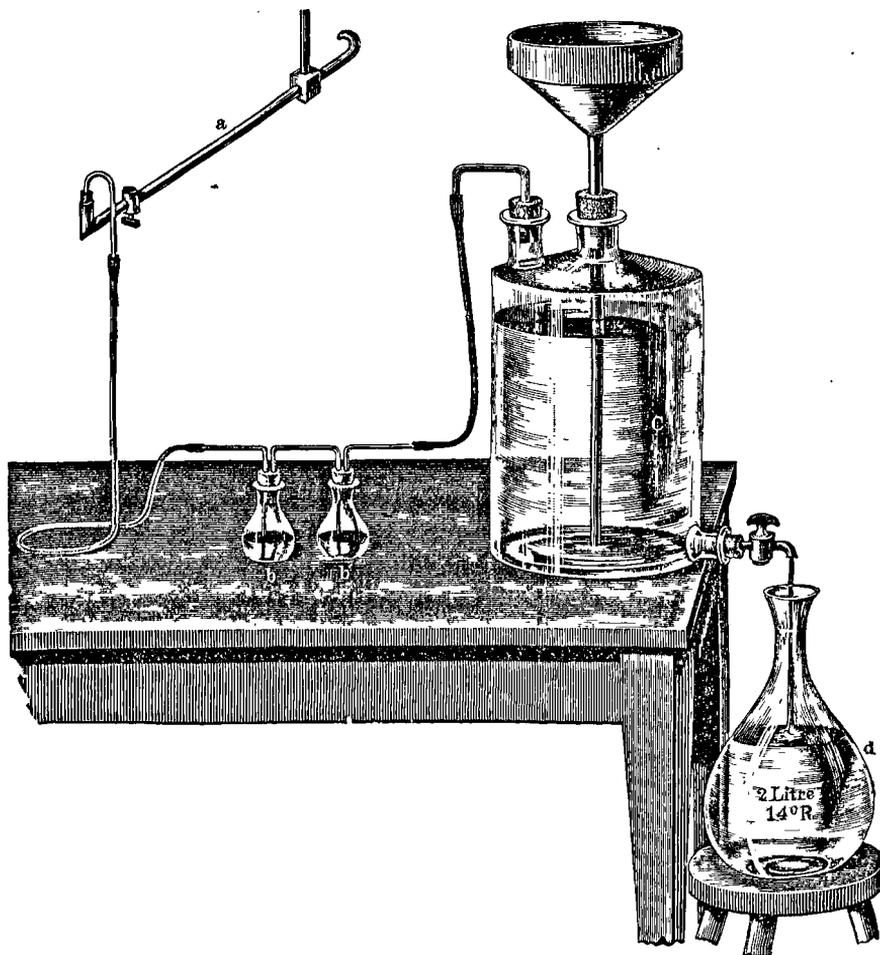


Fig. 119. — Dosage de l'acide sulfhydrique dans le gaz d'éclairage.

du gaz, en même temps que le volume de l'eau sortie donne le volume de gaz qui a passé dans la solution alcaline. On peut dans certains cas noter la température et la pression et en tenir compte. Après avoir rempli les tubes en caoutchouc avec le gaz, on les unit à l'aspirateur, on ouvre le robinet de ce dernier et on laisse circuler le gaz. On a soin de s'assurer préalablement si tous les joints ferment bien hermétiquement. Le gaz traverse en petites bulles les deux ballons *b* et *b'*, où il abandonne complè-

tement son hydrogène sulfuré, qui peut même être absorbé entièrement dans le premier. Lorsque je me suis servi de trois ballons, le second et le troisième étaient complètement exempts d'hydrogène sulfuré, même avec un courant très intense; le second ballon joue donc le rôle de vase de sûreté, de façon à empêcher toute déperdition de gaz. On laisse couler l'eau goutte par goutte. Quand on a fait passer 3 ou 4 litres d'eau, on arrête l'opération et on procède au titrage.

On ouvre d'abord le ballon *b'*, on y introduit 5 C. C. d'arsénite de potassium décime et l'on sursature légèrement avec de l'acide chlorhydrique. Si le liquide reste limpide et ne se colore pas, c'est qu'il n'y a pas de gaz sulfhydrique. On ouvre le premier ballon *b*, on y verse 10 C. C. d'arsénite, puis un léger excès d'acide chlorhydrique, qui produit généralement un trouble ou un précipité de sulfure d'arsenic. Si avec le ballon *b'* on avait eu un trouble, on réunirait les deux liqueurs. On filtre, on ajoute du carbonate d'ammonium jusqu'à réaction alcaline, puis de la solution d'amidon, et on titre le reste de l'acide arsénieux avec la liqueur d'iode.

La différence entre la quantité totale de solution arsenicale employée et celle trouvée par titrage donne la mesure de l'hydrogène sulfuré en centimètres cubes d'arsénite de potassium décime, et cette différence multipliée par 0,0025485 donne en grammes la quantité de l'hydrogène sulfuré. Si l'on veut convertir le poids de ce dernier en volume, il suffit de savoir que 1000 C. C. de gaz hydrogène sulfuré à 0° et 760^{mm} de pression = 1,52503 gr. ou 1 C. C. = 0,00152503 gr.

Ammoniaque.

(Par l'hypochlorite de sodium bromé.)

Cette méthode, proposée par *Krocker et Dietrich*¹, consiste à décomposer complètement le sel ammoniacal par une solution d'hypochlorite de sodium mélangée de brome; le reste de l'agent oxydant est ensuite mesuré au moyen de l'arsénite de sodium.

Pour préparer le liquide bromé, on dissout 1 p. de carbonate de sodium cristallisé dans 15 parties d'eau et on y fait passer un courant de chlore à saturation. On ajoute alors une dissolution de soude caustique à 25 pour 100, jusqu'à ce que le liquide frotté entre les doigts les rende onctueux. On additionne de brome de façon à donner à la liqueur une couleur jaune citron. On a de cette façon un mélange d'hypobromite et d'hypochlorite de sodium avec un peu de brome libre². Cette lessive bromée se

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 64.

² A la place de cette dissolution, on peut aussi employer une solution d'hypobromite

décomposant plus facilement que la lessive chlorée, on n'ajoutera le brome qu'au moment de s'en servir. On fait usage de la solution décime ordinaire d'arsénite de potassium.

On prend d'abord le titre de la liqueur bromée. On en puise 10 C. C. avec une pipette et l'on y verse la solution décime d'arsénite jusqu'à ce qu'une goutte du liquide mélangé prise avec une baguette en verre ne fasse plus de tache bleue sur le papier ioduré. Ce titre fait connaître à combien de solution décime d'arsénite de sodium correspond la quantité employée de liqueur bromée. Comme l'ammoniaque cède 3 équiv. d'hydrogène, 3 C. C. d'arsénite de sodium = 1/10000 d'équiv. d'azote ou d'ammoniaque et par suite chaque centimètre cube de la solution d'arsénite de sodium

$$= \frac{0,001401}{3} = 0,000467 \text{ gr. d'azote.}$$

et

$$= \frac{0,001701}{3} = 0,000567 \text{ gr. d'ammoniaque.}$$

Les analyses de contrôle citées à l'appui donnent, à la vérité, des nombres très satisfaisants, mais la méthode n'offre pas toutes les garanties désirables.

L'addition du brome n'est pas nécessaire; elle n'augmente pas l'affinité pour l'hydrogène, elle l'affaiblit plutôt. En prenant de l'hypochlorite de sodium basique, j'ai trouvé des nombres qui n'étaient ni constants ni en rapport avec le système de calcul d'analyse suivi jusqu'à présent. Il faut donc ajouter nécessairement de la potasse caustique pour mettre l'ammoniaque en liberté, parce que le sel ammoniac n'est que fort peu décomposé par le chlorure de soude. Mais les alcalis caustiques empêchent la réaction de l'amidon sur le papier ioduré; il faut donc d'abord saturer avec de l'acide carbonique, ce qui est fort ennuyeux. Quand on fait des essais pour contrôler une méthode, on sait d'avance ce que l'on doit obtenir et on prend ordinairement les quantités de façon à n'avoir que de très faibles excès. Mais dans une analyse on ne sait rien d'avance, on ignore ce qu'il faut mettre de potasse caustique et si l'on en a mis assez. On ne peut pas voir dans le liquide s'il y a encore de l'ammoniaque non décomposée.

Dans le procédé proposé par *Wagner*, on mesure simplement la quantité d'azote formé à l'aide d'un appareil particulier ou azotomètre.

de sodium pur. La réaction est la même : $3\text{NaBrO} + 2\text{AzH}^3 = 3\text{NaBr} + 2\text{Az} + 3\text{H}^2\text{O}$. Pour préparer cette liqueur, on dissout environ 100 gr. d'hydrate de sodium dans 1 litre 1/4 d'eau et on mélange peu à peu en agitant la solution refroidie avec 25 C. C. de brome.

Acide azotique.

(Par sa transformation en ammoniacque, dosée suivant l'article précédent.)

Comme on peut de différentes manières transformer l'acide azotique en ammoniacque, on voit qu'on pourrait le doser d'après la méthode précédente. L'emploi d'un élément galvanique zinc-fer dans une liqueur alcaline demande beaucoup de temps. C'est pourquoi on doit préférer la transformation en acide libre, qui a du reste été employée primitivement. Il est aussi très convenable d'ajouter des fragments de platine, de façon à développer un courant galvanique et à hâter la décomposition; ou bien si l'on a une grande capsule de platine, on peut y effectuer l'opération tout entière. Il faut avoir soin que le dégagement d'hydrogène ne se ralentisse pas. En quelques heures la décomposition est complète. On rend la liqueur alcaline avec du carbonate de sodium et on dose l'ammoniacque comme il est dit dans l'article précédent avec l'hypochlorite de sodium bromé. L'avantage que semble avoir ce procédé, c'est qu'on n'a pas à distiller, mais on y rencontre les inconvénients du dosage de l'ammoniacque.

Peroxyde de manganèse.

1 C. C. arsénite de potassium décime = 0,004336 gr. MnO_2 .

On pèse 0,4336 gr. de peroxyde de manganèse en poudre fine, que l'on met dans un petit appareil à distillation (comme celui qui est représenté par la figure 105) avec quelques morceaux de magnésite ou de spath calcaire et d'acide chlorhydrique pur. On remplit à moitié le tube à absorption avec une dissolution de bicarbonate de sodium saturée. On conduit la distillation comme à l'ordinaire (voy. p. 267). Le dégagement d'acide carbonique que fournit la magnésite a un double avantage : il chasse tout le chlore et il empêche l'absorption. On pourra titrer la liqueur du récipient qui renferme l'hypochlorite de sodium soit, suivant *Penot*, avec l'arsénite de potassium et en essayant à la touche avec le papier ioduré, soit en mettant un excès d'arsénite et revenant avec la solution d'iode. Le dernier moyen est sans aucun doute le plus commode et le plus sûr. On fait 300 C. C. avec la liqueur, on en prend 100 avec une pipette, on y verse un nombre entier de C. C. d'arsénite de sodium jusqu'à ce que le papier d'iodure de potassium ne soit pas coloré, puis on ajoute le carbonate d'ammonium, l'amidon et on titre au bleu pâle avec la solution d'iode.

On calcule la quantité de liqueur arsenicale pour le volume total du liquide et on a la richesse pour cent en bioxyde pur.

Pour absorber le chlore gazeux, on peut prendre trois liquides : la

solution d'iodure de potassium, le bicarbonate de sodium ou la solution normale d'arsénite de potassium. Je préfère le bicarbonate de sodium ; l'absorption est tellement complète que l'on ne sent jamais la moindre odeur de chlore, et que, si l'on met deux flacons à la suite l'un de l'autre, il n'y a jamais de chlore dans le second. L'arsénite de potassium absorbe aussi fort bien, mais on ne peut l'employer qu'après l'avoir mesuré, et on ne voit pas d'avance ce qu'il en faudra prendre ; on peut donc s'exposer à en prendre beaucoup plus qu'il faut. L'iodure de potassium est sans doute fort bon, mais l'iode éliminé est très volatil et il peut s'en perdre bien plus facilement que de l'acide hypochloreux combiné à la potasse.

On traita 0,435 gr. de manganèse et on recueillit le chlore dans du bicarbonate de sodium. Le liquide chloré fut étendu à 300 C. C. ; on titra 100 C. C. par le procédé de *Penot* à l'aide du papier à l'iodure de potassium. Il fallut 25,6 C. C. d'arsénite décime. On prit 100 nouveaux C. C. qu'on additionna de 28 C. C. d'arsénite décime, et il fallut 2,41 C. C. de solution d'iode décime pour titrer au bleu ; 25,89 C. C. d'arsénite décime avaient donc été employés. Enfin les 100 derniers C. C. restant avec 29 C. C. d'arsénite décime exigèrent 13,6 C. C. d'une solution très étendue d'iode (coefficient 0,2463), qui représentent 3,349 d'iode décime ; cela fait $29 - 3,349 = 25,651$ C. C. d'arsénite décime. Si nous ajoutons ces trois résultats, nous obtenons 77,141 p. 100 de bioxyde de manganèse. Dans la pratique on ne fait naturellement qu'un titrage.

Peroxydes.

Les peroxydes de cobalt, de nickel, de plomb et en général tous les corps qui, distillés avec de l'acide chlorhydrique, dégagent du chlore, peuvent très bien être titrés avec l'arsénite de potassium. On absorbe le chlore dans le carbonate de sodium, on mélange avec l'arsénite de potassium, jusqu'à ce que le papier à l'iodure de potassium ne donne plus de réaction, puis on ajoute de la solution d'amidon et du carbonate d'ammonium, et l'on mesure avec une solution très étendue d'iode correspondant à la solution d'arsenic. On emploie l'appareil qui a été décrit précédemment (p. 267). Le titre constant de la solution arsenicale est une garantie pour l'exactitude des résultats, et la grande dilution de la solution d'iode donne la précision à l'analyse.

Acide chromique.

Les facteurs sont les mêmes que ceux indiqués p. 319.

Tous les chromates distillés avec un excès d'acide chlorhydrique dégagent du chlore en quantité correspondante à la moitié de la teneur en

oxygène, comme cela a déjà été développé précédemment (p. 319). On effectue la distillation dans l'appareil représenté par la figure 105 (p. 267) ou avec aspiration dans celui de la figure 110 (p. 276), et l'on mesure le chlore distillé avec l'arsénite décime de potassium.

On a distillé 0,4 gr. de bichromate de potassium avec de l'acide chlorhydrique et recueilli le chlore dans du carbonate de sodium. On a ajouté 83,4 C. C. d'arsénite de potassium décime pour qu'il ne se produisit plus de tache bleue sur le papier ioduré; après addition de solution d'amidon on a titré au bleu clair avec la solution d'iode décime, dont on employa 2,1 C. C. Le chlore correspond par conséquent à $83,4 - 2,1 = 81,3$ C. C. d'arsénite de potassium décime. D'après le n° 97 du tableau (p. 319), 1 C. C. = 0,0049113 gr. de bichromate de potassium, par conséquent les 81,3 C. C. trouvés représentent 0,3992 gr. de bichromate, au lieu de 0,4 gr.

CHAPITRE VII

ANALYSES PAR PRÉCIPITATION

Généralités.

Dans les analyses par précipitation, la liqueur titrée et la substance à doser forment par double décomposition un composé insoluble. L'opération est terminée quand une nouvelle addition du liquide titré ne produit plus de précipité. On peut le reconnaître soit en cherchant à éclaircir la liqueur par agitation et en laissant tomber une goutte de liqueur d'épreuve dans le liquide clair, comme cela arrive dans le dosage des chlorures avec l'azotate d'argent et réciproquement; soit en essayant à l'aide d'un réactif particulier le moment où la liqueur titrée sera en excès, comme dans la précipitation de l'acide phosphorique par l'acétate d'uranium (réactif : prussiate jaune), dans la précipitation du zinc par le sulfure de sodium (réactif : nitroprussiate de sodium ou solution alcaline de plomb).

Toutes les analyses de cette sorte ont le grave inconvénient de se faire dans des liquides troubles. Parfois les précipités (comme le chlorure et le cyanure d'argent) se rassemblent facilement par l'agitation, le liquide s'éclaircit promptement et complètement, et dans ce cas on peut terminer l'opération directement. Mais quand les précipités sont pulvérulents, se déposent lentement, sont cristallins et transparents, il est impossible d'appliquer la méthode volumétrique; c'est pourquoi on est forcé d'abandonner dans cette voie les précipitations si rigoureuses de l'acide sulfurique par les sels de baryum et réciproquement, du calcium par l'acide oxalique, etc.

Il y a encore un autre moyen de reconnaître la fin de l'opération : c'est d'ajouter au liquide à précipiter une substance formant avec le réactif précipitant un composé insoluble coloré, mais qui ne se produit que lorsque tout le corps à doser a été déjà précipité. Ainsi en ajoutant à un chlorure du chromate de potassium, la solution titrée d'argent précipitera d'abord tout le chlore, et quand il n'y aura plus de ce dernier en dissolution, une nouvelle goutte d'azotate d'argent produira du chromate d'argent rouge.

Si l'on précipite l'acide sulfurique avec un sel de plomb, la couleur jaune de l'iodure de plomb ne se manifestera que lorsque tout l'acide sulfurique sera précipité, si l'on a ajouté préalablement un peu d'iodure de potassium au sulfate. La substance que l'on ajoute dans ces cas porte aussi le nom d'*indicateur*.

En somme, nos procédés d'analyses volumétriques par précipitation sont extrêmement restreints.

Il y a encore une autre manière d'opérer lorsque le précipité qui se forme se combine dans des proportions déterminées avec la substance à décomposer en donnant naissance à un composé soluble. Dans ce cas, on n'ajoute le précipitant que jusqu'au moment où dans la liqueur, jusque-là limpide, il commence à se faire un léger trouble permanent, mais non jusqu'à ce que la précipitation soit complète. C'est ce que *Liebig* a appliqué au dosage du cyanogène par l'argent. Le cyanure d'argent formé est soluble dans le cyanure de potassium, jusqu'à ce que la combinaison double de cyanure d'argent et de potassium soit complètement formée. Si l'on ajoute plus d'argent, il se produit un précipité de cyanure d'argent qui ne se dissout plus. Si le chlorure d'argent était également soluble dans le chlorure de sodium, on pourrait baser sur le même principe le dosage du chlore. Mais, comme il n'en est pas ainsi, la précipitation doit ici avoir lieu complètement.

Cyanogène.

(Acide cyanhydrique, cyanures métalliques.)

a. PAR LA SOLUTION D'ARGENT, D'APRÈS LIEBIG.

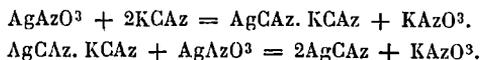
Liqueur normale : solution décime d'argent = $\frac{1}{10}$ équiv. = 10,766 gr. d'argent métallique pur ou 16,955 gr. d'azotate d'argent pur fondu, dans un litre.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT CORRESPOND A |
|---|----------|----------------------|--|---|
| 109. 2 équiv. cyanogène. | CAz | 51,96 | 0,5196 gr. | 0,005196 gr. |
| 110. 2 équiv. acide cyanhydrique..... | CAzH | 53,96 | 0,5396 | 0,005396 |
| 111. 2 équiv. cyanure de potassium..... | CAzK | 130,02 | 1,3002 | 0,013002 |

La méthode est basée sur la réaction mentionnée précédemment.

Si l'on ajoute jusqu'à forte réaction alcaline de la potasse ou de la soude caustique dans une dissolution d'acide cyanhydrique, puis qu'on y verse ensuite avec précaution une solution étendue d'azotate d'argent, il se forme un précipité qui pendant un certain temps disparaît par l'agitation, et bientôt une nouvelle addition de nitrate d'argent produit un trouble permanent. Si l'on a ajouté auparavant quelques gouttes d'une solution de chlorure de sodium, il se forme aussi à la limite de la précipitation un trouble, mais qui est alors produit par du chlorure d'argent.

La liqueur prussique additionnée de potasse renferme du cyanure de potassium dans lequel le cyanure ou le chlorure d'argent sont solubles, jusqu'au moment où se trouve produite la combinaison double de cyanure d'argent et de potassium qu'un excès d'alcali ne décompose pas :



Si donc on connaît la teneur en argent de la dissolution d'azotate, et si l'on mesure le volume de cette solution nécessaire pour produire un léger trouble permanent, on pourra en conclure la quantité de cyanogène ou d'acide cyanhydrique, puisque 1 équiv. d'argent employé correspond juste à 2 équiv. de cyanogène ou d'acide cyanhydrique.

Notre dissolution d'argent renferme comme toujours 1/10 d'équiv. d'argent par litre; elle sert aussi pour le dosage du chlore. Chaque C. C. renferme $\frac{1}{10000}$ d'équiv. d'argent et représente alors $\frac{2}{10000}$ d'équiv. de cyanogène ou d'acide cyanhydrique.

Liebig a démontré la rigueur de la méthode en comparant ses résultats avec la pesée directe du cyanure d'argent, en précipitant complètement la liqueur prussique avec du nitrate d'argent. Avec une dissolution d'acide cyanhydrique, qui par le poids du cyanure d'argent donnait 0,067 pour 100 d'acide cyanhydrique, on trouva 0,068 gr. et 0,067 p. 100 par le procédé volumétrique. Une autre fois on trouva par pesée du cyanure d'argent, en employant une solution d'acide prussique encore plus étendue, 0,0466 p. 100 d'acide cyanhydrique, et par la méthode volumétrique jusqu'à trouble commençant, 0,0476 p. 100; et ensuite par précipitation complète et titrage de la solution d'argent, 0,0469 p. 100. Ces nombres montrent que le procédé est aussi sûr que les meilleures méthodes employées pour ce dosage et qu'il les dépasse de beaucoup par sa facilité et sa rapidité d'exécution.

Il est évident que, si l'on n'ajoute pas l'alcali caustique et si l'on précipite complètement l'acide cyanhydrique, il faudra deux fois plus de dissolution d'argent qu'en opérant avec la potasse jusqu'à production du trouble permanent. C'est ce que l'expérience a confirmé. Le cyanure

d'argent se rassemblant facilement en flocons par l'agitation, comme le chlorure d'argent, on peut, après addition de nitrate d'argent, secouer fortement le flacon dans lequel on fait la précipitation; bientôt le liquide surnageant devient tout à fait limpide et clair, et l'on peut y voir facilement l'effet produit par l'addition d'une nouvelle quantité d'argent. Le procédé ressemble alors tout à fait à la méthode de précipitation des chlorures métalliques par la solution d'argent.

Dans les essais de *Liebig*, il fallait 27 C. C. de solution d'argent avec la solution alcaline, et 53,5 C. C. dans la liqueur non alcaline; dans une autre expérience, 17,3 C. C. et 34,4 C. C. En opérant par précipitation incomplète, on dépense d'abord moitié moins de liqueur d'argent, et en outre il est plus facile de saisir le moment où un précipité permanent se produit dans une liqueur limpide, que de savoir quand il ne se forme plus de précipité dans une liqueur trouble. Dans le dernier cas, la cessation de la formation d'un précipité est l'indice de la fin de l'opération, et dans le premier c'est le commencement de la formation du précipité.



Fig. 120.

Pour essayer la méthode, on étendit de beaucoup d'eau de l'acide cyanhydrique récemment préparé. On le puisait avec une pipette, munie d'un tube à sel de Glauber mélangé de chaux pour éviter les accidents (fig. 120). En ouvrant la pince, on fait monter par aspiration le liquide au-dessus du trait, puis on le laisse descendre jusqu'au zéro de la graduation et on fait écouler le contenu de la pipette dans un vase convenable. On peut prendre, si l'on veut, une pipette graduée en C. C.

Pour que 1 C. C. de la solution décime d'argent représente 1 p. 100 de substance, il faudrait peser 0,5396 gr. du produit à analyser. Comme la densité du liquide est sensiblement égale à celle de l'eau, on pourra prendre 0,54 C. C., et, comme l'acide est généralement faible, on opérera sur une quantité dix fois plus grande, soit 5,4 C. C.

Or, pour produire un léger trouble, il fallut 9,1 C. C. solution décime d'argent = 0,91 p. 100 acide prussique.

On recommença avec 10,8 C. C. d'acide prussique et on employa 18,2 C. C. de solution d'argent, ce qui correspond encore à 0,91 p. 100.

Maintenant on prit 10 C. C. du même acide prussique que l'on précipita complètement avec de l'azotate d'argent. Le précipité de cyanure d'argent, bien lavé sur un filtre, fut pesé avec un filtre identique au premier, après qu'on eut bien desséché les deux. Le cyanure d'argent pesait 0,454 gr.

133,64 de cyanure d'argent correspondant à 26,98 d'acide cyanhydrique,

donc 0,454 gr. représentent $\frac{0,454 \times 26,08}{133,61} = 0,0916$ gr. d'acide prussique dans 10 C. C.; ce qui fait 0,916 p. 100. Il y a accord parfait entre la méthode en poids et la méthode volumétrique, seulement celle-ci demande tout au plus cinq minutes pour conduire au résultat.

On peut doser de même l'acide prussique dans l'eau distillée d'amandes amères ou de laurier-cerise. Si l'eau n'était pas claire, on y ajouterait de l'alcool concentré jusqu'à ce que le trouble ait disparu. Nous avons vu que 5,4 C. C. étaient une quantité suffisante pour la solution d'acide cyanhydrique pure étendue; et, en prenant cette quantité, on divisera par 10 le nombre de C. C. de solution décime d'argent.

Mais, comme les eaux distillées sont plus faibles, on en prendra 100 fois plus, soit 0,54 gr. ou 54 C. C., et on divisera par 100 le volume de solution d'argent pour avoir la quantité pour 100.

54 C. C. d'eau d'amandes amères avec de la potasse et de l'alcool exigèrent dans deux essais successifs : 9,8 et 9,85 C. C. de solution décime d'argent. Cela correspond à 0,098 et 0,0985 p. 100 d'acide cyanhydrique.

Comme cette eau est préparée avec une addition d'alcool, sa densité est généralement égale à 0,9856, et pour en avoir 54 gr. il aurait fallu en prendre $\frac{54}{0,9856}$ ou 54,8 C. C. Cela aurait porté la richesse à 0,099 p. 100 en poids. Avec ces préparations il n'est cependant pas aussi facile de reconnaître la fin de l'opération qu'avec l'acide cyanhydrique pur.

On peut aussi doser le cyanogène dans le cyanure de potassium; dans ce cas il n'y a pas besoin d'ajouter de la potasse caustique.

On pèse 5 gr. du sel et on dissout dans 500 C. C.; chaque C. C. contient alors 0,010 gr. du sel brut. Si avec une pipette on prend 10 C. C. de cette dissolution, ce volume renferme 0,100 gr. de cyanure.

On porte la solution limpide, filtrée, si c'est nécessaire, sous la burette, et on laisse couler la solution d'argent jusqu'à ce qu'il commence à se produire un trouble.

Si, par suite de la présence de sulfate de potassium dans la potasse employée pour la fabrication du cyanure, celui-ci contenait un peu de sulfure de potassium, le liquide se colorerait et se troublerait un peu. Dans ce cas, il faudrait avant l'essai ajouter à la totalité de la dissolution un peu de sulfate de zinc et filtrer.

D'après notre système, il faudrait dissoudre 1,3002 gr. de sel, si les centimètres cubes doivent indiquer directement la teneur centésimale en cyanure de potassium. Comme notre solution ne contient que 1/100 de sel, il faudrait mesurer 130,02 C. C., afin que les centimètres cubes employés indiquent aussi directement les quantités p. 100.

Si l'on avait mesuré 13 C. C., on aurait à multiplier par 10 les centimètres cubes, pour obtenir la teneur centésimale.

On prit 5 gr. d'un cyanure de potassium du commerce; on les fit dissoudre dans 500 C. C. et on en mesura successivement :

| | | | | |
|----|----------|---|-----------|---------------------------|
| 1° | 10 C. C. | = | 3,8 C. C. | solution décime d'argent. |
| 2° | 20 | = | 7,6 | — |
| 3° | 30 | = | 11,5 | — |
| 4° | 40 | = | 15,2 | — |
| 5° | 13 | = | 4,95 | — |
| 6° | 130 | = | 49,4 | — |

Les n°s concordants 1,2 et 4 donnent 49,48 p. 100. Le n° 5 donne 49,5 p. 100; le n° 6, 49,4 p. 100.

Le sel ne renfermait donc pas tout à fait la moitié de son poids de substance pure.

On ne peut pas appliquer directement la méthode aux cyanures solu-

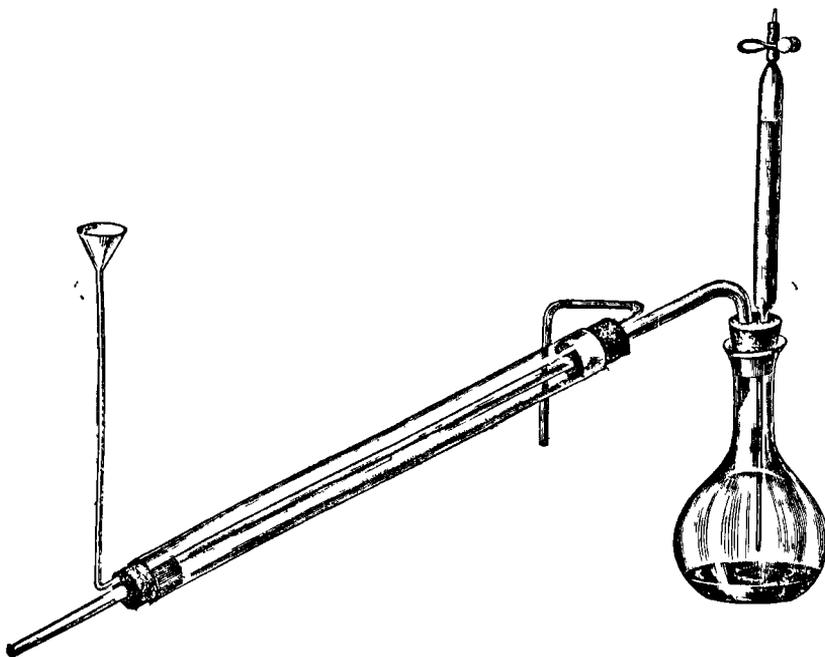


Fig. 121. — Distillation de l'acide cyanhydrique.

bles des métaux proprement dits, comme le cyanure de mercure, pas plus qu'aux cyanures doubles; il faut isoler l'acide cyanhydrique par une distillation préalable. Seulement, comme l'acide cyanhydrique en présence des acides libres se transforme facilement en acide formique, il faut éviter que pendant la distillation il y ait de l'acide en excès. On peut conduire facilement l'opération avec le petit appareil représenté par la figure 121 et indiqué par *C. Mohr*.

Le petit ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous. Par l'un

passé l'extrémité du tube distillatoire, dans l'autre on introduit le bout d'une pipette effilée en un long tube mince et fermée en haut par une pince et un bout de tube en caoutchouc. On remplit la pipette d'acide chlorhydrique pur; on met dans le ballon un peu d'eau et la substance pesée; on fait bouillir, puis on laisse tomber l'acide chlorhydrique goutte à goutte. Celui-ci est pris par la combinaison cyanogénée et l'acide cyanhydrique en excès, et, quand on arrive à la fin, il n'y a plus d'acide prussique. On a soin de bien refroidir et on plonge l'extrémité libre du tube à distillation dans une dissolution étendue de potasse caustique. A la fin de la distillation on retire le bout du tube de la lessive alcaline, on fait encore bouillir un peu de temps pour que la vapeur d'eau condensée lave bien le tube. On a donc tout le cyanogène transformé en cyanure de potassium, que l'on dose avec la solution d'argent.

D'après les expériences de *J. Volhard*, la solution normale décime d'argent est trop concentrée pour le titrage de l'acide cyanhydrique, parce qu'elle donne dans les solutions alcalines fortement étendues un précipité qui flotte pendant longtemps dans le liquide sous forme de flocons denses et se dissout très lentement surtout vers la fin du titrage, lorsque presque tout le cyanogène est transformé en sel double. C'est pour cela que *Volhard* recommande la solution centime d'argent, mais il préfère la peser au lieu de la mesurer. 2 gr. d'argent pur ou 3,149 gr. d'azotate d'argent sont dissous et la solution est portée au poids total de 1000 gr. 1 gr. de la solution correspond à 1 milligr. d'acide cyanhydrique. En employant 10 C. C. de l'acide à essayer, les grammes de solution d'argent employés indiquent la teneur en acide cyanhydrique dans 10 000 parties. On mesure l'acide prussique et on verse le liquide dans un ballon d'un demi-litre environ, contenant 30 à 40 gouttes de lessive de potasse ou de soude et environ 100 gr. d'eau. Après avoir fait la tare du ballon avec son contenu, on fait couler la solution d'argent jusqu'à apparition de la réaction finale et ensuite on détermine l'augmentation de poids.

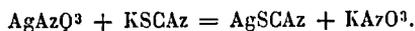
6. PAR LA SOLUTION D'ARGENT D'APRÈS J. VOLHARD ¹.

J. Volhard a, comme il sera dit ultérieurement, utilisé la réaction du sulfocyanure d'ammonium (ou du sulfocyanure de potassium) en présence des sels d'argent, de cuivre et de mercure pour le dosage de ces corps, et réciproquement il a appliqué cette méthode, en titrant le reste du sulfocyanure alcalin, au dosage des halogènes combinés à l'hydrogène ou aux métaux et de l'acide cyanhydrique.

Si, par exemple, on mélange une solution d'argent avec une dissolution

¹ *Liebig's Annalen*, XCC, 47.

de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium, tout l'argent est précipité sous forme de sulfocyanure blanc :



Si à une solution d'argent on ajoute un sel de peroxyde de fer, il se produit, dès que tout le sulfocyanure d'argent est précipité, par suite de l'action d'un excès de sulfocyanure alcalin sur le sel de peroxyde de fer, une coloration brun clair ou rouge pâle due à la formation de sulfocyanure de fer et qui ne disparaît pas. Si donc dans un liquide contenant de l'acide cyanhydrique on précipite ce dernier sous forme de cyanure d'argent avec un excès de solution d'argent, on peut, en titrant l'argent avec un sulfocyanure alcalin, calculer facilement la teneur en acide cyanhydrique.

Pour appliquer la méthode, on a besoin de deux solutions différentes : une solution décime de sulfocyanure alcalin (d'ammonium ou de potassium) et une solution décime d'argent.

1. *Solution d'argent.* On dissout 10,766 d'argent métallique pur ¹ dans l'acide azotique à 1,2 de densité, on fait bouillir la solution afin d'éliminer l'acide azoteux et l'on étend à 1 litre avec de l'eau.

2. *Solution de sulfocyanure d'ammonium.* Comme les sulfocyanures d'ammonium et de potassium sont hygroscopiques et ne peuvent pas être desséchés sans décomposition, il n'est pas possible de préparer immédiatement la solution normale; on est obligé de fixer son titre empiriquement. Suivant le degré d'humidité du sel, on dissout 7,5 à 8 gr. de sulfocyanure d'ammonium dans 1 litre d'eau et l'on établit le titre de la solution, de façon que les deux liqueurs normales soient de même valeur à volumes égaux, c'est-à-dire de façon qu'en présence de sulfate de peroxyde de fer et d'ammonium et en mélangeant les deux liquides on obtienne une coloration brunâtre claire.

Le titre de la solution de sulfocyanure d'ammonium est très stable.

3. *Solution de sulfate de peroxyde de fer et d'ammonium.* On emploie une solution de ce sel saturée à la température ordinaire et on ajoute toujours des quantités à peu près équivalentes à la liqueur à titrer, soit 5 C. C. environ pour 200 à 300 C. C.

La fixation du titre du sulfocyanure d'ammonium est très simple. On étend 10 à 20 C. C. de la solution normale d'argent avec environ 200 C. C. d'eau et on ajoute 5 C. C. de la solution de fer. Si celle-ci colore notablement le liquide, on ajoute un peu d'acide azotique pur, jusqu'à décoloration. Si maintenant on fait couler à l'aide d'une burette la solution de sulfocyanure

¹ Si l'on emploie l'azotate d'argent, on étend à 1 litre la solution d'une quantité correspondante du sel.

d'ammonium à titrer, il se forme immédiatement un précipité blanc de sulfocyanure d'argent. Si l'on effectue la précipitation sans agiter le liquide, on observe en même temps la coloration rouge de sang du sulfocyanure de fer, qui disparaît immédiatement par agitation. Lorsque la précipitation est près de sa fin, le précipité s'agglomère en flocons comme le chlorure d'argent, et, en ajoutant de nouveau du sulfocyanure d'ammonium, on peut reconnaître facilement la fin de la réaction à l'apparition d'une couleur brun clair. On doit toujours choisir comme indice de la réaction le passage au brun clair, parce que cette nuance est la plus sûre et que, pour la produire, il ne faut qu'une très petite quantité de sulfocyanure alcalin.

Pour doser l'acide cyanhydrique dans une liqueur, on fait couler celle-ci avec une pipette dans la solution normale d'argent qui doit être en excès (on détermine par un essai préalable la quantité nécessaire) et on dose le reste de l'argent avec le sulfocyanure d'ammonium. Comme ce dernier agit facilement sur le cyanure d'argent en donnant naissance à du sulfocyanure d'argent, on est obligé de filtrer d'abord le précipité de cyanure d'argent et d'effectuer le dosage de l'argent dans le liquide filtré. Par suite de cette circonstance, la méthode est, dans le *cas présent* (elle convient surtout, comme il sera dit plus loin, pour le dosage des *halogènes*, de l'*argent*, etc.), trop compliquée et par suite moins exacte que la méthode de *Liebig* décrite précédemment.

C. AVEC UNE SOLUTION DE CUIVRE.

Ce procédé, analogue au précédent, est dû à *C. Mohr*¹. Si dans une liqueur contenant de l'acide cyanhydrique et un excès d'ammoniaque on verse une dissolution d'un sel de bioxyde de cuivre, la couleur bleue de l'ammoniaure de cuivre disparaît, en même temps qu'il se forme du cyanure de cuivre incolore, CuCy^2 , et un peu d'urée. Chaque goutte de la liqueur cuprique forme une tache bleue qui disparaît par l'agitation, et, si l'on opère dans une capsule en porcelaine, on saisit avec la plus grande netteté le moment où la plus légère coloration bleue permanente se manifeste. Au commencement la couleur bleue disparaît instantanément, vers la fin c'est un peu moins rapide; on ne note donc le volume employé que quand la couleur a persisté quelques instants; elle disparaît ensuite de nouveau.

La formation de l'urée ou du cyanate d'ammonium suppose aussi naturellement la production d'acide cyanhydrique, absolument comme l'action du chlore sur la potasse, en formant du chlorate de potassium, donne aussi

¹ *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCIV, 198; XCV, 110.

naissance à du chlorure de potassium correspondant à de l'acide chlorhydrique. La formation de cet acide cyanhydrique doit évidemment avoir de l'influence sur le procédé de dosage en question. *Liebig* a en effet trouvé que pour une même quantité d'acide cyanhydrique la quantité de solution de cuivre employée ne reste pas la même; elle change avec la proportion d'ammoniaque ajoutée, et son degré de concentration. La méthode par le cuivre donne toujours un peu plus d'acide cyanhydrique que celle par le nitrate d'argent. Ainsi, pour 10 C. C. d'acide prussique étendu, il fallut :

| Solution d'argent. | Solution de cuivre. |
|------------------------|---------------------|
| 12 C. C. | 12,8 C. C. |
| 12 | 13 |
| 12,2 | 13,4 |
| <u>11,9</u> | <u>12,9</u> |
| Moyennes : 11,03 C. C. | 13,02 C. C. |

Avec certaines concentrations et dans les cas où le cyanogène et l'acide cyanhydrique se décomposent en acide formique et ammoniaque, *Liebig* avance qu'elle peut donner des résultats tout aussi exacts que la solution d'argent. Les analyses de combinaisons cyanogénées compliquées que *C. Mohr* ¹ a publiées ont donné des nombres parfaitement concordants.

La méthode par le cuivre a donc un désavantage sur celle par l'argent à cause des décompositions secondaires possibles, mais elle a un avantage : c'est qu'avec des liqueurs troubles, comme l'eau d'amandes amères, on saisit mieux la fin de l'opération. Dans tous les cas, les deux procédés ne sont pas tout à fait constants dans leur résultat final, car souvent la liqueur devenue bleue se décolore au bout de peu de temps, et fréquemment le précipité blanc qui semblait permanent disparaît aussi après qu'on a cru pouvoir prendre note des résultats de l'analyse.

Pour doser les cyanures alcalins, *J. B. Hannay* ² ajoute à la solution rendue alcaline avec de l'ammoniaque une solution normale de bichlorure de mercure, jusqu'à ce qu'il se produise une opalescence persistante. La présence des cyanures et des sulfo cyanures serait sans influence sur le dosage.

¹ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, VC, 110.

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XI, 807.

Chlore.

a. DOSAGE PAR L'ARGENT.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT CORRESPOND A |
|--|---------------------|----------------------|--|---|
| 112. Chlore..... | Cl | 35,37 | 0,3537 gr. | 0,003537 gr. |
| 113. Chlorure de potassium..... | KCl | 74,40 | 0,7440 | 0,00744 |
| 114. Chlorure de sodium. | NaCl | 58,37 | 0,5837 | 0,005837 |
| 115. Chlorure d'ammonium..... | AzH ⁴ Cl | 53,38 | 0,5338 | 0,005338 |
| Toute combinaison à 1 équiv. de chlore... | | | 1/100 équiv. | 1/10000 équiv. |

Le chlore à l'état de chlorure métallique soluble peut être complètement précipité par une solution titrée d'argent. Comme par la double décomposition il se forme du chlorure d'argent, il faut que le chlore soit combiné dans le composé à précipiter comme il l'est dans le chlorure d'argent; il faut qu'il soit uni à un corps dont les caractères chimiques diffèrent peu de ceux de l'argent. Ainsi, on ne pourra pas le précipiter dans le *chlorure de phosphore*, le *chlorure de carbone*. Dans l'*acide chlorique*, le chlore n'est que la base d'un oxacide et il ne peut non plus être précipité sous forme de chlorure d'argent. Ce dernier sel étant insoluble dans l'eau et dans les dissolutions de sels à oxacides, la précipitation de l'argent est complète. Mais il se dissout notablement dans les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium. Toutefois, cela ne doit pas importer ici, car à la fin de la précipitation tous les chlorures alcalins sont décomposés.

La solution d'argent qu'on emploie est la dissolution ordinaire normale décime, renfermant $\frac{1}{10}$ d'équiv. = 10,766 gr. d'argent pur dans un litre. Pour le but que nous nous proposons ici, elle doit être neutre. L'argent laminé et pesé exactement est dissous dans l'acide azotique pur, en couvrant le vase avec un verre de montre, posé la partie convexe en dessous, afin d'éviter les pertes par projection. Après dissolution complète, on lave le verre avec de l'eau distillée que l'on reçoit dans le liquide, sans faire bouillir on évapore lentement au bain de sable jusqu'à siccité, et l'on chauffe jusqu'à commencement de fusion. On dissout dans de l'eau dis-

tillée, on chasse avec les eaux de lavage dans le flacon d'un litre, on achève de remplir jusqu'au trait et on mélange intimement par agitation.

Comme contre-liqueur on dissout $\frac{1}{10}$ d'équiv. de sel marin pur et sec = 5,837 gr. dans un litre. Nous reviendrons sur la préparation de ces liqueurs d'épreuve à propos du dosage de l'argent.

Les poids équivalents de l'argent et du chlore ont été déterminés très exactement. On les a déterminés par précipitation, précisément d'après le même procédé que celui dans lequel on en fait usage. Aussi, quand les liqueurs sont bien préparées avec des substances pures, elles ont exactement la même valeur, c'est-à-dire qu'elles se décomposent à volumes égaux.

Deux burettes à pince très exactement graduées furent placées l'une à côté de l'autre et de chacune on fit écouler 30 C. C. dans un vase bien propre. Lorsque le liquide se fut éclairci après agitation et chauffage, on en versa deux portions dans deux verres à expériences. A l'une on ajouta une goutte de solution d'argent, à l'autre une goutte de solution de sel marin; au premier moment, on ne remarque aucun trouble appréciable dans les deux vases. En employant des matières pures, on obtient donc avec des poids exacts et des burettes exactement graduées des liquides parfaitement concordants et des réactions exactes. Le dosage du chlore avec l'argent conduit à des résultats tout à fait rigoureux, seulement c'est un peu long et en cela on perd un des avantages de la méthode volumétrique. Pour doser le chlore en le précipitant complètement avec l'argent, on opère de la manière suivante :

On dissout le chlorure pesé avec de l'eau distillée dans un flacon à l'émeri en ajoutant un peu d'acide azotique, et l'on fait couler la solution décime d'argent de la burette, en secouant de temps en temps le flacon. Tant que l'on voit à la surface du liquide se former nettement un précipité blanc, on continue à verser la liqueur d'épreuve. Mais il arrive un moment où cela n'est plus facile à reconnaître. Il faut alors laisser la liqueur s'éclaircir. On y aide en chauffant le liquide presque à l'ébullition, soit au bain de sable, soit au bain-marie. Le précipité se ramasse en flocons, qui, par l'agitation, rassemblent toutes les parties ténues flottant dans la liqueur; celle-ci devient translucide, opaline, bleuâtre, et l'on peut alors voir facilement la formation d'un nouveau précipité. Après refroidissement, on essaye de nouveau avec la solution d'argent, on imprime un léger mouvement giratoire au vase et on continue jusqu'à ce qu'on ne puisse de nouveau plus reconnaître s'il se forme un précipité. Il faut alors de nouveau laisser la liqueur s'éclaircir et maintenant plus que la première fois, parce que le nouveau trouble qui pourra se produire sera plus faible. Le dernier moment de l'opération est le plus difficile à saisir, parce qu'il n'est pas facile de ne plus rien observer dans la liqueur. Aussi

est-on assez incertain de savoir si l'on n'a pas mis quelques gouttes de trop. Je préfère toujours une analyse directe en poids.

6. PAR LA SOLUTION D'ARGENT AVEC LE CHROMATE NEUTRE DE POTASSIUM COMME INDICATEUR, D'APRÈS F. MOHR.

Si dans une dissolution d'un chlorure neutre on ajoute quelques gouttes d'une solution de chromate neutre de potassium et si l'on y verse de l'azotate d'argent neutre, il ne se formera pas de chromate d'argent, tant qu'il y aura une trace de chlore non précipité. Le chromate d'argent, qui se forme momentanément, est rouge de sang, il se voit très bien au milieu du liquide faiblement jaunâtre, et il disparaît immédiatement par l'agitation tant qu'il y a du chlorure non décomposé. De cette façon on ne peut guère se tromper que d'une goutte sur la quantité de liquide nécessaire à la précipitation. Lorsque l'opération est achevée, le précipité et le liquide ont une coloration franchement rougeâtre. Le phénomène serait encore plus net si le chromate de potassium était incolore, et c'est pour cela que j'ai essayé d'employer l'arséniate de sodium. Il est préférable au phosphate de sodium, parce que l'arséniate d'argent a une couleur rouge brun foncé; cependant le chromate de potassium convient mieux, parce que la couleur rouge sang du chromate d'argent est plus franche encore.

Pour comparer les résultats avec le chromate d'argent à ceux obtenus sans lui, on plaça deux burettes à côté l'une de l'autre : dans l'une, on versa la solution de sel marin; dans l'autre, celle d'argent. On prenait d'abord une quantité quelconque de chlorure de sodium, on titrait au rouge avec le nitrate d'argent, on notait les divisions des deux burettes et l'on versait une nouvelle quantité de chlorure de sodium dans le liquide déjà essayé. Voici les résultats :

| Sol. décime de chlorure de sodium. | Sol. décime d'argent. |
|------------------------------------|-----------------------|
| 4,2 C. C. | 4,3 C. C. |
| 6,7 — | 6,8 — |
| 11 — | 11,1 — |
| 12 — | 12,1 — |
| 17,75 — | 17,75 — |
| 18,2 — | 18,3 — |
| 25,85 — | 25,95 — |
| 26 — | 26,1 — |

On employait donc toujours $\frac{1}{10}$ C. C. de solution d'argent de plus, et c'est la quantité nécessaire, dans cette manière d'opérer, pour produire la réaction finale indicatrice. Si l'on fait tomber avec précaution de la solution de sel marin dans la liqueur pour ramener la teinte jaune serin, les deux burettes donnent les mêmes nombres. La méthode est donc rigoureuse et tout à fait directe.

En mettant du chromate neutre de potassium dans de l'azotate d'argent, il se forme du chromate d'argent, sel presque insoluble dans l'eau et de couleur rouge vif. Mais si l'on verse la solution d'un chlorure métallique sur le chromate d'argent, celui-ci se transforme immédiatement en chlorure d'argent et en un chromate soluble. Comme *le chromate d'argent est soluble dans les acides libres*, il ne peut pas se former dans des solutions acides, et c'est pour cela que l'azotate d'argent doit être bien neutre. La décomposition a lieu aussi dans une liqueur alcaline, renfermant un excès de carbonate de sodium, mais ce dernier sel ne doit pas non plus être en trop grand excès. Il se formerait dans ce cas du carbonate d'argent, qui, il est vrai, est aussi décomposé par le chlorure alcalin ; mais, comme il n'a pas une couleur particulière, il ne remplirait pas le but. Il faut donc que la liqueur à essayer soit, comme la solution d'argent, aussi neutre que possible. Quand cette condition de neutralité est remplie, on procède comme nous avons dit, car la neutralité persiste pendant la réaction. Si l'on a une substance alcaline, comme une potasse, une soude, il faut neutraliser la plus grande partie du carbonate alcalin par un acide qui ne gêne pas l'essai, par exemple par l'acide azotique ou l'acide acétique ; on pourra s'aider du papier de tournesol. Le liquide ne doit pas devenir acide pendant l'opération, sans quoi le chromate d'argent ne se produirait pas ou seulement en petite quantité. Le liquide doit avoir une teinte jaune pâle, et à la place où tombe la goutte de nitrate d'argent il doit se faire une tache rouge foncé. Une légère alcalinité est moins nuisible, parce que le chromate d'argent peut très bien être observé à côté du carbonate d'argent.

La quantité de chromate de potassium à ajouter n'est jamais tout à fait la même, et cependant les résultats sont concordants. Ordinairement on prendra 4 à 5 gouttes d'une dissolution de chromate neutre de potassium pur, saturée à froid. Quand il y a beaucoup de chlorure, il ne se produit pas au commencement de l'analyse de coloration rouge, mais à la fin elle devient d'autant plus sensible qu'elle se fait au sein d'une plus grande quantité de chlorure d'argent blanc. Si l'on a pris trop de chromate de potassium, le passage du jaune au rouge est moins net. L'essai est très net à la lumière artificielle, parce qu'alors la teinte jaune disparaît, et non pas la couleur rouge. Si l'on a versé trop de la solution d'argent et produit une forte coloration rouge, on peut corriger l'essai avec une solution décime de chlorure de sodium. On verse de celle-ci goutte à goutte avec une burette au 1/10 de C. C. jusqu'à disparition complète de la couleur rouge, et on retranche le volume de chlorure de sodium ajouté du volume de solution d'argent.

Voici quelques exemples qui donneront une idée de la rigueur de la méthode :

Avec 0,2 gr. de sel pur calciné on employa 34,4 C. C. de solution d'argent, puis 0,1 C. C. de solution de sel. Cela fait donc 34,3 C. C. solution d'argent = 0,2002 gr. de sel marin.

0,2 gr. de chlorure de potassium donnèrent dans deux essais successifs 26,8 et 26,8 C. C. de solution d'argent, ce qui fait $26,8 \times 0,0074 = 0,19939$ gr. chlorure de potassium.

Avec 0,2 gr. de sel ammoniac un premier essai donna 37,35 C. C., un second 37,25 C. C. de solution d'argent. Le premier résultat correspond à 0,1994 gr., le second à 0,1988 de sel ammoniac.

Ces expériences suffisent pour montrer que les chlorures alcalins peuvent être dosés avec une grande précision à l'aide de cette méthode.

Nous ne dosons que le chlore, et la nature du métal est déterminée par d'autres moyens. La même chose a lieu aussi dans le dosage du chlore par pesée du chlorure d'argent. La méthode s'applique fort bien pour doser le chlore dans des substances dont la composition n'est pas connue rigoureusement, telles que les potasses, le sel de Glauber brut, l'urine, les eaux de source, les eaux minérales, etc.

D'après les recherches de *H. Pellet*¹, la présence des arsénites, arsénites et phosphates, des composés du fluor n'exerce aucune influence nuisible; le chromate d'argent, indicateur de la réaction finale, se forme plus tôt que les combinaisons de ces acides avec l'argent.

On peut très bien décomposer le chlorure de baryum et le chlorure de plomb par le sulfate de potassium ou de sodium et terminer le dosage du chlore sans filtrer. Les sels de zinc et ceux de calcium ne nécessitent aucun traitement préalable, parce que, en dissolution étendue, ils ne forment pas de précipité avec l'acide chromique.

SOLUTION CONCENTRÉE DE CHLORURE DE SODIUM.

Cette dissolution est remarquable par la quantité constante de sel qu'elle renferme à des températures fort différentes; aussi peut-on la prendre pour faire la liqueur normale au lieu de peser le sel solide. Elle a surtout été employée par *Liebig* dans son étude sur le dosage de l'urée. Plusieurs chimistes en ont déterminé exactement la composition. Son poids spécifique, suivant *Karsten*, est 1,2046 et 1,205, suivant *Anthon*.

Comme moyenne de quatre analyses, d'accord du reste avec celles de *Fuchs* et de *Fehling*, *Liebig* donne dans 10 C. C. 3,184 gr. de chlorure de sodium.

On fait cette dissolution concentrée avec de l'eau distillée et des cubes bien transparents de sel gemme incolore. Ce sel ne donne pas la moindre trace de substances étrangères aux réactifs les plus sensibles et ne devient

¹ *Bull. Soc. chim. de Paris*, XXVIII, 68.

pas humide à l'air. On met l'eau et les cristaux dans un flacon, et on agite de temps en temps. Il faut plusieurs jours pour que la saturation soit complète, et on le reconnaît à ce qu'en inclinant le flacon on ne voit plus au fond se former de stries liquides provenant de couches inégalement denses qui se mélangent.

Ayant préparé une semblable dissolution qui resta quatre mois sur les cristaux, on en prit 5 C. C. avec une pipette et on les pesa bien exactement. On trouva 6,021 gr. Le poids spécifique est donc $\frac{6,021}{5} = 1,2042$, nombre d'accord avec ceux cités plus haut.

Ces 5 C. C. furent additionnés d'eau de façon à faire 500 C. C., et on dosa le chlore avec la solution d'argent et le chromate de potassium.

Pour 25 C. C. il fallut 13,6 C. C. de solution d'argent
 — 100 — 54,5 —

Cela correspond à 272 et 272,5 C. C. pour les 500 C. C. de la solution de sel. Prenons la moyenne, soit 272,25, et nous trouverons 1,58912 gr. de sel marin dans 5 C. C., soit 3,17824 gr. de chlorure de sodium dans 10 C. C. de la dissolution saturée. Ce procédé de dosage est bien plus simple, plus expéditif et plus certain que celui qui consiste à évaporer à siccité, calciner pour chasser l'eau et peser le résidu.

Pour faire maintenant une solution normale décime avec cette dissolution saturée de sel, rien de plus simple.

Puisque 5 C. C. de la solution saturée précipitent 272,25 C. C. de la solution normale décime d'argent, combien en faudrait-il pour 1000 C. C. ? Il en faudra $\frac{5}{272,25} \times 1000$ ou 18,37 C. C. On prendra donc exactement avec une pipette 18,37 C. C. de la dissolution saturée de sel gemme pur, on les versera dans un ballon jaugé d'un litre et on achèvera de remplir avec de l'eau jusqu'au trait. Ce moyen, essayé plusieurs fois, a donné d'excellents résultats, meilleurs même et plus concordants que par la pesée directe du sel gemme.

SUR LA SOLUBILITÉ DU CHROMATE D'ARGENT DANS L'EAU.

Comme la solubilité du chromate d'argent dans l'eau a de l'influence sur les analyses précédentes, il était utile de l'étudier d'une façon particulière. On fit dissoudre du chromate neutre de potassium pur dans de l'eau distillée, et on ajouta de l'azotate neutre d'argent, de façon cependant à ne pas précipiter tout le chromate, ce qu'on reconnut à la couleur jaune du liquide filtré. Celui-ci fut additionné de quelques gouttes de solution de chlorure de sodium, de façon à le rendre légèrement opalin, et on chauffa, ce qui ne produisit pas la formation de flocons de chlorure d'argent.

L'eau de lavage du précipité de chromate d'argent avait toujours une

légère teinte jaune. Quand le précipité fut bien égoutté, l'eau qui passait donnait avec la solution de chlorure de sodium un trouble un peu plus abondant que la première liqueur saline concentrée qui avait filtré la première. Une portion du précipité bien lavé fut mise avec de l'eau distillée, on agita fréquemment, on abandonna vingt-quatre heures. On prit 100 C. C. de la liqueur et on évapora dans un petit creuset en porcelaine; le résidu pesait 0,015 gr. Il en résulte que 1 partie de chromate d'argent se dissout dans 6666,6 C. C. ou grammes d'eau à 17°,5.

Une autre portion du chromate d'argent humide fut mise dans de l'eau distillée, chauffée et maintenue à l'ébullition pendant dix minutes. On jeta chaud sur le filtre et on chauffa de nouveau le liquide filtré, en rejetant sur le filtre jusqu'à ce que l'entonnoir et le filtre eussent la température du liquide bouillant. On prit alors 100 C. C. du liquide qui passait et on les refroidit en plongeant le vase dans l'eau froide. Il se fit un léger dépôt de chromate d'argent. Les 100 C. C. fournirent 0,027 gr. de chromate d'argent, soit 1 partie dans 3704 parties d'eau bouillante.

Il résulte de ces essais que, dans les dosages de chlore avec le chromate de potassium, il ne faut pas trop étendre d'eau, il faut concentrer par évaporation les liquides trop étendus (tels que eaux de fontaines, de fleuves), et enfin ne pas faire le titrage dans des liqueurs chaudes.

C. AVEC LES SOLUTIONS D'ARGENT ET DE SULFOCYANURE D'AMMONIUM
ET LE SULFATE DE PEROXYDE DE FER COMME INDICATEUR, D'APRÈS J. VOLHARD.

La méthode repose sur le même principe que le dosage du cyanogène (voy. p. 363). Elle offre sur la méthode de *Mohr* cet avantage particulier, que le dosage peut être effectué en solution acide. Relativement au mode d'exécution, je renvoie à la page 363. Comme en présence d'acide azotique le chlorure d'argent n'est transformé que lentement par l'acide sulfocyanhydrique en sulfocyanure d'argent, on n'a pas besoin de filtrer le chlorure d'argent et de doser l'excès d'argent dans le liquide filtré. Cependant, pour réduire au minimum l'action de l'acide sulfocyanhydrique sur le précipité d'argent, il est convenable d'ajouter immédiatement la solution du sulfocyanure et de mélanger rapidement en agitant le liquide. On titre jusqu'à apparition d'une couleur légèrement jaune brunâtre, qui, le liquide étant abandonné au repos, persiste pendant 10 minutes environ.

Les dosages suivants donneront une idée de l'exactitude de cette méthode élégante :

| Employé : | Trouvé : | Chlore calculé : |
|-----------------|---------------------------------|------------------------------|
| 0,3277 gr. NaCl | 0,3276 gr. NaCl correspondant à | 0,1988 gr. Cl = 60,57 p. 100 |
| 0,2733 gr. NaCl | 0,2732 gr. NaCl | — 0,1658 gr. Cl = 60,66 — |
| 0,3150 gr. NaCl | 0,3153 gr. NaCl | — 0,1913 gr. Cl = 60,73 — |
| 0,3579 gr. NaCl | 0,3574 gr. NaCl | — 0,2169 gr. Cl = 60,63 — |
| 0,3054 gr. NaCl | 0,3054 gr. NaCl | — 0,1853 gr. Cl = 60,68 — |

d. AVEC L'AZOTATE DE BIOXYDE DE MERCURE.

Ce procédé est dû à *Liebig* ¹, qui l'a surtout employé pour doser le chlorure de sodium dans les urines. Il repose sur ce fait que l'azotate de bioxyde de mercure forme un précipité blanc et dense dans les liqueurs contenant de l'urée en dissolution, tandis que le bichlorure de mercure ne précipite pas l'urée. Si l'on ajoute un chlorure alcalin à une dissolution d'azotate de bioxyde de mercure, il se fait une double décomposition, d'où résultent un azotate alcalin et du bichlorure de mercure :



En mélangeant deux dissolutions saturées, l'une d'azotate de bioxyde de mercure, l'autre de chlorure de sodium, tout se prend en une masse cristalline lamelleuse, formée de bichlorure de mercure. Si dans une dissolution d'urée on ajoute du chlorure de sodium, et si l'on y verse lentement par petites portions une dissolution étendue d'azotate de bioxyde de mercure, il se forme au point de contact des deux liquides un trouble blanc qui disparaît aussitôt par l'agitation, de sorte que la liqueur redevient aussi transparente qu'auparavant. Sans la présence du sel marin, le trouble persisterait. Ce point atteint, une seule goutte nouvelle d'azotate de mercure produit un trouble permanent. Il résulte donc de là que, si l'on connaît la quantité de mercure renfermée dans la dissolution d'azotate de bioxyde de mercure, on pourra du volume de cette dissolution nécessaire pour arriver à produire un trouble permanent conclure la quantité de chlore ou de chlorure, puisque 1 équiv. de mercure correspond juste à 2 équiv. de chlore. L'urée de l'urine sert ici d'indicateur. Mais, comme nous possédons maintenant pour le dosage du chlore dans l'urine des méthodes beaucoup meilleures et tout à fait sûres, la méthode de *Liebig*, autrefois très appréciée, a perdu tout intérêt. Il en sera question dans la deuxième partie de cet ouvrage (Applications), à propos de l'urine.

Bromc.

AVEC LES SOLUTIONS D'ARGENT ET DE SULFOCYANURE D'AMMONIUM
ET LE SULFATE DE PEROXYDE DE FER ET D'AMMONIUM COMME INDICATEUR, D'APRÈS J. VOLHARD ².

Le dosage est très simple, parce que l'acide sulfocyanhydrique, dans les conditions où est effectué le titrage, agit à peine sur le précipité de bromure d'argent. On mélange la solution du bromure métallique (environ 100 C. C.) avec 5 C. C. de solution de peroxyde de fer et d'ammonium et on ajoute quelques gouttes de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à colora-

¹ *Liebig's Annalen*, XXCV, 297. — ² *Ibid.*, XCC, 37.

tion rouge intense. Dans cette solution on verse en agitant de la solution normale décime d'argent jusqu'à décoloration complète, et on titre l'excès d'argent avec la solution normale décime de sulfocyanure d'ammonium (voy. p. 363). Si l'on retranche de la solution d'argent les centimètres cubes de sulfocyanure d'ammonium employés pour le dernier titrage et si l'on multiplie par 0,007976, on obtient la quantité de brome exprimée en grammes.

Relativement à la préparation des liqueurs normales, etc., je renvoie à Cyanogène (p. 363).

Voici quelques résultats d'analyses :

| Employé : | Trouvé : | | Calculé : |
|----------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|
| 0,3689 gr. KBr | 0,3662 gr. KBr | correspondant à 0,208 gr. Br = | 67,22 p. 100 |
| 0,5553 gr. — | 0,5550 gr. — | — | 0,3728 gr. Br = 67,37 — |
| 0,6318 gr. — | 0,6336 gr. — | — | 0,4526 gr. Br = 67,37 — |
| 0,6734 gr. — | 0,6753 gr. — | — | 0,4536 gr. Br = 67,36 — |
| 0,2117 gr. — | 0,2120 gr. — | — | 0,1424 gr. Br = 67,21 — |

Iode.

D'APRÈS P. VOLHARD ¹.

Comme, en présence d'un sel de peroxyde de fer et de l'acide azotique, l'iode est séparé des iodures métalliques, on ne peut procéder pour le dosage de ce métalloïde comme dans le cas précédent. *Volhard* propose d'opérer de la manière suivante. A la solution de l'iodure métallique très étendue (1 p. d'iodure et 200 à 300 parties d'eau) et contenue dans un flacon à l'émeri, on ajoute peu à peu en agitant la solution normale décime d'argent). Tant qu'il y a de l'iodure non décomposé, le liquide présente un trouble laiteux par suite de la dissémination des particules fines du précipité blanc jaunâtre. Lorsque la précipitation est terminée et qu'il y a un très léger excès d'azotate d'argent, l'iodure d'argent devient floconneux et se dépose rapidement. On ajoute encore un petit excès de solution d'argent; afin de transformer en iodure d'argent l'iodure métallique non décomposé qui a pu être entraîné par le précipité, on agite vivement pendant quelques minutes et on titre l'excès d'argent avec le sulfocyanure d'ammonium, en employant comme indicateur le sulfate de peroxyde de fer et d'ammonium. Comme l'acide sulfocyanhydrique est sans action sur l'iodure d'argent, il n'est pas nécessaire de filtrer le précipité. On ajoute peu à peu, en agitant fortement, la solution de sulfocyanure, jusqu'à ce que la coloration brun clair ne disparaisse plus après agitation prolongée.

Si l'on multiplie par 0,012654 les centimètres cubes de solution d'argent

¹ *Liebig's Annalen*, XCC, 34.

réellement employés (après soustraction de la solution de sulfocyanure d'ammonium), on obtient l'iode exprimé en grammes.

Vollhard donne les résultats suivants :

| Employé : | Trouvé : | | Calculé : |
|---------------|---------------|-----------------|-----------------------------|
| 0,9808 gr. KI | 0,9802 gr. KI | correspondant à | 0,7494 gr. I = 76,41 p. 100 |
| 0,6288 gr. — | 0,6275 gr. — | — | 0,4798 gr. I = 76,30 — |
| 1,1337 gr. — | 1,1336 gr. — | — | 0,8668 gr. I = 76,45 — |
| 2,3567 gr. — | 2,3366 gr. — | — | 1,8020 gr. I = 76,46 — |
| | | | 76,45 p. 100. |

IODE PRÉCIPITÉ SOUS FORME D'IODURE DE PALLADIUM.

L'iode peut être précipité dans les iodures solubles par le protochlorure de palladium ou l'azotate de protoxyde de palladium. *Kersting* a publié un travail sur ce sujet dans les *Annalen der Chem. u. Pharm.*, LXXXVII, 25. En mélangeant un iodure soluble avec une dissolution de palladium, on obtient suivant la concentration des liquides une coloration brunâtre, brune ou noire, qui semble tout d'abord formée par une substance transparente. En agitant, chauffant et abandonnant au repos, le précipité d'iodure de palladium se rassemble en flocons noirs, et le liquide est incolore ou brun clair. On peut alors reconnaître s'il se fera une nouvelle précipitation.

Il faut d'abord titrer la solution de palladium, car en général on se procure dans le commerce une solution d'une force inconnue ou bien on la prépare soi-même avec le palladium métallique dont la pureté est toujours douteuse. L'opération du titrage est la même que celle du dosage de l'iode. Celui-ci ne doit être ni libre ni à l'état d'acide iodique, mais sous forme d'iodure métallique. A cause de la sensibilité de la réaction, il faut que les dissolutions d'iode et de palladium soient très étendues.

Pour l'iode on fait une dissolution d'iodure de potassium contenant 1 milligr. d'iode par centimètre cube. Pour cela, on pèse bien exactement 1,30849 gr. d'iodure de potassium chimiquement pur, que l'on dissout dans l'eau distillée de façon à faire un litre.

Quant à la dissolution de palladium, on prendra par exemple 10 C. C. de celle qu'on possède, on en fera 500 C. C. dans le ballon jaugé. On en remplit alors une burette graduée. On prend maintenant 10 C. C. de la solution d'iode dans un flacon à l'émeri, on étend d'eau de façon à avoir 50 à 80 C. C. On plonge le flacon dans l'eau chaude, on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et, quand le liquide est chaud, on le place sous la burette. On fait couler la solution de palladium, ce qui produit immédiatement une forte coloration et un précipité. Tant qu'on distingue, à la faveur de la couleur blanche du pied en porcelaine du support de la burette, la formation d'un trouble, on continue à ajouter la solution de palladium en agitant le liquide. Quand le phénomène n'est plus net, on

secoue le liquide dans le flacon et on laisse déposer. On peut alors voir dans la liqueur éclaircie s'il se fait un nouveau précipité. Dans les solutions de plus en plus étendues, la formation du trouble est plus lente, il faut attendre plus longtemps et laisser chaque fois déposer. Vers la fin, on met un peu du liquide limpide sur un verre de montre placé sur la porcelaine blanche et l'on y verse quelques gouttes de la solution de palladium. On reconnaît ainsi facilement s'il se fait un nouveau précipité. On rejette le tout dans le flacon, on ajoute quelques gouttes de palladium, on secoue et on continue en faisant usage du verre de montre jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration brune; l'opération est alors terminée.

On peut recommencer l'essai avec une autre quantité de liqueur d'iode, afin de s'assurer de la constance des résultats.

On connaît ainsi la valeur ou le titre de la solution de palladium en iode, et l'on peut employer ce liquide directement avec ce titre ou bien le rendre équivalent à la solution d'iode.

Voici les résultats d'un essai :

Avec 10 C. C. d'une solution concentrée de palladium on fit 500 C. C. De cette solution étendue, il fallut pour 10 C. C. de liqueur d'iodure de potassium et successivement 4,7; 4,7; 4,8 C. C. Avec 20 C. C. on employa 9,3 C. C., donc 4,65 pour 10 C. C. d'iodure. Ainsi en moyenne 4,7 C. C. de la solution de palladium correspondent à 10 C. C. de la solution d'iodure ou à 0,010 gr. d'iode.

Les 10 C. C. de la solution primitive concentrée de palladium correspondent donc à $\frac{0,01}{4,7} \times 500 = 1,064$ gr. d'iode. Si de ces 10 C. C. on en faisait 1064 C. C., 10 C. C. de la liqueur correspondraient à $\frac{1,064}{1064} \times 10 = 0,01$ gr. d'iode et la liqueur de palladium serait équivalente à celle d'iodure. C'est ce que l'expérience confirma. 10 C. C. de la solution d'iodure avec 10 C. C. de la nouvelle solution de palladium donnèrent un liquide à peine coloré; avec 10,1 C. C. de palladium il n'y avait plus de coloration appréciable.

On peut aussi de cette manière déterminer la richesse de la solution concentrée de palladium. Dans l'iodure de palladium il y a 126,54 d'iode pour 53,4 de palladium.

Les 4,7 C. C. précédents de solution de palladium étendue, qui étaient égaux à 10 C. C. de solution d'iode, renferment l'équivalent de 0,010 gr. d'iode en palladium :

$$126,54 : 53,4 = 0,010 : x = 0,00419 \text{ gr.},$$

par conséquent 4,7 C. C. de solution étendue de palladium contiennent 0,00419 gr. de palladium; la quantité totale des 500 C. C. de solution étendue des 10 C. C. de solution concentrée renferme donc :

$$4,7 : 0,00419 = 500 : x$$

$$x = 500 \times \frac{0,00419}{4,7} = \frac{2,095}{4,7} = 0,446 \text{ de palladium.}$$

Ce même calcul peut également s'appliquer à la solution de palladium rendue équivalente à la solution d'iode. 1000 C. C. de cette solution de palladium contiendront 0,419 gr. de palladium, il y a par conséquent dans 1064 C. C. $0,119 \times \frac{1064}{1000} = 0,446$ gr. de palladium.

Une analyse se conduit absolument de la même façon que la fixation du titre de la liqueur de palladium. Suivant *Kersting*, la présence des substances suivantes n'a pas d'influence sur les résultats : acide chlorhydrique étendu, acides sulfurique, phosphorique, azotique, acétique, sels neutres de potassium, de sodium, d'ammonium de ces acides, chlorures de calcium et de zinc, acétate de plomb, sucre, acide urique, produit de la distillation de l'urine avec l'acide sulfurique, alcool, éther, essence de citron, amidon. Mais peuvent nuire : les alcalis libres (dont la présence n'est pas à craindre, puisque, pour appliquer la méthode, il faut rendre la liqueur acide), le chlore libre, le brome, l'iode, le cyanogène, beaucoup d'acide azotique à chaud, l'acide sulfureux. Mais ces substances peuvent facilement s'éliminer, ainsi le chlore, le brome, l'iode par le sulfite de sodium, l'acide sulfureux par l'eau de chlore.

Suivant *Kersting*, la liqueur s'éclaircirait plus promptement en versant la solution iodurée dans celle de palladium ; je ne l'ai pas remarqué.

Pour ne pas perdre le palladium, on rassemblera les précipités. Pour en extraire le métal, on lave par décantation dans un creuset de porcelaine, on dessèche, on chauffe au rouge et on redissout la poudre de palladium dans l'eau régale.

On peut doser rapidement l'iode dans les sels neutres par la méthode inverse de dosage de cuivre. On mélange le liquide iodé avec du chlorure d'ammonium et du bichlorure de cuivre ; il se forme un abondant précipité de protoiodure de cuivre et de l'iode est mis en liberté. On laisse la réaction se produire pendant quelques heures dans un vase fermé. On ajoute ensuite de la solution d'amidon et l'on porte le liquide sous la burette qui contient du protochlorure d'étain très étendu. On laisse couler ce dernier jusqu'à disparition de la couleur bleue de l'iodure d'amidon et jusqu'à ce qu'on ne voie plus se produire de coloration dans les points où tombe le protochlorure d'étain, et que la couleur bleue ne reparaisse plus. On prend le titre de la solution d'étain avec une quantité pesée (0,5 gr.) d'iodure de potassium et le bichlorure de cuivre, puis on calcule l'iodure de potassium correspondant ou l'iode que celui-ci renferme. Les nombres sont très concordants. Le bichlorure de cuivre donne des nombres un peu plus élevés que le sulfate de cuivre. Les liqueurs ne doivent

pas être trop étendues. Le liquide séparé par filtration du protoiodure de cuivre contient si peu d'iode qu'on ne peut en découvrir qu'à l'aide du sulfure de carbone et de l'acide hypoazotique.

La séparation de l'iode du protoiodure de cuivre par distillation avec du perchlorure de fer occasionne facilement des pertes, et c'est dans tous les cas un procédé indirect. Comme le protoiodure de cuivre ne peut pas être séparé du filtre, il faut introduire ce dernier dans l'appareil à distillation.

Chlore, brome et iode dans les combinaisons organiques.

Si l'on veut employer le procédé de *Carius* pour décomposer ces combinaisons, on traite la substance dans un tube à essais avec de l'acide azotique en présence d'un volume mesuré et en excès de solution normale décime d'argent ¹. La décomposition achevée, on verse tout le contenu du tube dans un ballon, on étend avec de l'eau à 400 ou 500 C. C., on fait bouillir pendant une demi-heure environ et on titre l'argent en excès avec le sulfocyanure d'ammonium.

Volhard a analysé comme il vient d'être dit l'*hydrate de chloral* et l'*iodoforme*. Dans le premier la quantité de chlore calculée s'élève à 64,4 p. 100; on a trouvé 64,9 et 64,5 C. C. p. 100. D'après la formule CHI_3 , la teneur en iode est égale à 96,7 p. 100; on a trouvé 97,7 et 97,8 p. 100 I.

Volhard fait du reste remarquer que la méthode de *Carius* est peu convenable pour le dosage volumétrique des halogènes, parce que le gaz qui se dégage entraîne facilement du liquide et d'un autre côté les halogènes sont transformés en combinaisons d'argent très denses, qui retiennent facilement de l'azotate d'argent. *Volhard* recommande pour cette raison de décomposer d'une autre manière la combinaison organique. La méthode suivante remplit parfaitement le but. On mélange la substance avec environ 40 fois son poids d'un mélange *sec* de 1 partie de carbonate de sodium et de 2 parties d'azotate de potassium, et on chauffe doucement dans un creuset de porcelaine couvert. La masse fondue étant refroidie, on l'épuise avec de l'eau, on ajoute de la solution décime d'argent, on acidifie avec de l'acide azotique et, après élimination de l'acide azoteux par un chauffage prolongé, on titre l'excès d'argent.

Chlore, brome et iode dans les combinaisons minérales.

1 C. C. solution décime d'argent = 0,014303 gr. chlorure d'argent.

Lorsque le chlore, le brome et l'iode sont tous trois dans un composé ou seulement deux d'entre eux, il est en général difficile de trouver un pro-

¹ *Volhard* trouve plus convenable de peser de l'argent métallique pur, de le dissoudre à chaud au bain-marie dans de l'acide azotique à 1,2 de densité, puis d'ajouter encore de l'acide azotique de même concentration et maintenant de faire tomber dans le liquide la combinaison organique.

cedé direct de séparation, à cause de la grande analogie de leurs propriétés chimiques ; il faut alors prendre des moyens indirects.

On peut séparer approximativement le chlore et l'iode en se fondant sur la solubilité très grande du chlorure d'argent dans l'ammoniaque, tandis que l'iodure n'y est que très peu soluble, mais le résultat n'est pas des plus rigoureux.

L'iode peut se séparer du chlore et du brome en utilisant son action sur le perchlorure de fer. Comme il n'existe pas à vrai dire de periodure de fer, ou tout au moins que celui qui se formerait se décompose par la chaleur en protoiodure et en iode, on peut distiller le composé renfermant un iodure avec un excès de perchlorure de fer, recueillir l'iode dans de l'iodure de potassium et titrer avec l'hyposulfite de sodium. Il reste dans la liqueur une quantité d'iode correspondant au protoiodure de fer, et l'on pourra doser celui-ci avec le permanganate de potassium. Si donc les trois halogènes sont présents en même temps, on peut isoler l'iode par cette méthode et le doser seul.

Si l'on voulait dans le résidu doser le chlore et le brome, il faudrait distiller avec un autre sel de fer que le perchlorure ; on pourrait prendre l'alun de fer ammoniacal. On précipiterait dans le résidu le chlore et le brome avec un volume connu et en excès de solution décime d'argent et on pèserait le précipité, que l'on traiterait comme nous allons dire dans l'article suivant.

En général, les trois halogènes ne se trouvent que rarement tous trois ensemble ; le plus souvent on a beaucoup de chlorures avec peu de bromures (eaux mères des salines), beaucoup de chlorures avec peu d'iodures (varechs), ou beaucoup d'iodures avec peu de chlorures (préparations industrielles d'iode, iodure de potassium impur).

Chlore et brome.

On ne peut pas les séparer analytiquement. Les sels d'argent ont à peu près la même solubilité dans l'ammoniaque ; on ne connaît pas de substance qui permette de séparer l'un sans l'autre par la distillation. Le procédé de dosage le plus ancien et le plus généralement employé consiste à les précipiter tous deux avec l'azotate d'argent, à prendre le poids du précipité, puis à le traiter par un courant de chlore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de diminution de poids et à calculer le brome d'après la perte de poids.

On peut modifier la méthode en réduisant le précipité mixte par un courant d'hydrogène et calculer le poids du brome avec le poids total du précipité et le poids d'argent réduit. La réduction du précipité par le zinc est rejetée par *Rose* comme étant inexacte.

Le précipité d'argent pesé peut aussi être réduit à l'aide du courant galvanique. Dans ce but, on place sur le mélange solidifié des deux précipités argentiques une petite lame de platine à laquelle est fixé un fil de même métal, on remplit en partie le creuset avec de l'acide sulfurique étendu et on suspend dans ce dernier une seconde lamelle de platine pour servir d'électrode positive. Si l'on fait communiquer les deux électrodes de platine avec une pile de force moyenne, le précipité d'argent est réduit. On reconnaît que la réduction est terminée à ce que le fond du creuset est entièrement recouvert d'argent métallique poreux. On décante le liquide, on lave l'argent par décantation avec de l'eau et on le pèse après un léger chauffage sur la lampe à gaz.

Toutes ces opérations sont très ennuyeuses; il faut effectuer une calcination de plusieurs heures dans le courant de chlore, plusieurs pesées, et on ne peut employer que de petites quantités de substance, si l'on ne veut pas que l'opération ne dure pas un jour; en outre, on conclut d'une partie pour le tout et alors l'erreur est multipliée.

Fehling a apporté une modification importante en remarquant que, lorsqu'on précipite par fractions un mélange de chlorure et de bromure par l'argent, tout le brome se trouve dans les premiers précipités. Car, bien que le chlore ait une affinité plus grande que le brome pour les métaux terreux et alcalins et au rouge aussi pour l'argent, l'insolubilité plus grande du bromure d'argent à la température ordinaire, comparée à celle du chlorure d'argent, donne cependant lieu à un échange graduel, jusqu'à ce que tout le brome soit précipité.

Aussi pour que la précipitation soit complète est-il nécessaire de prolonger pendant longtemps la digestion et d'agiter fréquemment, afin que tout le brome soit bien dans le précipité. On ne voit pas pourquoi *Fehling* veut éviter de chauffer le précipité dans le liquide, puisque cela ne peut que favoriser la décomposition pendant le refroidissement si la dilution est suffisante.

Fehling traite ensuite une partie déterminée du précipité pesé dans un tube à boule par un courant de chlore.

Pour éviter cette opération fastidieuse et les causes d'erreur provenant de ce qu'une partie du bromure d'argent enveloppé par le chlorure pourrait échapper à l'action du chlore, *F. Mohr*¹ a renversé l'opération. On pèse l'argent métallique qu'on prendra pour la précipitation et on l'emploie en totalité. En déterminant ensuite le poids du précipité obtenu avec cette quantité d'argent, on a tout ce qu'il faut pour calculer le brome. Rien de plus facile que d'avoir de l'argent pur et de le peser rigoureusement. On en prend donc un poids suffisant pour préci-

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIII, 76.

piter tout le brome et une partie du chlore, on le dissout dans l'acide azotique étendu sans rien perdre, on y verse le liquide à essayer pesé ou mesuré; on laisse digérer 24 heures en agitant souvent et on pèse le précipité. On peut filtrer ou ne pas filtrer.

Dans le premier cas, on jette le précipité sur un filtre, et on a eu soin d'en faire un second avec le même papier en tout semblable au premier. Après avoir bien lavé le précipité, on sèche les deux filtres à côté l'un de l'autre dans une étuve, en chauffant jusqu'à 120°. On met les filtres entre deux verres de montre et on détermine le surplus du poids du filtre qui renferme le précipité.

Si l'on ne veut pas filtrer, on met le liquide et le précipité dans un creuset en porcelaine taré; on laisse déposer, on décante le liquide clair, on ajoute de l'eau, on décante de nouveau, ou l'on enlève le liquide avec un petit siphon en verre et cela jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne donne pas de résidu sur la feuille de platine. On sèche et l'on pèse. Il faut avoir soin de ne pas perdre les parcelles de précipité qui nagent à la surface du liquide, ce qui est facile à éviter avec le siphon.

On connaît donc maintenant : 1° le poids de bromure et de chlorure d'argent, par pesée directe du précipité; 2° le poids d'argent qui y est contenu, d'après la quantité d'argent employé pour la précipitation complète des deux corps.

Voici maintenant comment doit être effectué le calcul de la quantité du brome et du chlore contenus dans la combinaison.

La quantité de l'argent étant égale, le bromure d'argent pèse plus que le chlorure; cela tient à la différence qui existe entre l'équivalent 79,76 du brome et l'équivalent 35,37 du chlore, différence qui est égale à $79,76 - 35,37 = 44,39$.

187,42 de bromure d'argent donnent, lorsqu'on déplace le brome à chaud par un courant de chlore, 143,03 de chlorure d'argent. Nous ne faisons pas cette dernière opération, mais nous calculons la quantité du chlorure d'argent avec le poids de l'argent pur employé. Comme 107,66 d'argent donnent 143,03 de chlorure, nous avons :

$$107,66. x = 143,03, \text{ d'où } x = 1,328.$$

Il faut donc multiplier l'argent employé par 1,328 pour obtenir la quantité correspondante de chlorure d'argent. Si l'on retranche cette quantité calculée de la quantité pesée du mélange de bromure et de chlorure d'argent, on a la différence avec laquelle on peut facilement calculer le brome. Comme à une différence de 44,39 correspond 1 équiv. de brome = 79,76, il faut multiplier la différence trouvée par $\frac{79,76}{44,39}$ ou par 1,797, pour obtenir le brome en grammes.

Peu importe la quantité de chlorure d'argent que renferme le précipité, car, s'il n'était que du chlorure d'argent pur, il pèserait autant que le chlorure calculé d'après le poids d'argent employé, la différence serait donc nulle, ce qui indiquerait qu'il n'y a pas de bromure.

On peut aussi calculer de la même manière la teneur en chlore. La différence 44,39 est proportionnelle à un équivalent de chlore. Nous avons donc ici :

$$44,39 : 35,37 = \text{diff.} : \text{chlore,}$$

par conséquent :

$$\text{Chlore} = \frac{\text{Diff.} \times 35,37}{44,39} = 0,797 \text{ fois la différence.}$$

Les deux nombres 0,797 et 1,797 sont entre eux comme les poids équivalents du chlore et du brome, avec lesquels ils ont été obtenus par division avec le même nombre (44,39). La différence des deux nombres est toujours égale à 1; pour le brome, le facteur était $\frac{\text{Br}}{\text{Br}-\text{Cl}}$ et pour le chlore $\frac{\text{Cl}}{\text{Br}-\text{Cl}}$. Si l'on retranche le second du premier, on a :

$$\frac{\text{Br}}{\text{Br}-\text{Cl}} - \frac{\text{Cl}}{\text{Br}-\text{Cl}} = \frac{\text{Br}-\text{Cl}}{\text{Br}-\text{Cl}} = 1.$$

Il est évident que plus il y a de brome dans le mélange, plus est grande la différence entre le précipité primitif et le chlorure d'argent calculé d'après le poids d'argent employé; plus aussi le résultat est exact. Cette circonstance ne se rencontre pas souvent, parce qu'en général la proportion de chlore est presque toujours bien plus considérable que celle de brome. Mais la précipitation partielle de *Fehling* a précisément cet avantage de fournir un précipité bien plus riche en brome. En suivant cette voie, j'ai obtenu des résultats bien plus beaux en isolant le brome et en obtenant ainsi un précipité qui renfermait tout le brome et pour ainsi dire à l'état de bromure pur, car il avait une couleur jaune.

En distillant un bromure avec du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, tout le brome passe d'abord et l'on peut parfaitement reconnaître la fin de la distillation à ce que l'atmosphère de l'appareil, qui était jaunâtre, devient tout à fait incolore. Peu importe qu'il passe un peu de chlore une fois que tout le brome a été chassé.

On fait arriver le brome dans un excès d'ammoniaque avec laquelle il forme du bromure d'ammonium. On sature avec de l'acide azotique et on dose avec la solution décime d'argent. Le précipité est jaune citron clair et formé presque de bromure pur; on le pèse.

On déduit le poids du brome en calculant comme plus haut le poids de chlorure qu'aurait fourni la quantité de solution d'argent employée. Cette

méthode est surtout bonne quand il s'agit de ne doser que le brome avec une grande rigueur, comme cela arrive pour les eaux mères des salines, où la teneur en chlore est tout à fait indifférente.

Voici une application aux eaux mères de Kreuznach.

200 C. C. = 279,9 gr. furent distillés avec du manganèse et de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que, les vapeurs du brome ayant disparu, l'air de l'appareil fût tout à fait incolore. Le brome fut reçu dans un flacon contenant de l'ammoniaque, puis le liquide acidulé avec de l'acide azotique fut étendu de façon à faire un litre.

On prit 100 C. C. qu'on précipita avec la solution décime d'argent. Il en fallut 36,4 C. C., correspondant à $0,014303 \times 36,4 = 0,5206$ gr. de chlorure d'argent. Le précipité rassemblé sur un filtre et séché pesait 0,625 gr. La différence entre ce poids et le poids du chlorure est $0,625 - 0,5206 = 0,10437$. En la multipliant par 1,797, on a 1,8362 gr. de brome contenu dans les 267,9 gr. d'eau mère. Cela fait 0,67 p. 100.

Nous voyons dans cet exemple que, au lieu de peser l'argent employé à la précipitation, on a pris un volume connu d'une solution titrée d'argent. Avec la solution décime chaque C. C. représentera 0,014303 gr. de chlorure d'argent.

Chlore et iode.

On peut les séparer en distillant le mélange avec du perchlorure de fer ou du sulfate acide de peroxyde de fer; on peut doser l'iode qui se dégage avec l'hyposulfite de sodium. Ensuite, dans un nouvel essai on précipite les deux corps avec la solution normale décime d'argent; en retranchant des C. C. de cette dernière ceux qui correspondent à l'iode trouvé, on aura l'argent correspondant au chlore.

On peut aussi y arriver par une méthode indirecte.

On ajoute à la solution neutre un peu de chromate neutre de potassium, et l'on précipite avec la solution décime d'argent jusqu'à coloration rouge du chromate d'argent. On note les C. C. employés. On acidifie le précipité avec de l'acide azotique, on le lave par décantation dans une capsule en platine ou sur un filtre taré, on sèche et l'on pèse. On connaît maintenant le poids du précipité formé de chlorure et d'iodure; en multipliant les C. C. de solution d'argent par 0,014303, on connaît aussi le poids de chlorure d'argent correspondant.

La différence entre l'iodure et le chlorure d'argent est exactement la même que celle entre l'iode et le chlore, par conséquent $126,54 - 35,37 = 91,17$. L'iode correspond à cette différence :

$$91,17 : 126,54 = \text{diff.} : \text{iode},$$

par conséquent iode = $\frac{126,54 \times \text{diff.}}{91,17} = 1,3878$ fois la différence, de même le chlore = $\frac{26,37 \times \text{diff.}}{91,17} = 0,3878$ fois la différence, et comme précédemment la différence des deux quotients = 1.

Pour essayer l'exactitude de la méthode, on fit l'analyse suivante :

On fit dissoudre dans l'eau 0,2 gr. d'iodure de potassium sec, on mélangea avec quelques gouttes de chromate de potassium et on titra avec la solution d'argent, dont il fallut 12,1 C. C. En outre, on mesura de la même manière 0,2 gr. de chlorure de potassium pur et on employa 26,95 C. C., ce qui fait en tout 39,05 C. C. de solution décime d'argent. Les précipitations furent effectuées séparément, pour avoir immédiatement un contrôle sur l'exactitude du dosage de chaque élément. Les 12,1 C. C. de solution d'argent, multipliés par 0,016557, donnent 0,2003 gr. d'iodure de potassium et les 26,95 C. C. donnent 0,20096 gr. de chlorure de potassium.

Dans une analyse véritable on n'aurait obtenu en totalité que la somme de 12,1 et 26,95 = 39,05 C. C.

Le précipité desséché d'iodure et de chlorure d'argent pesait 0,672 gr.

Les 39,05 C. C. de solution d'argent, multipliés par 0,014303, donnent 0,5585 gr. de chlorure d'argent, et ce nombre retranché de 0,672 gr. laisse une différence de 0,11347 gr., qui multipliés par 1,3878 donnent 0,158 gr. d'iode, tandis que le calcul donne 0,153 gr.

Les 0,158 gr. d'iode trouvés correspondent dans notre système à $\frac{0,153}{0,012654}$ = 12,48 C. C. de solution d'argent; mais on a employé en totalité 39,05 C. C., par conséquent pour le chlore 26,57 C. C. (trouvé précédemment 26,95), qui multipliés par 0,003537 donnent 0,09397 de chlore. Le calcul donne 0,0951 gr. de chlore dans 0,2 gr. de chlorure de potassium.

Volhard ¹ a constaté que le chlorure d'argent *en présence de l'ammoniaque* est transformé facilement et complètement en sulfocyanure d'argent par le sulfocyanure d'ammonium, tandis que l'iodure d'argent dans les mêmes conditions demeure inaltéré, et il base sur ces faits une méthode de dosage. On suspend dans l'eau le précipité argentique, on ajoute un excès de solution de sulfocyanure d'ammonium et on alcalise fortement avec de l'ammoniaque. Après une action d'environ une heure à la température ordinaire, on acidifie avec l'acide azotique, on filtre le précipité consistant en iodure et sulfocyanure d'argent et on dose le chlore dans le liquide filtré, après destruction préalable du sulfocyanure. On mélange peu à peu le liquide étendu (à 400-500 C. C.) avec de l'acide azotique en le chauffant au bain-marie, tant qu'il se produit une décomposition, et on continue de chauffer le vase couvert, jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide ne donne plus la réaction du sulfocyanogène avec un sel de

¹ *Liebig's Annalen*, XCC, 46.

peroxyde de fer. On alcalise ensuite avec de l'ammoniaque, on concentre par évaporation jusqu'à élimination complète de l'ammoniaque, et on titre le chlore avec les solutions d'argent et de sulfocyanure d'ammonium comme il a été dit p. 373.

Pour doser l'iode dans le mélange préalablement desséché d'iodure et de sulfocyanure d'argent, on procède soit d'après la méthode de *Carius*, soit d'après celle de *Volhard* (p. 377).

Volhard donne les analyses suivantes :

| | Employé : | Trouvé : | |
|--------------|-----------|----------|--------|
| | | 1. | 2. |
| Chlore | 0,071 | 0,0706 | 0,0703 |
| Iode | 0,2522 | 0,2525 | 0,2515 |

Dosage des chlorures métalliques en présence de sulfocyanures.

On procède dans ce but comme il a été indiqué précédemment.

*W. Diehl*¹ titre d'une part la somme du chlore et de l'acide sulfocyanhydrique à l'aide de la solution titrée d'argent, et dans un autre échantillon il sépare le sulfocyanogène sous forme de sulfocyanure de cuivre (voy. Cuivre), puis il titre le chlore dans le liquide filtré.

Palladium.

Le palladium peut être précipité par l'iodure de potassium, et l'on pourrait suivre le procédé inverse de dosage de l'iode (voy. plus haut). Mais, comme on n'a que rarement à doser ce métal, il vaudra mieux le précipiter sous forme d'iodure, laver ce dernier et le transformer par calcination en palladium pur.

Thallium.

De même que le palladium, le thallium peut, comme l'a montré *R. Nietzki*², être titré par l'iodure de potassium. Dans la solution de thallium on fait couler la solution d'iodure de potassium tant qu'il se forme un précipité d'iodure de thallium. Comme ce dernier se prend en masse lorsqu'on agite le liquide, on peut reconnaître avec certitude la fin de la réaction. Il ne faut pas oublier que l'iodure de thallium est notablement soluble dans les liqueurs étendues. Pour doser de petites quantités de thallium, *Nietzki* conseille de précipiter d'abord ce métal avec un excès d'iodure de potassium, dans lequel l'iodure de thallium est insoluble, de chauffer le précipité avec de l'acide sulfurique jusqu'à élimination de l'iode, de dissoudre le résidu dans *un peu* d'eau et ensuite de titrer avec l'iodure de potassium.

¹ *Chemische Industrie*, VI, 157.

² *Dingler's polyt. Journal*, CCXIX, 262.

Argent.**a. AVEC LE CHLORURE DE SODIUM.****1. D'APRÈS LE SYSTÈME.**

Liqueurs normales : Solution décime de chlorure de sodium, à 5,837 gr. de sel pur par litre.

— Solution décime d'argent, à 10,766 gr. d'argent pur ou 16,955 gr. d'azotate d'argent pur par litre.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE SEL = 1 P. CENT DE SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE SEL MARIN CORRESPOND A |
|------------------|---------|---------------------|---|---|
| 116. Argent..... | Ag | 107,66 gr. | 1,0766 gr. | 0,010766 gr. |

Le dosage de l'argent est l'inverse de celui du chlore.

Si l'on a une solution acide d'argent, on la neutralise avec du carbonate de sodium bien exempt de chlorure; un léger excès de carbonate ne nuit pas. On ajoute un peu de chromate de potassium, puis la solution décime de sel marin jusqu'à la disparition de la couleur rouge. Si le chromate d'argent est formé depuis quelque temps, il ne se décompose pas aussi facilement, il faut un peu dépasser le point exact, puis on revient avec la solution décime d'argent jusqu'à réapparition de la couleur rouge. Si l'on retranche la solution d'argent de la solution de sel marin, il reste la mesure de l'argent exprimée en solution décime de chlorure de sodium. La solution de l'argent ne doit pas renfermer de substances précipitables par le chromate de potassium.

La deuxième méthode, qui consiste à ajouter la solution de sel marin jusqu'à cessation de précipité, est surtout employée pour les essais techniques.

2. ESSAIS EMPIRIQUES ET TECHNIQUES D'ARGENT ¹.

Les essais d'argent ont pour but de faire connaître avec la plus grande exactitude possible la proportion d'argent pur contenu dans les monnaies, les bijoux ou objets d'orfèvrerie et les lingots. On les pratique dans les hôtels de monnaies, les ateliers d'affinage, les bureaux de contrôle, dans lesquels on frappe d'un poinçon légal tous les objets en argent. Autrefois

¹ Voy. C. Balling, *Manuel de l'art de l'essayeur*, traduit par L. Gautier, p. 389.

on procédait par coupellation. L'argent, le plus souvent mêlé à du cuivre, était fondu avec du plomb métallique pur dans une petite coupe poreuse faite avec de la poudre d'os et qu'on nomme la coupelle, et on maintenait le tout au rouge jusqu'à oxydation complète du plomb et du cuivre. L'oxyde de cuivre, infusible à cette température, se dissout dans l'oxyde de plomb fondu, et tous deux sont absorbés dans la coupelle par suite de sa porosité. On pesait alors le bouton d'argent pur restant. Depuis longtemps on avait remarqué que dans cette opération il y avait toujours une perte d'argent, perte d'autant plus grande qu'il y avait plus de métaux étrangers et que l'on chauffait plus longtemps. Cela provenait en partie de la volatilisation d'un peu d'argent, en partie de l'entraînement d'un peu d'argent dans la coupelle. En coupellant de l'argent pur avec du plomb, on trouve une perte de 1 à 2 millièmes. Avec de l'argent à 900 millièmes, on perd de 4 à 5 millièmes et davantage encore avec de l'argent moins fin. Il en résultait qu'un directeur de monnaie, qui achetait de l'argent fin pour en fabriquer des pièces monnayées à $\frac{900}{1000}$ était obligé de donner à son alliage un titre vrai de 903 à 904 millièmes, pour que dans l'essai au laboratoire de la commission des monnaies, on retrouvât 900 millièmes. De là une perte de 3 à 4 millièmes dans la fabrication, perte dont on ne tarda pas à s'apercevoir et qui donna lieu à des plaintes fondées. Celles-ci conduisirent à une étude nouvelle et sérieuse de l'essai par coupellation. Pour lever tous les doutes, on prépara à Paris avec tous les soins possibles des alliages d'argent et de cuivre aux titres de 950, 900 et 800 millièmes; on en envoya des échantillons dans les bureaux de contrôle les plus importants de l'Europe, à Vienne, à Madrid, à Londres, à Amsterdam, à Utrecht, à Naples, à Hambourg, à Altona; à Paris ils furent essayés par *d'Arcet* et *Vauquelin*.

Partout on eut une perte en argent qui fut en moyenne de 5 à 6 millièmes, et qui atteignit quelquefois de 9 à 13 millièmes, soit 1 $\frac{1}{3}$ p. 100. Ces expériences ayant démontré que le procédé conduisait toujours à des résultats trop faibles, et trop faibles d'une quantité variable, on imagina en France le procédé nouveau par la voie humide, qui a maintenant remplacé partout l'ancienne méthode. C'est *Gay-Lussac*, le véritable créateur de l'analyse volumétrique, qui l'a trouvé et lui a donné immédiatement un tel perfectionnement, qu'à part quelques petits détails insignifiants on l'applique encore tel qu'il l'a décrit. *Liebig*, en 1833, a publié en Allemagne un opuscule sur ce sujet d'après le travail de *Gay-Lussac*.

Mulder a étudié avec beaucoup de soin toutes les particularités de la méthode et a donné des détails précieux sur les phénomènes qui se passent dans les opérations et sur la marche à suivre pour leur donner toute la rigueur désirable.

Voici le principe de la méthode. On prend un poids de l'alliage à essayer

tel qu'il renferme un peu plus de 1 gramme d'argent pur. On le dissout et on précipite juste 1 gramme d'argent avec 100 C. C. d'une dissolution convenable de chlorure de sodium. On agite le liquide et, quand il est éclairci, on achève de précipiter tout l'argent avec une dissolution dix fois plus étendue de sel marin, que l'on ajoute goutte à goutte jusqu'à ce que la dernière goutte ne produise pas de précipité appréciable. On obtient la quantité d'argent pur composée d'abord du gramme d'argent précipité tout d'un coup et de la quantité correspondant au volume de la solution décime employée; enfin, d'après le poids de l'essai on calcule la proportion d'argent sur 100 parties de l'alliage. Cette façon d'opérer diffère de la manière ordinaire employée dans les analyses volumétriques, où l'on verse la liqueur titrée à l'aide d'une burette jusqu'à l'apparition du phénomène indiquant la fin de l'opération. La mesure du liquide titré avec une pipette qui se termine par un tube étroit est plus exacte qu'avec une burette dont le diamètre est toujours relativement grand. Nous avons déjà appliqué ce procédé au dosage du fer dans l'acier et la fonte (page 253). Avant d'entrer dans les détails de la pratique, nous croyons qu'il sera bon de revenir sur les phénomènes qui accompagnent la précipitation de l'argent par le chlorure de sodium.

Phénomènes chimiques particuliers à la méthode.

Lorsqu'on fait réagir l'un sur l'autre un sel d'argent soluble et un chlorure métallique soluble, il se précipite du *chlorure d'argent*. Si le chlorure d'argent était d'une insolubilité absolue dans les conditions de la réaction, l'opération serait simple : on ajouterait de la solution de sel jusqu'à ce que, l'avant-dernière goutte produisant un trouble, la dernière n'en donne plus.

Le chlorure d'argent a la propriété de se précipiter en flocons caillebottés, qui par l'agitation ramassent toutes les parcelles flottant dans le liquide et les entraînent avec eux au fond du vase. Sous l'influence de la lumière, il devient promptement violet et bientôt noir. Ce changement est accompagné d'un dégagement d'une partie du chlore. Le chlorure d'argent noirci ne se dissout plus complètement dans l'ammoniaque, l'acide azotique ne le décolore pas, mais le chlore libre lui rend sa blancheur. Si la décomposition a lieu au milieu de l'eau, le chlore se change en acide chlorhydrique, qui précipite de nouveau une partie de l'argent. Il est donc important de soustraire l'essai à l'action de la lumière, en enfermant le flacon dans une enveloppe en carton. Le chlorure d'argent est un peu soluble dans l'acide azotique concentré; en le faisant bouillir avec lui, il est décomposé, il se dégage du chlore et il se forme de l'azotate d'argent. Le chlorure est pour ainsi dire tout à fait insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu; il se dissout un peu dans l'acide chlorhydrique,

suivant le degré de concentration. Suivant *Mulder*, on peut avec le sel marin reconnaître $\frac{1}{1000000}$ d'argent dans une dissolution aqueuse ou azotique, mais on n'y retrouve plus $\frac{1}{2}$ millionième. 1 millionième d'argent représente 1 milligramme dans un litre. La précipitation est encore nettement appréciable dans une solution à $\frac{1}{200\ 000}$.

Dans les essais d'argent il importe de savoir si le chlorure d'argent est soluble dans les conditions où il se trouve, savoir, en présence de l'eau et de l'acide azotique et de la petite quantité d'azotate de sodium provenant de la réaction du chlorure de sodium. Le chlorure d'argent est en effet un peu soluble dans les azotates ; ce fait, reconnu par *Mulder*, lui a permis de donner à la méthode une rigueur que l'on ne peut guère atteindre dans aucun autre genre d'analyses. Voici les points les plus importants du travail de *Mulder*.

Nous supposons qu'on est arrivé en versant la solution décime de sel goutte à goutte à un liquide parfaitement limpide et que, le trouble ayant été toujours de moins en moins marqué, on est certain que la goutte suivante qu'on ajouterait ne produirait aucun effet. On a atteint alors la plus grande exactitude, puisqu'une goutte de la solution décime de sel représente $\frac{1}{20}$ de milligramme d'argent. Si maintenant on verse une goutte de solution décime d'argent, il se fait un nouveau précipité, et celui-ci se renouvelle pour de nouvelles gouttes de la solution d'argent, jusqu'à la vingtième. Alors il n'y a plus de trouble. On pourrait croire d'après cela qu'on a mis 20 gouttes de sel de trop ; cependant ce n'est pas le cas, puisque la dernière goutte de chlorure de sodium produit encore un léger trouble. Ce fait ne peut s'expliquer que par la solubilité, faible il est vrai, du chlorure d'argent dans l'azotate de sodium, d'où il résulte que l'on a en dissolution d'une part du chlore que précipite la solution d'argent et d'autre part de l'argent que précipitera la solution de sel marin. On peut donc ajouter alternativement 20 gouttes de solution d'argent ou de solution de sel avant d'atteindre le but que l'on se propose en s'appuyant sur la croyance fautive de l'insolubilité absolue du chlorure d'argent. Le précipité formé par la solution d'argent se produit un peu plus lentement que celui donné par le sel marin. Du reste ce n'est pas ici seulement qu'on a observé la solubilité de corps très insolubles dans des dissolutions de corps très solubles. Le phosphate de peroxyde de fer se dissout dans l'acétate de fer. Quand on précipite du phosphate de sodium avec de l'acétate de plomb, il arrive aussi un moment où la liqueur est troublée en même temps par le sel de plomb et par le phosphate de sodium.

D'après la valeur de nos dissolutions qui renferment dans 1 C. C. 1 milligramme d'argent ou la quantité de sel marin pouvant le précipiter, il résulte de ce qui précède que, dans le liquide qui renferme juste la quantité de solution de sel pour ne plus produire de trouble, il y a cependant

encore assez de chlorure dissous pour précipiter un milligramme d'argent, et que, dans la liqueur qui en apparence contient assez d'argent, il y en a cependant un excès qui précipiterait 0,54 de milligramme de sel marin. Si maintenant on conduit la précipitation jusqu'à ce que, en partageant le liquide en deux volumes égaux, chacun exige le même nombre de gouttes de chlorure de sodium dans l'un et de nitrate d'argent dans l'autre pour produire les précipités, nous aurons atteint ce que *Mulder* appelle le *point neutre*. A ce moment la liqueur renferme : de l'azotate de sodium, de l'azotate d'argent et du chlorure de sodium.

En ajoutant 20 gouttes de nitrate d'argent décime, il se forme du chlorure d'argent et il n'y a plus dans la liqueur que du nitrate d'argent et du nitrate de sodium.

Verse-t-on maintenant 20 gouttes de sel marin, on retrouve la composition primitive et le liquide renferme de nouveau de l'azotate d'argent, du sel et de l'azotate de sodium; on a atteint de nouveau le point neutre.

Si la température est plus élevée, le chlorure d'argent est plus soluble, et il faut employer un plus grand nombre de gouttes dans les deux cas.

On peut alors, suivant *Mulder*, terminer l'analyse de trois façons différentes.

1° On verse de la liqueur de chlorure de sodium *tant qu'on observe encore la trace* d'un précipité. Il faut par l'habitude de l'expérience et par l'aspect particulier du précipité reconnaître qu'on a ajouté la dernière goutte possible et qu'une nouvelle addition de sel ne produirait plus rien. C'est ce qu'on appelle la *réaction finale*. On ajoute les C. C. de la solution décime de sel à ceux de la liqueur normale et on a la quantité de sel employé pour la précipitation de l'argent.

2° On verse de la solution décime de sel, jusqu'à ce qu'on *ne forme plus* de précipité, et l'on retranche la dernière goutte et la moitié de l'avant-dernière.

3° Ou bien on cherche à atteindre le point neutre, le point où, en partageant la liqueur en deux volumes égaux, on produirait dans chaque moitié des précipités également abondants avec la solution de chlorure de sodium et celle d'argent.

La troisième méthode est indépendante de la température, celle-ci ne faisant varier que le nombre de gouttes nécessaires pour former les précipités à partir du point neutre. Les deux premières méthodes donnent un résultat qui peut être trop fort de $\frac{1}{1000}$ pour une température de 56°.

Revenons maintenant à la partie pratique, en supposant que nous ayons des liqueurs faites avec du sel et de l'argent purs, ce que nous examinerons plus tard.

Préparation des liqueurs titrées.

Ces liqueurs sont *empiriques*. La solution de sel marin dont 100 C. C. précipitent juste 1 gramme d'argent pur se nomme la *solution normale empirique de sel marin*. D'après le poids équivalent de l'argent, fixé avec soin à 107,66, et celui du chlorure de sodium anhydre à 58,37, il faudra 5,4217 gr. de sel pour 10 grammes d'argent. On prend du sel gemme bien pur, en cubes diaphanes; on le pulvérise d'abord grossièrement et on passe au tamis de laiton; on reprend ce qui n'a pas passé, on pulvérise de nouveau, et on tamise. On sépare de la poussière avec un tamis plus fin, on chauffe la poudre grenue, qui reste sur ce dernier tamis, jusque vers 300°, et on la conserve dans un flacon bien sec, fermé avec un bouchon muni d'un tube à chlorure de calcium. On pèse rigoureusement 5,4217 gr. de cette poudre.

Comme il faudra prendre exactement $\frac{1}{10}$ de ce poids ou 0,5421 gr. pour chaque essai, il faut d'abord s'assurer que la pipette de 100 C. C. dont on se servira est bien la dixième partie du litre dans lequel on fera la dissolution. Il ne faudra pas tenir la pipette à la main; pour cela, on fait passer à frottement le tube inférieur à travers un bouchon que l'on soutiendra à l'aide d'un support à entonnoir; ou bien on fait usage d'une pipette qui se remplit par le bas et dans laquelle on règle le niveau supérieur du liquide à l'aide d'un robinet, comme nous le décrirons plus loin. Dans tous les cas, on prend la même pipette pour faire les essais et contrôler le flacon d'un litre. Il faut éviter aussi toute équivoque sur la façon de vider la pipette: il faut que la fin de l'écoulement soit indiquée bien nettement, et pour cela on le regarde comme terminé quand le liquide ne coule plus en filet continu; on ne recueille pas les deux ou trois gouttes qui tombent après. On procédera de la même façon exactement pour vérifier le ballon de 1 litre et pour faire les essais. On remplit donc exactement la pipette jusqu'au trait d'affleurement, on fait couler le liquide en veine continue dans le ballon d'un litre jaugé et, quand le liquide a cessé de couler en jet, on retire le ballon sans y laisser tomber la goutte ou les gouttes qui viennent après. Après avoir vidé ainsi 10 fois la pipette dans le ballon d'un litre, ou 20 fois dans celui de deux litres, on regarde si le niveau affleure bien exactement au trait de jauge, à la température de 17°,5. Si cela a lieu, la pipette et le ballon sont d'accord. Dans le cas contraire, il serait bien plus difficile de corriger la pipette que de régler la contenance du ballon au moyen d'une marque faite sur son col. On fait un trait d'encre sur une bandelette de papier gommé et on la colle de façon que le trait corresponde juste au niveau du liquide. De cette façon on est bien certain que la pipette laisse couler juste le dixième du volume du ballon. On introduit alors, sans en perdre, le sel pesé dans le ballon, on y

verse de l'eau distillée, puis, en se mettant à la température normale, on achève de remplir jusqu'au trait. On mélange en agitant et on a de cette façon la *liqueur normale de sel*. Si l'on veut en préparer en plus grande quantité, on vérifiera de la même façon un ballon de 3 à 4 litres, et on versera la liqueur préparée dans un flacon de 4 à 6 litres, qui sera bien sec ou que l'on aura lavé avec un peu du liquide préparé.

Pour faire la *liqueur décime de sel marin*, on prendra 100 C. C. de liqueur normale avec la pipette, on les versera dans le ballon d'un litre vérifié et lavé avec de l'eau distillée et on achèvera de remplir au trait avec de l'eau distillée.

Il faut aussi une *liqueur décime d'argent* de force égale à la solution décime de sel marin. On dissout 1 gramme d'argent pur dans le moins possible d'acide azotique, on verse dans le ballon d'un litre bien lavé et on achève de faire le litre avec de l'eau distillée. Cette liqueur doit être rigoureusement précipitée à volume égal par la liqueur décime de sel.

Tous ces liquides doivent être préservés de l'évaporation par la fermeture hermétique des flacons, et, avant d'ouvrir ceux-ci, il faut faire tourner le liquide pour rassembler les gouttes d'eau condensées sur le verre de la partie vide.

*E. Fleischer*¹ recommande, à la place du sel marin, le chlorure d'ammonium sublimé pur, qui offre l'avantage d'être exempt d'humidité par suite de son mode de préparation, et qui peut facilement être obtenu chimiquement pur. Pour 10 gr. d'argent il faudrait $\frac{10 \times 33,38}{107,46} = 4,958$ gr. de chlorure d'ammonium. Mais il faudrait aussi savoir comment l'azotate d'ammonium qui se forme se comporte dans le sens de *Mulder* vis-à-vis du chlorure d'argent.

Essai préliminaire.

Nous avons déjà dit qu'il est nécessaire de connaître approximativement la richesse de l'alliage, pour savoir le poids convenable qu'il en faut prendre pour faire l'essai rigoureux. Pour cela, on fait une analyse volumétrique ordinaire. On pèse 1 gramme de l'alliage, on le dissout avec de l'acide azotique dans un flacon à l'émeri et l'on y verse avec une burette graduée de la solution normale de sel marin. On fait couler celle-ci d'un coup tant qu'on remarque la formation d'un précipité; on éclaircit en secouant et on achève goutte à goutte jusqu'à ce qu'on n'ait plus de trouble. Chaque C. C. de la liqueur normale de sel représente 1 p. 100 d'argent. Si la burette est partagée en $\frac{1}{10}$ de C. C., le volume de solution de sel marin évalué en dixièmes de C. C. donne la richesse en millièmes. Comme on peut évaluer les demi-dixièmes, on aura donc l'argent à

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit par L. Gautier, p. 154.

1/2 millième. Ce procédé est certes le plus commode pour celui qui possède les appareils volumétriques.

On peut faciliter la manipulation en versant la solution de sel par 1/2 C. C. de façon à dépasser un peu la réaction finale, et en mesurant l'excès de sel ajouté avec une solution normale d'argent de 10 gr. dans un litre. On met cette liqueur dans une petite burette étroite afin de pouvoir évaluer plus rigoureusement le volume employé, que l'on retranchera de la quantité de solution normale de sel; le reste donnera la teneur approximative. Il est très commode d'avoir une burette dont la pointe effilée est telle que 20 gouttes fassent à peu près 1 C. C. On n'aura qu'à compter les gouttes et chacune représentera 1/20 de C. C.

Voici un autre procédé d'essai préliminaire bien plus exact et plus facile que l'ancienne méthode par coupellation : On dissout 1 gr. de l'alliage dans très peu d'acide azotique, on y ajoute quelques morceaux de fil de cuivre et l'on précipite ainsi tout l'argent. La précipitation est si complète que dans la liqueur décantée le chlorure de sodium ne produit pas le moindre trouble. On enlève le cuivre non dissous avec une petite pince et on le lave avec la fiole à jet pour recueillir les parcelles d'argent dans le vase où la réaction s'est faite. On rassemble l'argent métallique sur un petit filtre, on le lave, on fait tomber la poudre au fond du filtre. Pendant qu'elle est encore humide, on la couvre avec un peu de carbonate de sodium et de salpêtre, on enveloppe le tout avec le papier du filtre, on sèche et l'on fond l'argent au chalumeau, de façon à avoir un petit bouton que l'on pèse et qui donne immédiatement la quantité pour 100 d'argent. Ce moyen est fort simple et suffisamment exact lorsqu'on n'a pas d'autres appareils qu'une balance et qu'on ne tient pas à une rigueur absolue.

Calcul de l'essai à prendre.

Il faut maintenant calculer le poids d'alliage à prendre pour avoir un peu plus de 1 gr. d'argent pur.

Supposons que l'essai préliminaire ait donné 451 millièmes d'argent pur. Si par hasard cette analyse était rigoureuse, et si l'on calculait d'après cela la quantité d'alliage renfermant 1 gr. d'argent, il arriverait qu'en la traitant par les 100 C. C. de solution normale de sel tout l'argent serait précipité. C'est justement ce qu'il faut éviter, car l'essai final avec la liqueur décime a précisément pour but de compléter l'analyse approximative pour avoir une rigueur parfaite.

On prend donc le résultat de l'analyse préalable un peu en dessous. Dans l'exemple actuel, on prendra 450 millièmes et l'on calculera ainsi : si pour 450 d'argent pur il faut 1000 d'alliage, pour 1 gr. d'argent pur il en faudra $\frac{1000}{450} = 2,222$. En général, on obtient le poids d'alliage à prendre

en divisant 1000 par le plus faible titre approximatif au millième de l'alliage. Si l'on avait calculé avec 451 millièmes, on aurait dû prendre 2,217 gr., mais on aurait été exposé à ne plus trouver d'argent dans la solution après l'action des 100 C. C. de solution normale de sel.

Prise de l'essai.

Comme il s'agit toujours d'alliages d'argent avec d'autres métaux, le plus souvent avec le cuivre, il faut prendre l'essai par un moyen mécanique. Si le métal est en lames ou en fils, on peut facilement le couper avec des cisailles ou de petites tenailles. Si ce sont des lingots qu'on ne peut pas laminier, ou des objets d'orfèvrerie fabriqués, on en prendra un échantillon avec un foret, ou bien on enlèvera de petits copeaux avec un grattoir en les prenant dans la partie de la pièce non encore terminée. Pour la pesée on enlèvera l'excédent du poids avec la pince-tenaille ou la lime. L'habitude fait beaucoup ici pour arriver en quelques minutes à une pesée exacte avec une bonne balance. Tout ici dépend, il est vrai, de la disposition de la balance. Avec les balances à long bras très en usage dans les laboratoires de chimie et les arrêts peu commodes dont elles sont munies, on perdrait beaucoup de temps et on pourrait n'arriver à aucun résultat. Il est bien plus facile de peser un corps déterminé que de prendre un poids donné exact d'une substance.

Les balances destinées à peser rapidement et exactement de petites quantités de substance ont un petit fléau léger de 180 millim. environ de longueur. Celles que *Deleuil*, de Paris, construit spécialement pour l'analyse de l'argent sont en acier, elles ont un fléau massif, à arêtes vives et parfaitement poli, mais elles sont dépourvues de dispositif pour l'ajustage. *Deleuil* supprime ce dernier avec intention, afin que la balance ne puisse pas être dérangée par une manœuvre intempestive des vis, car il n'a pas du tout confiance dans l'habileté manuelle du chimiste. Il livre les balances après les avoir ajustées et elles ne peuvent être dérangées par la main de l'opérateur, parce qu'aucune pièce ne peut être saisie. Elles sont extrêmement commodes, elles indiquent très sûrement $1/10$ de milligr. et lorsqu'on soulève l'arrêt elles oscillent immédiatement. A défaut d'une balance de *Deleuil*, je me sers pour la pesée des substances d'une petite balance, qui indique très exactement $1/5$ de milligr. et même $1/10$ milligr., si la charge est faible et l'opération faite avec soin. Elle a un fléau à jour comme les balances d'*Oertling*; le fléau est supporté par un arrêt et les plateaux sont également munis d'un arrêt en dessous.

Dissolution de l'essai.

La dissolution se fait dans le flacon à essai lui-même, qui doit avoir une capacité suffisante pour qu'après y avoir mis les 100 C. C. de liqueur nor-

male et 7 à 8 C. C. d'acide il y ait encore assez de vide pour pouvoir bien secouer le contenu. Les bouchons à l'émeri doivent fermer bien hermétiquement et se terminer en pointe à l'intérieur. L'acide azotique concentré dissout plus lentement l'argent que l'acide étendu, parce que l'azotate d'argent est très peu soluble dans l'acide azotique; l'acide de densité 1,2 est le plus convenable.

Pendant la dissolution on tiendra le flacon incliné, afin que les gouttelettes de liquide qui seraient projetées ne puissent pas arriver dans le col; on pourra aider la réaction en chauffant un peu au bain de sable ou au bain-marie. On chasse les vapeurs nitreuses à l'aide d'un soufflet dont la buse est munie d'un tube recourbé.

Il faut avoir soin de marquer d'un même numéro les flacons et leurs bouchons, pour ne pas faire de confusion.

Précipitation de 1 gramme d'argent.

La dissolution faite, on laisse couler dans chaque flacon juste le chlorure contenu dans la pipette de 100 C. C. exactement remplie. Pour cela, on remplit la pipette un peu au-dessus du trait de jauge, on la place sur le support à l'aide d'un bouchon qu'elle traverse, on fait affleurer juste au trait en déplaçant convenablement le doigt qui ferme la pipette, on nettoie la pointe inférieure avec un morceau de drap humide, et, plaçant le flacon avec la dissolution sous la pipette, on laisse couler le contenu d'un jet en ôtant le doigt. Aussitôt que le liquide a cessé de couler en jet continu, on éloigne le flacon, parce que les deux gouttes au plus qui tombent ensuite n'ont pas été comptées non plus, quand on a vérifié le ballon d'un litre. C'est pour cela qu'il faut que la pointe de la pipette soit environ à 1 centimètre au-dessus du goulot du flacon, afin qu'on n'ait pas besoin d'essuyer la goutte adhérente.

Dans ces analyses on peut se servir avec avantage d'une pipette fixée à un support et communiquant avec le vase contenant la solution au moyen d'un dispositif permettant de la remplir et de la vider (fig. 122). La pipette est munie de deux traits, l'un en haut, l'autre en bas dans les parties étroites, et ces traits limitent exactement les 100 C. C. En ouvrant la pince *p*, on remplit la pipette, jusqu'au-dessus du trait supérieur, puis par le robinet *n* on laisse couler le liquide jusqu'au trait 0 C. C. On place maintenant l'essai sous la pipette et ouvrant complètement la pince *n* on laisse couler jusqu'au trait 100 C. C., et on ne s'occupe pas de ce qui maintenant monte au-dessus du trait 100 C. C., parce que la pipette a été réglée de la même manière sur le flacon d'un litre. Un thermomètre, placé sur le trajet du liquide, indique la température de la solution de sel marin.

Le vase contenant cette dernière est placé sur un support ou mieux encore dans une armoire à l'abri de la lumière et de la chaleur, et au

moyen d'un siphon ou d'une tubulure inférieure son contenu s'écoule dans la pipette. Si l'on a préparé 20 à 30 litres de liqueur normale, il ne faut pas les mettre dans un seul grand flacon, parce que, l'espace vide devenant trop grand au-dessus du liquide, l'évaporation en altérerait le titre. Il vaut mieux partager la liqueur dans des flacons de 5 à 6 litres fermés avec des bouchons de caoutchouc, que l'on emploiera successivement. Le tube à boules adapté dans les bouchons est rempli avec de l'eau, afin que l'air entrant soit déjà saturé d'humidité.

Le dispositif pour le remplissage des pipettes représenté par la figure 93, p. 145, est encore plus simple. La pipette est fixée à un support et disposée de façon que le tube d'écoulement mobile du flacon contenant la solution peut par sa partie recourbée supérieurement être adapté à la partie inférieure de la pipette. Avec la main droite on ouvre la pince et on laisse le liquide monter jusqu'au-dessus du trait; puis on bouche l'orifice inférieur de la pipette avec l'indicateur de la main gauche et on laisse couler jusqu'au trait zéro. On essuie les gouttes adhérentes à la pointe de la pipette, on place l'essai au-dessous et soulevant le doigt on laisse couler à plein jet. On ne laisse pas tomber dans l'essai les gouttes qui viennent après, parce que la pipette est jaugée de la même manière.

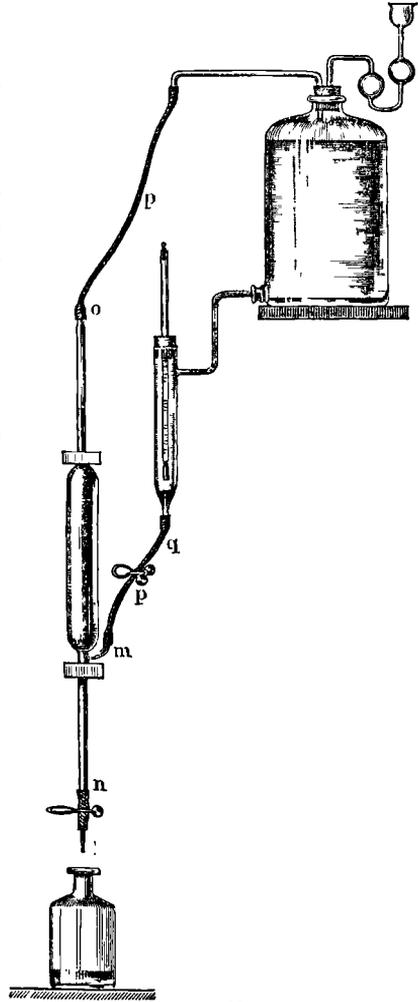


Fig. 122.

Le flacon contenant la solution de chlorure de sodium est muni d'un tube à boule rempli d'eau, au lieu du tube à acide carbonique de la figure 93, p. 145.

Toute la méthode repose sur cette supposition que la pipette de 100 C. C. laisse toujours couler la même quantité de liquide. On peut le vérifier avec une balance. Sur l'un des plateaux on place un vase en verre contenant un peu plus de 100 C. C. et à côté un poids de 100 gr., puis on fait équilibre de l'autre côté avec de la grenaille de plomb. On enlève les 100 gr. et l'on verse dans le vase suivant la règle le contenu de la pipette

remplie exactement avec de l'eau. On peut savoir ainsi s'il y a une différence en plus ou en moins. *Mulder*, qui a fait ces essais, n'a trouvé que des différences comprises entre 0 et 4 milligr., pour deux essais successifs. Toutefois, en répétant plusieurs fois de suite le remplissage, on peut arriver à des écarts de 15 à 20 milligr., et qui sont plus grands encore quand on compare les résultats de jours différents. Malgré la pureté des liquides, l'intérieur de la pipette se couvre d'une mince pellicule de substance qui l'empêche de se mouiller bien uniformément et de se vider régulièrement. Chaque fois que la pipette se vide, l'air extérieur qui y rentre apporte des poussières qui s'attachent aux parois et modifient leur cohésion pour le liquide. Il faut tenir compte aussi de l'action de la chaleur qui dilate ou contracte inégalement le verre et le liquide.

Pour avoir de bons résultats, il faut de temps en temps nettoyer l'intérieur de la pipette avec de la potasse caustique et ensuite avec de l'acide azotique ou avec du bicarbonate de potassium et de l'acide sulfurique concentré.

Plus l'orifice d'écoulement est large, plus la pipette se vide rapidement, et par conséquent plus il y aura de liquide qui viendra après couler goutte à goutte; on aura donc dans ce cas plus de chance d'irrégularités. Il faut que la durée de l'écoulement soit d'environ 2 à 2 1/2 minutes. Il ne tombe alors qu'une ou tout au plus deux gouttes après l'écoulement. Le diamètre le plus convenable de l'orifice est de 1 à 1 1/2 millimètre. Lorsque la pipette est vide, elle doit paraître bien uniformément mouillée à l'intérieur.

On évitera ces chances d'erreur en faisant souvent des contrôles avec un gramme d'argent. Ce travail, il est vrai, prend du temps et on est exposé au danger que présente une mesure de volume, mais on peut l'éviter en remplaçant la mesure de volume par une pesée. Maintenant faut-il peser le liquide ou le sel marin pur? Si l'on pèse le liquide, on a à craindre les changements qu'il a subis par l'évaporation, par le mélange des gouttelettes condensées sur les parois qui coulent dans les couches supérieures et les rendent moins concentrées que la dissolution qui est au fond du flacon. Il faudra en outre peser le liquide au moment même de faire l'essai et même le peser dans le flacon à dissolution même, car on ne peut pas transvaser de liquide sans s'exposer à des pertes et à une évaporation. En pesant dans le flacon, on pourra gêner la dissolution déjà faite, ou bien il faudra faire des calculs de correction. Il est donc bien plus simple de peser le sel solide. Quelques expériences ont montré que cela est très facile et très sûr. On emploie dans ce but du sel gemme granulé bien limpide. Nous avons dit comment on le préparait et le conservait (p. 392). On peut avec une lame d'argentan ou même de platine se faire par la double pesée un poids exact de 0,5421 gr., qui par la

double pesée aussi permettra de prendre immédiatement le poids du sel gemme pur nécessaire pour précipiter juste un gramme d'argent. On gardera ces échantillons de sel bien sec dans des tubes de verre de 5 centimètres de long sur 1 de diamètre, fermés avec un bon bouchon et conservés dans un étui. La pesée du sel marin granulé est beaucoup plus facile que celle de l'argent, puisqu'on n'en a rien à diviser; il suffit simplement de remplacer un grain par un autre, et on peut les peser d'avance quand on n'est pas pressé. Pour faire un contrôle qui servira en même temps pour toute la provision de sel marin granulé préparé, on dissout 1 gramme d'argent pur, on y ajoute 0,5421 gr. de sel, puis à peu près 100 C. C. d'eau distillée. On ferme, on secoue, on laisse éclaircir et on essaye le liquide clair avec la solution décime d'argent et celle de sel marin. Si l'on obtient les phénomènes décrits par *Mulder*, savoir un trouble léger avec l'une et avec l'autre solution, la solution de sel et le poids qu'on en a pris sont parfaitement d'accord. Mais s'il faut plus de sel que d'argent, on n'a pas précipité tout l'argent et il faudra retrancher l'excès de ce dernier. S'il a fallu 10 gouttes de solution décime de sel (correspondant à un demi C. C. de solution d'argent décime), il faut retrancher un demi-milligramme d'argent, et il faut noter que le poids d'argent précipité par le poids de chlorure de sodium n'est que 0,9995 gr. d'argent. Si l'on a employé 10 gouttes de solution décime d'argent, il y avait trop de sel et la quantité d'argent que précipite le poids de sel est 1,0005 gr. La supposition que l'argent est plus pur que le sel gemme employé n'est pas tout à fait fondée, elle est même peu vraisemblable. Si le sel est pur, 0,5421 gr. doivent précipiter juste 1 gramme d'argent. Ces nombres ont été fixés par des expériences nombreuses, faites avec le plus grand soin, avec des substances très pures et en opérant sur des quantités plus grandes que lorsqu'on fait des essais d'argent; de sorte qu'en prenant du sel marin chimiquement pur et sec, le contrôle serait inutile; et, dans le cas où il ne donne pas de résultats concordants, il ne décide pas si l'erreur provient de l'argent ou du sel.

L'emploi du sel pur pesé pour le contrôle a l'avantage d'être à l'abri de l'écoulement variable de la pipette, de la concentration du liquide normal produite par l'évaporation, de l'erreur produite par la température, de la nécessité de fermer et de nettoyer la pipette.

Il est inutile de dire qu'il faudra peser le sel avec la même balance qui aura servi à peser l'argent. Suivant *Mulder*, il faut peser à $\frac{1}{20}$ de milligramme, et à cause du rapport des poids équivalents $\frac{1}{20}$ de milligramme de sel correspond à $\frac{1}{10}$ de milligramme d'argent, en sorte que l'on peut être certain que le poids d'argent précipité est exact à 0,0001 gr. ou $\frac{1}{100}$ p. 100. C'est un bien petit travail d'introduire dans des tubes de verre 30 portions pesées de sel marin; de cette façon on ne s'évite pas seule-

ment de la peine, mais on gagne aussi en exactitude, et en outre tout l'appareil d'essai est notablement simplifié.

Si l'on prenait du sel marin ordinaire, ou une dissolution saturée de sel, il faudrait naturellement rapporter à l'argent pur. Mais comme on trouve le sel pur dans la nature, qu'on peut du reste aussi le préparer très facilement, il n'y a pas de raison pour rejeter la simplification d'un travail qui a en outre l'avantage d'avoir une grande rigueur.

Dernière opération de l'analyse.

Lorsqu'avec les 100 C. C. de solution normale de sel, ou avec 0,5421 gr. de sel pur on a précipité juste 1 gramme d'argent, il reste à précipiter

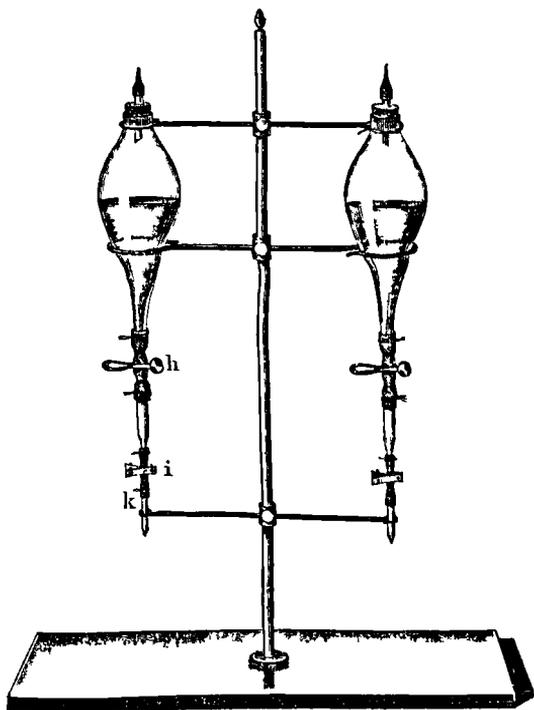


Fig. 123.

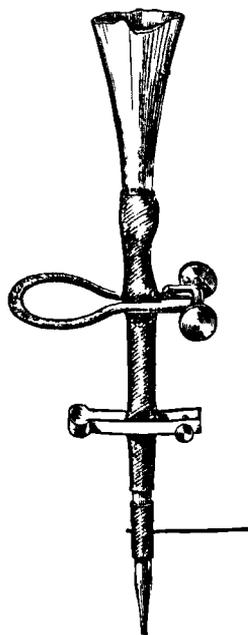


Fig. 124.

l'excès d'argent avec la solution décime. Pour cela, *Gay-Lussac* se servait d'une pipette de 1 C. C. qu'il vidait tout entière dans l'essai. *Mulder* a imaginé, pour arriver à ce résultat, un appareil à gouttes fort simple représenté dans la figure 123. Deux vases elliptiques allongés en verre, deux éprouvettes à déplacement, sont terminés en bas par un tube en caoutchouc. Celui-ci est serré par deux pinces : l'une supérieure *h* est la pince ordinaire des burettes, l'autre *i* (les deux sont représentées en grand dans la figure 124) est formée d'une lame élastique métallique

dont on peut rapprocher les branches à l'aide d'une vis, de façon que le liquide ne coule que par gouttes faciles à compter. On règle cette pièce inférieure une fois pour toutes, de sorte qu'il tombe une goutte environ par seconde. La pince supérieure arrête complètement l'écoulement, et, quand on l'ouvre, le liquide ne tombe que goutte par goutte. Le bout du tube de verre inférieur passe dans un anneau fixé au support, afin que la partie flexible de l'appareil ne puisse pas osciller et qu'il n'y ait pas de gouttes perdues. L'ouverture inférieure est telle que 20 gouttes font juste 1 C. C. L'extrémité inférieure du tube est usée, plane et matte, et tout l'extérieur du verre est frotté avec du suif. On limite ainsi la surface d'adhésion et les gouttes sont bien plus égales.

On marque à la craie sur la table le nombre des gouttes produisant un effet sensible. Quant au volume des gouttes, on le mesure en en faisant tomber un certain nombre dans un tube de 3 C. C. et l'on change les pointes d'écoulement jusqu'à ce que 20 gouttes fassent 1 C. C.

Sans doute, le système de *Mulder* est bien plus rigoureux que celui de *Gay-Lussac*, mais il demande plus de temps et de peine, et il reste à savoir s'il sera préféré par le praticien qui a beaucoup d'essais à faire dans un bureau de contrôle. Supposons que dans l'essai préliminaire on ait une erreur de cinq millièmes, il faudra, pour achever, faire tomber 100 gouttes, et compter 100 traits sur la table; il n'y a pas moyen de faire autrement avec l'appareil, quand bien même on a remarqué au trouble considérable produit par les premières gouttes que l'on est encore loin du but. Il faut en outre autant d'appareils à gouttes que d'employés.

Je préférerais pour chaque essai une petite burette à pince de 15 à 20 C. C. partagés en 1/10. Ces 10 ou 20 burettes sont fixées sur un support, l'une à côté de l'autre, et sur la table et à côté de chacune est le flacon à dissolution dans son enveloppe en carton avec un numéro d'ordre correspondant au numéro de la burette. Toutes les burettes communiquent inférieurement par un tube latéral fermé avec une pince avec le flacon renfermant la provision de solution décime de sel; on peut ainsi les remplir chacune séparément et les vider par en bas. La disposition inférieure du compte-gouttes de *Mulder* avec ses deux pinces pourrait être conservée, parce qu'elle est fort commode. En outre, la partie inférieure du tube d'écoulement doit être maintenue immobile, comme dans l'appareil de *Mulder*. Une seule burette de solution décime d'argent suffirait pour toute la table, puisqu'on ne s'en sert que pour rétablir un essai dans lequel on a dépassé le point final.

Lorsqu'on n'emploie pas de solution d'argent, on n'a rien à retrancher, on lit simplement sur la burette une fois l'expérience terminée. Comme on peut facilement apprécier les demi-divisions de la burette, on pourra évaluer les 1/2 dixièmes de C. C. et on aura ainsi autant de

rigueur qu'avec l'appareil de *Mulder*. Mais on a plus de certitude d'exactitude, parce que la grosseur des gouttes n'a plus d'influence. Si le précipité est un peu fort, on peut d'abord verser un ou plusieurs C. C. entiers et à la fin seulement procéder par gouttes. Il n'y a pas moyen de se tromper, puisque les burettes et les flacons sont étiquetés. Il faut fortement serrer le caoutchouc autour du tube, ou le mastiquer à la gomme laque pour empêcher le liquide de passer.

En résumé, l'essai consiste, après la dissolution de l'alliage, à précipiter 1 gramme d'argent avec la quantité de sel marin pesée et à achever au moyen d'une petite burette graduée en 1/10 de C. C. avec la solution décime de sel.

Produits nécessaires pour faire un essai.

1° Argent pur.

On le prépare avec du chlorure d'argent pur. On dissout de l'argent en lingot ou des pièces de monnaie dans de l'acide azotique pur, on étend l'eau distillée et on filtre en lavant dans un grand flacon. On précipite la solution avec de l'acide chlorhydrique pur ajouté en léger excès et l'on maintient en un lieu chaud assez longtemps pour que tout le chlorure d'argent se rassemble. On décante le liquide bleu, on ajoute au précipité de l'eau et encore de l'acide chlorhydrique et on laisse encore déposer. L'acide chlorhydrique dissout tous les autres métaux, même le plomb, et les sépare du chlorure d'argent. On continue les lavages jusqu'à ce que le liquide limpide ne change pas avec le sulfure d'ammonium. Tout le cuivre est alors éliminé et par suite aussi tous les autres métaux.

Il faut décomposer le chlorure d'argent, soit par voie humide, soit par voie sèche en le fondant avec du carbonate de sodium. La réduction est plus facile avec le zinc. Pour préserver l'argent de tout mélange avec les impuretés insolubles que pourrait laisser le zinc en se dissolvant, on enveloppe celui-ci dans un morceau de toile épaisse ou de vessie humide et on laisse passer hors de l'enveloppe un fil d'argent que l'on a soudé au zinc. On met le chlorure dans une capsule en porcelaine, on le laisse se déposer au fond, on ajoute de l'acide sulfurique à l'eau qui surnage, on pose le morceau de zinc préparé sur le chlorure d'argent et l'on recourbe le fil d'argent de façon qu'il plonge dans le chlorure. La réduction se fait seule et lentement; on active un peu en mettant dans un endroit chaud. On reconnaît facilement quand elle est terminée. On enlève le morceau de zinc en lavant son enveloppe pour la débarrasser des parcelles d'argent adhérentes. Tous les métaux étrangers, comme le plomb, l'étain, qui se sont séparés en poudre du zinc dissous, sont

retenus par la toile serrée ou la membrane, il n'y en a pas trace dans l'argent. On lave d'abord l'argent avec de l'acide sulfurique étendu pour enlever le peu de zinc que l'action galvanique aurait pu faire déposer, puis on achève le lavage avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité avec l'azotate de baryum. La réduction par voie humide a l'avantage de permettre de fondre de plus grandes quantités d'argent dans un petit creuset; l'argent ainsi réduit renferme toujours un peu de chlorure qu'on ne peut pas lui enlever par l'ammoniaque, mais cela ne fait rien, car on l'enlève en fondant avec le carbonate de sodium. On mélange l'argent encore humide avec un peu de borax, de carbonate de sodium et de salpêtre et on fait sécher. *Mulder* fond dans un creuset en porcelaine, ce qui vaut mieux. Mais il ne faut pas le chauffer directement à feu nu. On le place dans un creuset de Hesse en mettant du sable entre les deux. Seulement, pour que le sable ne tombe pas pendant la coulée, on en saupoudre la surface avec du borax en poudre. On peut aussi enduire à l'intérieur un creuset de Hesse avec de l'argile blanche. On met le creuset ouvert sur le feu; quand il est rouge, on le remplit avec l'argent en poudre desséché; bientôt il se concrète, on ferme le creuset avec son couvercle et on pousse le feu jusqu'à fusion tranquille, en évitant de faire bouillir, ce qui occasionnerait une perte. On verse l'argent fondu dans un moule fait en bonne terre de pipe, dans laquelle on fait des rainures avec une baguette en verre. On lave les baguettes d'argent avec de l'eau chaude pour enlever les scories et on fait laminer en feuilles de 1/2 millimètre d'épaisseur. Cet argent ne servira que pour titrer la solution de chlorure de sodium et pour les analyses de contrôle.

Le chlorure d'argent venant des essais ne peut pas être transformé en argent fin par une seule opération. Il faut d'abord le réduire et transformer une seconde fois en azotate l'argent fondu qu'on en a obtenu.

Il faut rejeter les procédés de réduction avec le charbon, parce que l'argent retient facilement du carbone. Il faut aussi éviter la présence du fer métallique ou oxydé, parce que l'argent renfermerait facilement du fer.

On peut aussi grenailier l'argent en le versant fondu dans de l'eau froide; on évite ainsi le laminage.

2° Acide azotique.

Le moyen le plus facile et le plus certain de purifier l'acide azotique, c'est de le rectifier avec du bichromate de potassium. L'acide chlorhydrique qu'il pourrait renfermer est très promptement transformé en chlore et l'acide azoteux changé en acide azotique. Aussitôt que l'acide qui passe à la distillation ne montre plus trace de chlore avec l'argent, on change de récipient et on achève de distiller presque à siccité.

Les procédés de purification avec l'argent sont mauvais. S'il y a un peu

de chlorure d'argent dans la cornue, on a un dégagement de chlore pendant presque toute la distillation, tandis que sans argent le chlore disparaît bientôt tout au commencement. C'est que le chlorure d'argent avec l'acide azotique bouillant se change peu à peu en chlore gazeux et en azotate d'argent. On ne rectifie guère que des acides dont la densité est de 1,4 à 1,44; ils donnent très facilement leur chlore au commencement et ce chlore se perd presque tout dans l'air. L'acide azotique mélangé de chlore que l'on condense d'abord en contient si peu, qu'avec l'azotate d'argent il donne à peine un précipité, mais seulement un trouble. Ce produit impur distillé avec le bichromate de potassium donne encore $\frac{3}{4}$ d'acide pur. Quand *Mulder* parle de la purification de l'acide azotique comme d'une opération fastidieuse et qui ne rapporte pas ce qu'elle coûte, il entend probablement parler d'un acide étendu et très impur, et distillé sans bichromate. Dans une fabrique de produits chimiques, c'est au contraire une opération facile et fructueuse, et qui permet de préparer facilement des bombonnes d'acide pur.

3° Sel marin.

Le sel du commerce peut aisément se purifier, mais il n'est pas commode à peser pour les précipitations, parce qu'on ne peut pas l'avoir facilement en grains et il contient toujours beaucoup de poussière fine. La petite quantité de sel dont on a besoin dans les essais d'argent, puisqu'un kilogramme suffit pour faire 1850 essais, permet de se procurer assez facilement du sel gemme pur *transparent*. Il suffit de s'assurer qu'il ne renferme pas d'acide sulfurique, du calcium, du magnésium ou d'autres métaux.

Avec le sel du commerce, on peut préparer du sel pur en éliminant l'acide sulfurique, le calcium, le magnésium et le fer. On ajoute un peu d'eau de baryte qui précipite le magnésium et l'acide sulfurique, puis, sans filtrer, un léger excès de carbonate de sodium. On précipite ainsi le baryum et le calcium. On laisse reposer à une douce chaleur, on filtre et on amène à cristallisation en chauffant, mais pas à siccité. On peut faire cristalliser une seconde fois. On dessèche les cristaux dans une capsule, on les broie, on les chauffe à 300° et on les conserve dans un flacon fermé à l'aide d'un tube à chlorure de calcium. On s'en sert pour faire la solution normale, lorsqu'on ne peut pas se procurer de sel gemme. On peut aussi faire usage de la solution saturée de sel, la seule peut-être sur laquelle la température n'ait pas d'influence.

Suivant *Fuchs*, 100 parties d'eau dissolvent 36 parties de sel, et suivant *Fehling* 35,91. La solution saturée a pour densité 1,2046 suivant *Karsten* et 1,205 suivant *Anthon*; nous avons trouvé 1,204. 10 C. C. doivent contenir 3,183 gr. de sel. *Liebig* a trouvé 3,184 gr. comme moyenne de quatre

analyses sur 10 C. C. Pour faire une dissolution contenant par litre 5,421 gr. de sel, il faudra donc prendre $\frac{5,421 \times 10}{3,184} = 17,02$ C. C. ou 17 C. C. qu'on puisera avec une pipette, qu'on versera dans le flacon d'un litre et on achèvera de remplir jusqu'au trait avec de l'eau distillée. *Mulder* a trouvé qu'à 15° il fallait prendre 17,13 C. C. On ne devra pas évidemment se contenter de cette seule préparation, parce qu'il pourrait y avoir une légère inexactitude dans la pipette, et en outre l'adhésion du liquide après le vase peut modifier l'écoulement. C'est sans doute pour cela que *Mulder* a cru devoir prendre un nombre un peu plus grand que celui indiqué par le calcul. En somme, la solution saturée offre un moyen commode de faire une solution normale presque rigoureuse, qu'il faudra cependant à l'aide de la pipette de 100 C. C. comparer à 1 gramme d'argent, pour savoir la correction à faire. Il ne sera toutefois pas nécessaire de faire réellement la correction, car, puisqu'il faut à la fin de chaque essai faire un calcul, il importe peu qu'on ait à calculer la première précipitation principale avec le nombre 1000 ou avec le nombre 998 ou 1002.

Correction relative à la température.

A cause de la dilatabilité des liquides, les liqueurs normales ne sont rigoureuses que pour la température à laquelle elles ont été préparées. Si le liquide est chaud, les 100 C. C. de solution de sel ne renferment pas la quantité de chlorure suffisante pour précipiter 1 gramme d'argent; s'il est plus froid que la température normale, la quantité est trop grande. On devrait donc prendre dans le premier cas un peu plus de solution et dans le second un peu moins. Mais quand on ne s'éloigne pas trop de la température normale, les erreurs sont peu importantes.

Dans les hôtels de monnaie les liqueurs sont ordinairement préparées à 15°. Le tableau suivant indique la correction en millièmes pour les températures correspondantes :

| | | | | | | | | | |
|--------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| De 10 à 12°, | de 13 à 14° | à 15° | à 16° | 17° | 18° | 19° | 20° | 21° | 22° |
| + 0,2 | + 0,1 | 0 | - 0,1 | - 0,2 | - 0,3 | - 0,5 | - 0,6 | - 0,8 | - 1. |

Ce sont les nombres qu'il faut ajouter ou retrancher après l'analyse faite. Ainsi on trouve à 18° un titre de 847 millièmes, le titre vrai sera $847 - 0,3 = 846,7$.

Métaux étrangers alliés à l'argent.

Des expériences effectuées sur cet objet, il résulte que le cuivre, avec lequel l'argent se trouve le plus fréquemment allié, exerce de l'influence sur le résultat lorsque sa quantité dépasse 50 p. 100. Dans ce dernier cas, on réduit la teneur en cuivre en ajoutant à l'essai une quantité pesée d'ar-

gent pur. Le manganèse, le fer, le zinc, le cadmium, le nickel, l'arsenic, le palladium sont sans influence notable, mais il n'en est pas de même pour l'étain. En traitant par l'acide azotique, il se forme de l'acide métastannique qui ne se dépose pas facilement et rend l'observation bien plus difficile. Il vaut mieux dans ce cas dissoudre dans l'acide sulfurique, qui forme du sulfate de protoxyde d'étain. S'il y a du platine allié à l'argent, il se dissout dans l'acide azotique avec l'argent, mais il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré.

Le bismuth est aussi fort gênant, parce qu'il forme avec le chlorure de sodium un oxychlorure insoluble, et alors on trouverait un titre bien trop élevé. L'addition d'acide tartrique maintient le bismuth en solution et le sel marin ne le précipite plus.

Mais c'est le mercure qui altère surtout l'exactitude des résultats. En dissolvant l'essai dans l'acide azotique, il se forme de l'azotate de bioxyde de mercure, qui forme avec le chlorure d'argent un sel double soluble. Dans cette dissolution, comme dans celle du chlorure d'argent par l'azotate de sodium, le chlorure de sodium précipite le chlorure d'argent en transformant le nitrate de mercure en bichlorure qui n'a plus d'action dissolvante. Il y aurait donc encore ici une sorte de point neutre à saisir, mais les deux limites extrêmes sont bien plus éloignées que dans le cas où il ne s'agit que d'argent pur. A la température de l'ébullition, l'action dissolvante de l'azotate de mercure sur le chlorure d'argent est telle, qu'en employant 1 gramme d'argent les 100 C. C. de solution normale de sel ne forment pas de précipité. Suivant *Weltzien*¹, l'azotate d'argent dissout également l'iode d'argent. Si la solution est au point neutre, elle précipite aussi bien par la solution de sel que par la solution d'argent. Pour parer à cet inconvénient, *Levol* a proposé d'ajouter un acétate alcalin. L'acétate de sodium transforme l'azotate de bioxyde de mercure en azotate de sodium et en acétate de mercure sans action dissolvante appréciable sur le chlorure d'argent. En répétant l'analyse, on pourrait éliminer le mercure par calcination.

Du reste, le mercure ne peut se trouver ni dans les monnaies, ni dans les objets d'orfèvrerie, à cause des fusions que subissent les alliages. On n'en peut rencontrer que dans les lingots provenant de l'argent sortant des ateliers d'amalgame.

Solidification des alliages d'argent.

Lorsqu'un alliage d'argent et de cuivre fondu se solidifie en se refroidissant, les éléments se séparent dans une certaine mesure. L'alliage le moins fusible se solidifie le premier et retient dans sa masse un alliage plus fu-

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCV, 127.

sible, en quelque sorte comme une éponge imprégnée d'eau. La partie la plus fusible peut enfin être expulsée de cette sorte de masse spongieuse par la solidification croissante de parties moins fusibles. Comme le refroidissement a lieu par l'extérieur, c'est dans la partie centrale du lingot qu'on trouvera la masse plus fusible. Ce phénomène porte le nom de liquation. C'est un phénomène analogue qui se passe dans le procédé de *Pattinson* pour l'affinage du plomb argentifère; là, en effet, on enlève un alliage de plomb et d'argent plus fusible qui s'écoule, comme l'eau d'une éponge, d'une masse de plomb pauvre déjà solidifié. On avait déjà été averti de ces phénomènes dans la pratique des analyses par la remarque que les résultats obtenus avec diverses parties du même lingot donnaient des différences plus grandes que celles attribuables à la méthode elle-même. Ce n'est pas seulement l'argent impur, mais aussi celui à 997 millièmes qui offre ces phénomènes de liquation. L'alliage à 718,93 seul ne se sépare pas, tous les autres plus riches ou moins riches ne se solidifient pas en une masse homogène et même les résultats ne sont pas toujours réguliers en ce sens que les parties internes solidifiées les dernières peuvent être plus riches ou plus pauvres que la partie extérieure. *Levol* a essayé une barre d'argent, dans laquelle on avait enlevé 40 pièces de un franc; elle devait être à 900 millièmes, et cependant les différentes parties ont donné à l'analyse des résultats variables entre 900,44 et 897,3, par conséquent des écarts de 3,14 millièmes.

Dans les lingots d'un titre élevé, les arêtes sont plus pauvres, l'intérieur est plus riche. *Mulder* avec une pièce hollandaise de 2 1/2 florins a trouvé des différences de 1,5 à 1,7 millième. Ces faits nous donnent une idée de la limite de la rigueur que l'on peut demander à l'analyse. Si dans une même pièce on peut avoir des différences de 1,7 millième, il n'est certes pas nécessaire de perdre du temps à chercher à pousser la rigueur au 1/20 de millième. L'analyse donne la composition de l'échantillon sur lequel elle porte, mais elle ne fait rien savoir de rigoureux sur le contenu d'un creuset, pas même sur le titre exact d'une pièce de monnaie. Le chimiste perfectionne la méthode : on en fera l'usage qu'on voudra. Le phénomène de liquation, que l'on ne peut pas empêcher, nous prouve que les analyses de *Gay-Lussac* poussées au 1/2 millième sont bien suffisantes et dépassent même les limites que l'on peut atteindre ici.

b. AVEC L'IODURE DE POTASSIUM.

Cette méthode, proposée par *Hermann Vogel*¹, repose sur la décomposition de l'iodure bleu d'amidon par une dissolution d'argent, ce qui donne de l'iodure d'argent et fait disparaître la couleur bleue.

¹ *Pogg. Ann.*, CXXIV, 347.

L'argent est dissous dans l'acide azotique; il ne faut pas qu'il y ait de métaux pouvant gêner la réaction et surtout pas de cuivre, ce qui limite beaucoup les applications du procédé et ne le rend guère propre qu'au dosage des liquides photographiques, dans lesquels on sait qu'il ne peut pas y avoir de cuivre. Abstraction faite de ces liquides, il n'y a guère de solutions d'argent qui remplissent ces conditions.

Il faut, pour appliquer la méthode, une solution d'amidon exempte de chlore, et *Vogel* a proposé de lui donner de la stabilité en y ajoutant du salpêtre, mais cela ne réussit pas. En outre, on prépare une dissolution décime d'iodure de potassium avec 16,557 gr. d'iodure pur dans un litre et enfin la solution décime ordinaire d'argent à 16,955 gr. d'azotate d'argent par litre. En même temps, il faut faire usage de l'acide hypoazotique ou de l'azotite de potassium pur. Si l'on met un peu d'azotite de potassium dans une solution acide d'argent, il ne se produit rien. Si les liqueurs sont neutres, on a un précipité blanc d'azotite d'argent, qui disparaît par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique pur.

Pour opérer, on ajoute donc à la dissolution d'argent de la solution d'amidon et de l'azotite de potassium, puis on verse la solution décime d'iodure de potassium avec la burette graduée jusqu'à ce que, en agitant, il se produise une coloration bleu pâle, qui se change en une teinte verdâtre à cause de l'iodure d'argent jaune formé. En effet, tant qu'il y a de l'argent dans la liqueur, il se forme de l'iodure d'argent insoluble; quand tout l'argent est précipité, une goutte de la solution d'iodure est décomposée par l'azotite de potassium acide avec dépôt d'iode qui colore l'amidon en bleu. Mais ce changement de couleur n'est pas aussi facile à saisir que la disparition de la couleur bleue par addition de la solution décime d'argent. Pour des essais approchés un seul liquide volumétrique suffira, mais pour une analyse plus exacte il en faudra deux. On retranchera donc des C. C. d'iodure de potassium les C. C. de la solution décime d'argent ajoutés à la fin pour faire disparaître la couleur bleue, et on calculera la différence en argent métallique, chaque C. C. de la solution d'iodure décime correspondant à 0,010766 gr. d'argent. Pour éviter l'action de l'acide azoteux sur l'amidon, il faudra opérer avec des liqueurs très étendues et froides et mener l'opération rapidement. La méthode n'est ni meilleure ni plus commode que celle avec la solution décime de sel marin; elle a en outre le désavantage de ne pouvoir pas s'appliquer en présence des sels de cuivre, parce que ceux-ci précipitent du protoiodure de cuivre, qui échappe à la réaction.

Il faut ajouter ici que *Pisani*¹ a employé l'iodure bleu d'amidon pour doser l'argent. Il le prépare en agitant avec de l'iode une solution filtrée

¹ *Annales des mines*, X, 83.

d'amidon. Cette liqueur bleue est décolorée par la solution d'argent, mais elle l'est aussi par les sels de protoxyde d'étain, l'acide arsénieux, les sels d'antimoine et d'autres encore. En outre, la solution d'iodure d'amidon est tellement étendue qu'on ne peut s'en servir que pour mesurer de très petites quantités d'argent (environ 0,010 gr.). Or comme il arrive rarement que l'argent ne soit pas accompagné de métaux qui gênent la réaction, et que d'autre part on ne l'a presque jamais en si petite quantité, on voit que la méthode est très restreinte dans son usage. Si l'on veut faire une liqueur concentrée d'iodure d'amidon, celui-ci ne tarde pas à se déposer au sein d'un liquide coloré en brun. Pourquoi chercher d'autres méthodes quand précisément pour l'argent nous en avons une si rigoureuse, si commode avec le chlorure de sodium, soit avec des indicateurs, soit par simple précipitation.

C. AVEC LE SULFOCYANURE D'AMMONIUM, D'APRÈS J. VOLHARD ¹.

Le principe de cette méthode a déjà été exposé à propos du dosage du cyanogène et des halogènes (voy. p. 363). Le titrage de l'argent est donc basé sur la précipitation de ce métal en solution acide sous forme de sulfocyanure, à l'aide d'un sulfocyanure alcalin et avec un sel de peroxyde de fer comme indicateur. Relativement à la préparation des liqueurs normales et au titrage lui-même, nous renvoyons à l'article Cyanogène (voy. p. 363). Pour le dosage de l'argent, *Volhard* donne à la solution de sulfocyanure d'ammonium une force telle que 1 C. C. correspond à 1 milligr. d'argent.

Pour obtenir des résultats exacts, il est nécessaire que le liquide soit fortement acide et contienne un excès de sel de peroxyde de fer, parce que la présence de l'acide azotique nuit à la production de la coloration rouge, lorsqu'il n'y a que peu de fer. C'est pourquoi il est indispensable d'observer les proportions précédemment indiquées entre le liquide à titrer et le sulfate de peroxyde de fer et d'ammonium. L'acide azoteux libre décomposant l'acide sulfocyanhydrique et d'autre part l'acide azotique oxydant l'acide à *chaud*, il faut par une longue ébullition de la solution éliminer complètement l'acide azoteux et effectuer le titrage dans le liquide refroidi. Si l'on emploie pour le dosage 1 gr. de l'alliage d'argent, chaque centimètre cube de la solution de sulfocyanure de la force indiquée correspond à 10 p. 1000 d'argent fin.

La méthode de *Volhard* offre sur celle de *Gay-Lussac* un réel avantage, surtout à cause de sa simplicité et de la possibilité de pouvoir déterminer sans coupellation à 1/1000 près la teneur en argent fin. Elle est tout aussi exacte. *Volhard* donne dans les *Annales de Liebig* (CXC, 20) une série de dosages comparés, effectués par *H. Riederer*, essayeur de la

¹ Voy. C. Balling, *Manuel pratique de l'art de l'essayeur*, trad. par L. Gautier, p. 407.

monnaie à Munich, à l'aide des méthodes de *Gay-Lussac* et de *Volhard* et par coupellation; les résultats obtenus à l'aide des deux premières méthodes sont sensiblement concordants et ils sont un peu plus élevés que ceux fournis par la coupellation. *O. Lindmann* a également fait des expériences comparées analogues, qu'il a publiées dans le *Journal de Frésenius* (*Zeitsch. f. anal. Chem.*, XIV, 352).

Relativement à la présence d'autres métaux, *Volhard* a trouvé que la teneur en cuivre peut s'élever jusqu'à 70 p. 100, par conséquent plus haut que dans la méthode de *Gay-Lussac*. Lorsque la teneur en cuivre a atteint ce maximum, il faut la réduire comme il a été dit précédemment, en ajoutant une quantité pesée d'argent. Le liquide à titrer ne doit contenir ni *palladium* ni *mercure*; la présence du *cobalt* et du *nickel* empêche seulement de reconnaître la réaction finale, de sorte qu'il faut une certaine habitude pour conduire le titrage. Les autres métaux que l'on peut rencontrer dans les essais des alliages d'argent : *plomb*, *cadmium*, *thallium*, *étain*, *antimoine*, *arsenic*, *bismuth*, *fer*, *manganèse* et *zinc*, sont sans influence. Sous ce rapport, la méthode de *Volhard* offre donc aussi de véritables avantages sur celle de *Gay-Lussac*.

Alcalis, carbonates alcalins, terres alcalines, acide carbonique, azote, etc., dosés par l'argent.

1 C. C. de solution décime d'argent = $\frac{1}{10000}$ d'équiv. de chacune de ces substances.

La facilité et la rigueur avec lesquelles on peut doser le chlore d'après les méthodes de *Fr. Mohr* et de *J. Volhard* permettent d'étendre ces méthodes à un grand nombre de cas. On peut l'appliquer à tous les corps qui peuvent se transformer en chlorures neutres. La quantité de chlore connue, on en conclut celle de la substance qui lui est combinée. On en changera facilement les oxydes et les carbonates en chlorures neutres en les traitant par l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et chauffant de 110° à 120°.

1. On saturera jusqu'à réaction un peu acide l'*ammoniaque* pure avec de l'acide chlorhydrique, on évaporera sans faire bouillir dans une capsule en porcelaine et on desséchera complètement en chauffant jusqu'à 120° et remuant avec un agitateur en verre. On essayera avec le tournesol si la solution de chlorure d'ammonium est neutre et on dosera le chlore avec la solution décime d'argent.

Cependant cette méthode ne donne pas des résultats aussi précis que le dosage alcalimétrique, parce que le chlorure d'ammonium se dissocie un peu pendant l'évaporation et qu'il s'en volatilise une petite quantité pendant la dessiccation.

2. *Carbonate d'ammonium.*

a. On dose l'ammoniaque comme au n° 1.

b. Pour l'acide carbonique, on précipite avec du chlorure de baryum et de l'ammoniaque, on fait bouillir, on filtre, on lave le carbonate de baryum. On le dissout avec de l'acide chlorhydrique chaud sur le filtre même que l'on couvre avec un verre de montre, on lave le filtre en recueillant les eaux de lavage dans la dissolution, on évapore à siccité. Le chlorure de baryum donnera avec le chromate de potassium un précipité jaune de chromate de baryum. Pour éviter cela, on ajoute un léger excès d'une solution de sulfate de sodium pur, bien exempt de chlore, ou du sulfate de potassium. Le sulfate de baryum qui se forme n'empêche pas de saisir la fin de la réaction, elle la rend même plus nette.

3. *Carbonate de potassium ou de sodium.* S'ils renferment du chlore, on le dose d'abord. Si, à cause de la forte alcalinité de la liqueur, la réaction était moins nette, on peut, si l'on doit employer la méthode de *Mohr*, neutraliser une partie des carbonates alcalins avec de l'acide azotique, ou bien ajouter de l'azotate de calcium ou de baryum, ce qui rend la liqueur neutre et enlève l'alcalinité au précipité. On traite ensuite un second essai par l'acide chlorhydrique comme il est dit au n° 2.

4. *Carbonates de calcium, de baryum, de strontium.* On les transforme en chlorures et on dose le chlore. Avec les chlorures de baryum et de strontium on ajoute du sulfate de potassium avant le dosage. Le chromate de calcium est soluble.

5. *Sels organiques alcalins ou terreux.* Par la calcination on les transforme en carbonates, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, on filtre, on évapore à siccité et l'on dose le chlore.

6. *Acide carbonique.* S'il est dissous dans un liquide, on précipite avec du chlorure de baryum et de l'ammoniaque, on fait bouillir, et l'on achève comme au n° 2. Si l'acide carbonique est gazeux, on le fait absorber par de l'eau de baryte et on traite ensuite le carbonate de baryum comme au n° 4.

7. *Chlorates.* S'ils ne renferment pas de chlore précipitable par l'argent, on les transforme en chlorures par calcination. Il faut s'assurer qu'il n'y a pas d'hypochlorites, en essayant avec l'iodure de potassium et l'amidon. Les perchlorates se distinguent des chlorates, parce qu'ils ne donnent pas de coloration jaune avec l'acide sulfurique.

8. *Azote des matières organiques.* On fait arriver le mélange gazeux, provenant de la combustion de la matière avec de la chaux sodée, dans un tube à absorption de *Will* et *Varrentrapp* ou un appareil de *Péligot* (fig. 125) rempli d'acide chlorhydrique. On évapore à siccité comme au n° 1 et on dose le chlore avec la solution décime d'argent. Cette manière d'opérer est bien plus facile et plus certaine que la pesée du chlorure double de platine et d'ammonium.

9. Les *azotates* neutres et exempts de chlore, évaporés à siccité avec de l'acide chlorhydrique, se changent en chlorures dans lesquels on dosera le chlore.

10. *Alcalinité dans les minéraux.* On désagrège la poudre du minéral inattaquable par les acides avec un corps exempt d'alcalis. On pourra prendre le mélange de *Smith*, savoir : pour 1 partie de minéral, 1 partie de spath fluor et 4 à 5 parties de carbonate de calcium précipité ; ou bien,

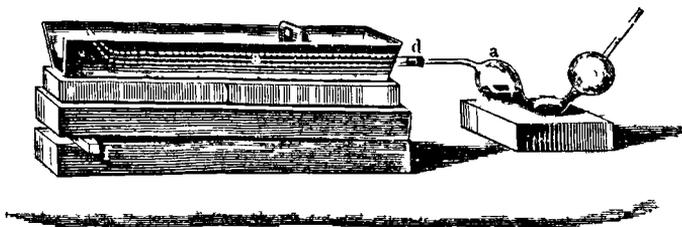


Fig. 125. — Appareil à absorption Will-Varentrapp.

5 à 6 parties de carbonate de calcium et 1/2 à 3/4 partie de sel ammoniac, ou 3 à 4 parties de carbonate de baryum avec 2 parties de chlorure de baryum.

Cette addition de spath fluor, de sel ammoniac et de chlorure de baryum n'a d'autre but que de rendre le mélange plus fusible. On chauffe la masse fondue avec de l'acide chlorhydrique étendu, on évapore à siccité, on reprend par l'eau, on ajoute de l'eau de baryte pour précipiter le peu de magnésium qui pourrait se trouver dans la dissolution et on filtre, s'il le faut, pour éliminer le précipité magnésien ; on précipite le liquide filtré avec du carbonate d'ammonium, on filtre, on évapore à siccité, et l'on chasse le sel ammoniac en chauffant au rouge dans un creuset en platine couvert ou dans une capsule en porcelaine. On pèse alors tout le résidu de chlorures avec le creuset dont on a fait la tare. On dissout dans l'eau et l'on dose le chlore d'après *Volhard* ou *Mohr*. On a de cette façon deux données : 1° le poids total des chlorures, qui peuvent être seulement du chlorure de potassium ou de sodium, ou bien un mélange des deux, et 2° la quantité de chlore qu'ils renferment. On peut en déduire par voie indirecte la quantité de potassium et celle de sodium.

Ces indications sont obtenues directement en grammes.

Soit P le poids total des chlorures, p celui du chlore, x celui du chlorure de potassium, y celui du chlorure de sodium. On aura d'abord :

$$I. \quad x + y = P.$$

D'après sa formule, le chlorure de potassium renferme $\frac{36,37}{74,4}$ de chlore = 0,4754 ; le chlorure de sodium en contient $\frac{35,37}{68,37} = 0,60596$.

x de chlorure de potassium contiennent donc 0,4754. x de chlore,
 y — sodium — 0,60596. y de chlore.

La teneur en chlore des chlorures de potassium et de sodium a été trouvée = p , par conséquent :

$$\text{II.} \quad x. 0,4754 + y. 0,60596 = p.$$

D'après l'équation I, $y = P - x$; si nous substituons cette valeur à y de l'équation II, nous avons :

$$\begin{aligned} x. 0,4754 + (P - x). 0,60596 &= p, \text{ d'où} \\ x. 0,4754 + P. 0,60596 - x. 0,60596 &= p; \text{ en outre} \\ x. (0,60596 - 0,4754) &= P. 0,60596 - p \\ x &= \frac{0,60596 P - p}{0,13056} \end{aligned}$$

ou encore plus simplement : $x = 4,6413 P - 7,6585 p =$ chlorure de potassium.

On obtient le chlorure de sodium en retranchant le chlorure de potassium de la somme P .

Pour transformer les chlorures de potassium et de sodium en oxydes, on a :

$$\begin{aligned} \text{Chlorure de potassium} &\times 0,63185 = \text{oxyde de potassium.} \\ \text{Chlorure de sodium} &\times 0,53067 = \text{oxyde de sodium.} \end{aligned}$$

En différenciant la valeur de x par rapport à P ou à p , on a :

$$\frac{dx}{dP} = 4,64, \text{ et } \frac{dx}{dp} = - 7,66,$$

c'est-à-dire qu'une erreur dans la pesée du poids total P des chlorures donne une erreur 4,64 plus forte dans le dosage du chlorure de potassium, et une erreur dans la détermination du chlore total est multipliée par 7,66, mais en sens contraire. Ainsi, en prenant un poids trop fort pour le poids total P , on trouvera trop de chlorure de potassium, tandis que la même erreur dans le dosage du chlore donnera un poids trop faible pour le même chlorure. On voit d'après cela qu'il ne faut appliquer cette méthode indirecte qu'avec circonspection.

Voici quelques analyses de contrôle.

Dans une capsule en porcelaine on traita par l'acide chlorhydrique étendu 0,5 gr. de carbonate de sodium pur récemment calciné; la capsule était couverte avec un verre de montre. Après la dissolution, le verre de montre fut lavé et la capsule placée dans une étuve de façon à être chauffée par en haut. Au bout de quelques heures, le liquide évaporé laissa une masse saline, qui fut redissoute dans l'eau et était tout à fait neutre. On

en fit 300 C. C. On prit deux fois 100 C. C. qu'on titra au rouge avec le chromate de potassium et la solution décime d'argent. Il fallut juste chaque fois 31,5 C. C., ce qui fait pour les 300 C. C., en retranchant 0,1 C. C. pour l'excès ajouté dans les trois essais, 94,4 C. C. de solution décime d'argent. En multipliant par 0,0053, on trouve 0,50032 gr. de carbonate de sodium, au lieu de 0,500 gr.

Cette analyse permet en même temps de doser :

1. L'acide carbonique;
2. La soude;
3. Le chlore;
4. Le chlorure de sodium,
5. Le carbonate de sodium,

à savoir 1 et 2 en tant qu'éléments du carbonate de sodium, 3 en supposant le chlore correspondant à la quantité de sodium, et 4 en admettant la transformation du carbonate. Calculons ces divers corps en partant de leurs poids équivalents pour 0,5 gr. de carbonate de sodium pur :

| | D'après la formule. | D'après l'analyse. |
|-------------------------|---------------------|--------------------|
| Acide carbonique..... | 0,20732 gr. | 0,20716 gr. |
| Oxyde de sodium..... | 0,29267 — | 0,29245 — |
| Chlore | 0,33415 — | 0,33389 — |
| Chlorure de sodium..... | 0,5515 — | 0,55101 — |

On pourrait même, en regardant l'acide carbonique comme provenant de la combustion du carbone, calculer ce dernier et on trouverait :

| | Calculé. | Trouvé. |
|--------------|------------|------------|
| Carbone..... | 0,0566 gr. | 0,0564 gr. |

Ainsi dans les analyses organiques, après avoir arrêté l'acide carbonique à l'état de carbonate, on pourrait changer celui-ci en chlorure et y doser le chlore, mais cette manière de procéder n'est pas plus avantageuse que la méthode pondérale.

1 gramme de carbonate de baryum sec fut dissous dans l'acide chlorhydrique et évaporé à siccité. On fit redissoudre, on précipita par le sulfate de sodium, on ajouta un peu de chromate de potassium, on filtra dans un flacon de 300 C. C. et on lava avec soin. 100 C. C. exigèrent 34 C. C. de solution d'argent, donc en tout $34 \times 3 = 102$ C. C., qui multipliés par 0,009826 donnent 1,0023 de carbonate de baryum. En calculant l'acide carbonique, on trouve dans 1 gr. de carbonate de baryum 0,2246 gr. et le calcul fournit 0,2233 gr.

Si l'on a précipité le potassium sous forme de chlorure de potassium et de platine, on peut décomposer ce sel par calcination avec le double de sou poids d'oxalate de sodium et dans le liquide filtré doser le chlore avec la

solution décime d'argent. 1 C. C. Ag. décime = 0,004701 gr. de potasse (K²O).

Ces exemples suffisent pour montrer l'exactitude de la méthode et les cas nombreux où on peut l'appliquer.

Protoxyde de mercure.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | POIDS A PRENDRE POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE SEL MARIN = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE SEL MARIN CORRESPOND A |
|-------------------------------------|-------------------|---------------------|--|--|
| 417. Protoxyde de mer- cure..... | Hg ² O | 207,78 | 2,0778 gr. | 0,020778 gr. |

Les sels solubles de protoxyde de mercure sont décomposés par le chlorure de sodium, qui y forme un précipité blanc insoluble de protochlorure de mercure. Mais, comme ce précipité ne se rassemble pas en flocons comme le chlorure d'argent, on ne peut pas juger de la fin de l'opération par la cessation du trouble dans la liqueur éclaircie. Il faut alors ajouter en excès un volume mesuré de chlorure de sodium titré, filtrer et doser avec une solution titrée d'argent, d'après la méthode de *Mohr* (p. 369) ou celle de *Volhard* (p. 373), l'excès de chlorure de sodium. C'est, comme on voit, une méthode par reste.

On dissout le sel de protoxyde, qui est le plus souvent l'azotate, et pour cela il faut avec les sels neutres ajouter un peu d'acide azotique. On place la solution limpide sous la burette remplie de chlorure de sodium et on fait couler un léger excès de sel. Pour savoir si l'on a atteint le but, on laisse déposer quelque temps et on fait couler quelques gouttes de la solution salée le long des parois du vase. On peut ainsi reconnaître facilement si l'on a dépassé la précipitation complète, mais on ne pourrait pas arriver à savoir le moment juste où elle avait lieu. On sépare le protochlorure par filtration, on lave complètement en attendant chaque fois que le filtre soit bien vide avant de reverser de l'eau, pour ne pas trop étendre la liqueur. Le liquide filtré est acide. On y ajoute, si l'on emploie la méthode de *Mohr*, du chromate neutre de potassium qui, passant à l'état de sel acide, prend une couleur rouge. On verse goutte à goutte une solution de carbonate de sodium exempt de chlore jusqu'à ce que la couleur passe au jaune serin. On place le liquide sous la burette remplie de la solution d'argent et l'on en fait tomber quelques gouttes. S'il se forme une tache rouge sang, c'est

que la liqueur est bien neutre ou faiblement alcaline. La coloration produite par les premières gouttes de la solution d'argent doit disparaître, sans quoi on ne serait pas certain d'avoir employé un excès de chlorure de sodium. S'il ne se forme pas de tache rouge, le liquide est encore acide, il faut ajouter un peu de carbonate de sodium. On verse alors la liqueur décime d'argent jusqu'à ce que la coloration rouge soit persistante. On retranche les C. C. de la solution d'argent du nombre de C. C. de solution de sel marin ajoutés et la différence permet de calculer le protoxyde de mercure.

Pour le dosage du chlore en excès d'après la méthode de *Volhard*, voyez page 373.

Pour essayer la méthode, on prit 0,5 gr. d'azotate de protoxyde de mercure cristallisé en aiguilles; on fit dissoudre dans de l'eau distillée avec quelques gouttes d'acide azotique, et on précipita avec la solution décime de chlorure de sodium. Avec 20 C. C. le liquide surnageant ne produisait plus de trouble. On filtra, on ajouta le chromate de potassium, on sursatura faiblement avec du carbonate de sodium exempt de chlore, puis enfin on versa la solution décime d'argent jusqu'à coloration rouge. Il en fallut juste 1 C. C. Il y eut donc 19 C. C. de sel marin employés pour la précipitation. $19 \times 0,020778 = 0,33478$ gr. de protoxyde de mercure ou 78,95 p. 100.

Pour contrôler ce résultat, on chauffa dans un creuset de porcelaine taré 1 gramme du même sel avec la lampe à alcool, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de vapeurs rutilantes. Le creuset était couvert avec un petit verre de montre. On reconnaît que la décomposition est complète à ce que la dernière trace de coloration jaune disparaît au milieu de la masse saline, qui a pris partout la couleur noire du bioxyde de mercure chaud. C'est le procédé de dosage le plus simple et celui qui fut employé par *Marignac* dans son étude sur les azotates de mercure. Il se dépose sur le verre de montre une légère couche de sel de mercure que l'on peut estimer correspondre à 0,002 gr. d'oxyde de mercure. Le bioxyde de mercure obtenu par ce moyen pesait 0,822 gr. = 82,2 p. 100.

Si l'on calcule les 78,95 p. 100 de protoxyde en bioxyde, d'après le rapport 215,75 : 207,78, on trouve 81,98 p. 100 de bioxyde, par conséquent un accord parfait avec l'analyse précédente.

Un autre azotate de protoxyde en cristaux compacts donna avec 1 gramme traité par la chaleur 0,737 gr. et 0,738 gr. de bioxyde de mercure. — D'autre part, 1 gramme dissous, précipité par 36,8 C. C. de sel marin, exigea en outre 2,6 C. C. de solution d'argent. Donc 34,2 C. C. de solution de sel marin correspondent à 0,7114 gr. de protoxyde ou 71,14 p. 100. En transformant en peroxyde, on a = 73,79, ce qui est le résultat fourni par la calcination.

Bioxyde de mercure.*α.* PAR LA SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM.

C'est *Liebig* qui a imaginé de doser le bioxyde de mercure avec la solution titrée de sel marin.

Si dans une dissolution parfaitement neutre d'un sel de bioxyde de mercure on ajoute du phosphate de sodium, il se forme aussitôt un précipité floconneux blanc de phosphate de bioxyde de mercure, qui par le repos dans la liqueur devient assez rapidement cristallin. Mais la dissolution de bichlorure de mercure n'est pas troublée par les phosphates alcalins.

Si dans le mélange des premiers sels, avant que le précipité soit devenu cristallin, on ajoute du chlorure de sodium, le phosphate de mercure formé se transforme par l'action du chlorure de sodium en phosphate de sodium et en bichlorure de mercure, le précipité disparaît et la liqueur redevient claire et limpide. C'est sur ce phénomène que s'appuie *Liebig* pour doser avec une certaine rigueur le bioxyde de mercure en solution azotique. Un équivalent de bioxyde de mercure exige, pour se redissoudre, 2 équivalents de chlorure de sodium; si donc on sait la quantité de sel marin ajoutée, on en conclura la quantité de bioxyde de mercure. Naturellement la liqueur essayée ne doit renfermer ni chlore, ni brome, ni iode. Sans cela, la quantité de mercure correspondant à la quantité de ces halogènes échapperait au dosage. Il ne faut pas non plus qu'il y ait d'acides libres et de métaux dont les phosphates ne se décomposent pas avec le chlorure de sodium, car alors la liqueur ne s'éclaircirait pas.

Le phosphate de sodium n'est ici que l'indicateur et on pourrait le remplacer par l'urée ou le prussiate rouge. La combinaison d'urée est encore plus sensible que le phosphate de sodium à l'effet des acides libres, et avec le prussiate rouge la liqueur ne s'éclaircit pas s'il y a des traces d'autres métaux. Cependant le précipité avec le prussiate rouge n'est pas sensible aux acides libres. En traitant par le chlorure de sodium une égale quantité de nitrate de bioxyde de mercure, on obtient des résultats différents suivant la substance indicatrice que l'on emploie.

Avec 10 C. C. d'une solution de bioxyde de mercure aussi neutre que possible il fallut :

| | | | |
|---|---|---|---------------------|
| 10,5 C. C. de solution décime de sel marin avec le phosphate de sodium, | | | |
| 6 à 6,3 | — | — | l'urée. |
| 9,6 | — | — | le prussiate rouge. |

Il résulte d'un grand nombre d'essais que le phosphate de sodium et le prussiate rouge donnent les résultats les plus concordants, tandis qu'avec l'urée il n'en est pas du tout ainsi. Plus le liquide est acide, plus tôt le pré-

cipité disparaît avec l'urée, et il ne s'en faut pas de beaucoup qu'il ne se produise pas du tout de prime abord. Le phosphate de sodium et le prussiate rouge donnent avec des solutions très neutres des nombres presque égaux. Mais comme le phosphate de mercure est soluble dans les acides et qu'en outre par son changement d'agrégation, en devenant cristallin, il devient aussi presque insoluble dans le chlorure de sodium, il faut lui préférer le prussiate rouge.

Mais on ne peut pas non plus opérer avec cette substance en cherchant à faire disparaître par addition de chlorure de sodium le précipité formé par le prussiate rouge et la solution de bioxyde de mercure à essayer; il faut, comme dans le dosage du chlore, faire couler la solution de mercure avec la burette dans la dissolution de sel marin jusqu'à ce que le précipité ne disparaisse plus. Car il est bien plus difficile de reconnaître si un précipité déjà formé disparaît que de voir le moment où un précipité se produit dans une liqueur limpide. Comme la dissolution de mercure peut renfermer facilement des traces de métaux étrangers, donnant avec le prussiate rouge des précipités insolubles dans le chlorure de sodium, il se pourrait, en versant le sel marin, qu'on ne voie plus le précipité diminuer, et l'on ne saurait pas si l'on a atteint la limite où le précipité de mercure est dissous et où il ne reste plus que celui produit par les métaux étrangers, auquel cas toute addition nouvelle de chlorure de sodium ne produirait pas d'effet. Au contraire, en versant le sel de mercure dans la solution de sel, une fois la limite atteinte, une nouvelle addition de sel de mercure augmentera le précipité. C'est pour cela que *Liebig* avait déjà remarqué qu'il ne fallait pas s'arrêter à la formation d'un trouble léger, mais regarder l'opération comme terminée seulement quand une nouvelle addition de sel de mercure augmentait le précipité.

C'est évidemment un grand avantage que les acides libres n'aient aucune influence sur l'essai.

Voici donc comment on procède au dosage du bioxyde de mercure. Dans un gobelet en verre à fond plat, bien propre, on verse 10 ou 20 C. C. de la solution normale décime de sel marin, on pose sur une feuille de papier noir, on ajoute quelques petits cristaux de prussiate rouge qui se dissolvent aussitôt, et l'on fait couler avec la burette la dissolution de bioxyde de mercure jusqu'à ce que le précipité ne disparaisse plus, et même jusqu'à ce que chaque goutte nouvelle augmente le précipité.

La liqueur à essayer peut être acide, sans que les résultats en soient altérés; elle ne doit pas être concentrée. On l'étendra dans une proportion déterminée; on prendra par exemple 10 C. C. avec une pipette et dans un ballon de 100 C. C. on ajoutera de l'eau jusqu'au trait de jauge.

La quantité de solution de mercure nécessaire pour la production d'un précipité visible renferme toujours la même quantité de bioxyde de mer-

cure, c'est-à-dire autant de 10 millièmes d'équivalent que l'on a employé de centimètres cubes de solution salée. Comme le liquide a été étendu de 10 volumes d'eau, il faut multiplier par 10 la quantité trouvée de bioxyde de mercure, pour obtenir la quantité qui était contenue dans les 10 C. C. pris pour l'analyse.

Les nombres obtenus avec des quantités différentes de sel marin sont parfaitement proportionnels, comme le prouvent les résultats suivants :

| Sel marin. | Solution de mercure. | Différences. |
|------------|----------------------|--------------|
| 10 C. C. | = 10,2 C. C. | |
| 20 — | = 19,8 — | 9,6 |
| 30 — | = 29,3 — | 9,5 |
| 40 — | = 39,1 — | 9,8 |
| 50 — | = 48,8 — | 9,7 |
| 60 — | = 58,5 — | 9,7 |

Il reste à montrer que les quantités de bioxyde de mercure, calculées d'après la décomposition d'équivalent à équivalent, sont bien exactes. S'il en est ainsi, deux dissolutions décimes, l'une de nitrate de bioxyde de mercure, l'autre de chlorure de sodium, doivent se décomposer à volumes égaux. On fit cristalliser trois fois de l'azotate de protoxyde de mercure; les traces de métaux étrangers restèrent dans les eaux mères, on transforma en bioxyde de mercure pur. Comme le poids équivalent du bioxyde est 107,88, on fit dissoudre 10,788 gr. du bioxyde dans un litre avec de l'acide azotique et on trouva les nombres suivants :

| Solution décime de chlorure de sodium. | Solution décime de bioxyde de mercure. |
|--|--|
| 10 C. C. | = 10,6 C. C. |
| 20 — | = 20,8 — |
| 30 — | = 31 — |
| 40 — | = 41,2 — |
| 60 — | = 61 — |

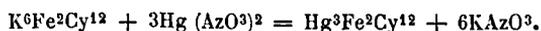
Les nombres de droite sont tous plus grands, mais cela provient évidemment de la nécessité de produire un précipité permanent, car les deux liqueurs mélangées à volumes égaux ne doivent pas donner encore de trouble. L'excès augmente, mais d'une manière insignifiante, quand les volumes sont plus grands. Tous les excès réunis des cinq essais représentent 4,6 C. C., en moyenne 0,9 C. C. pour chacun. Ce serait la quantité qu'il faudrait retrancher et on ferait le calcul sur le reste. En faisant cette correction, on trouvera :

| | Quantité de HgO réelle. | Quantité trouvée. |
|---------------|-------------------------|-------------------|
| Dans 10 C. C. | 0,10788 | 0,1046 |
| 20 — | 0,21576 | 0,2147 |
| 30 — | 0,32415 | 0,3247 |
| 40 — | 0,43220 | 0,4348 |
| 60 — | 0,64830 | 0,6484 |

On ne peut pas éviter ici de mettre la liqueur à essayer dans la burette divisée.

b. PAR LE PRUSSIANE ROUGE.

Le prussiate rouge formant avec le bioxyde de mercure un précipité insoluble dans les acides et un excès de ferricyanure pouvant être décelé par les sels de protoxyde de fer, on peut appliquer ces réactions au dosage du bioxyde de mercure. Le ferricyanure de potassium ($K^6Fe^3Cy^{12} = 328,85$) se décompose avec les sels de mercure de la manière suivante :



La solution normale décime doit, d'après cela, renfermer dans un litre le tiers d'un dixième d'équivalent ($\frac{328,85}{10} = 10,962$) ou 10,962 gr. de prussiate rouge. Comme ce sel se décompose en solution aqueuse, on ajoute 1/4 d'alcool et on achève le litre avec de l'eau. La liqueur se conserve très bien. Elle se fonce un peu à la longue et laisse déposer au fond du flacon un léger précipité bleuâtre. Mais au bout de quatre mois elle avait conservé son titre. Il faut surtout éviter l'action de la lumière et on fera bien d'envelopper le flacon dans un étui en carton.

Les sels de bioxyde de mercure forment avec cette solution un précipité vert jaunâtre qui se dépose très difficilement et passe à travers le meilleur papier à filtrer, surtout avec des liqueurs pas très acides et par le lavage. Il faut donc faire l'essai à la touche. On prend une goutte de la liqueur avec un agitateur mince et on la dépose sur du papier à filtrer. Au milieu il se forme une tache jaune produite par le précipité et autour il se fait un cercle humide incolore. A côté on dépose avec une autre baguette



Fig. 126.

de verre une goutte d'un sel de protoxyde de fer, et le meilleur est le sulfate double de fer et d'ammonium. Du reste un peu de peroxyde de fer n'a pas d'inconvénients. Au point où les deux cercles humides se rencontrent, il se forme une ligne bleue, nette (fig. 126), si le prussiate rouge est en excès. Le précipité jaune devient aussi bleu par son contact avec le sel de fer oxydulé, mais il ne faut pas y attacher d'importance.

On observe la tache avec la loupe en se tournant du côté de la lumière. Aussitôt que la ligne bleue paraît, l'expérience est terminée. Toutefois les nombres que l'on obtient avec une même quantité de solution mercurique ne sont pas constants et peuvent différer de plusieurs centimètres cubes. Mais ce qui est pire, c'est que la décomposition ne se fait pas régulièrement dans le rapport exact des poids équivalents. Le précipité entraîne toujours avec lui plus ou moins de ferricyanure, comme cela arrive aussi avec le prussiate jaune. Il faut à cause de cela employer plus

de prussiate que ce qui correspond à l'oxyde du sel de mercure, et les résultats sont trop élevés.

Une goutte de mercure pur pesant 0,86 gr. fut dissoute dans de l'acide azotique pur et, pour produire la réaction finale, il fallut 91,6 C. C. de la solution normale décime de prussiate rouge; en multipliant par 0,00999, on a 0,915 au lieu de 0,86 gr.

Avec 0,5 gr. de bioxyde de mercure pur, quatre essais donnèrent :

| | | | |
|----|------|-------|---------------------|
| 1. | 49,8 | C. C. | de prussiate rouge, |
| 2. | 50,6 | — | — |
| 3. | 51,2 | — | — |
| 4. | 50,0 | = | — |

Moyenne 50,4 C. C. de solution de ferricyanure, qui correspondent à 0,543 gr. au lieu de 0,5 gr. La solution normale ne pourrait donc être employée qu'avec une correction; ici il faudrait calculer 0,00992 gr. de bioxyde de mercure par C. C. au lieu de 0,010788. La méthode n'est donc pas applicable.

C. AVEC LE SULFOCYANURE D'AMMONIUM, D'APRÈS J. VOLHARD ¹.

Bien que le mercure se comporte avec le sulfocyanure d'ammonium comme l'argent (voy. p. 409), on n'obtient pas cependant des résultats constants lorsqu'on effectue le titrage comme avec l'argent. *Volhard* a en effet montré que dans ce dosage la quantité de l'acide libre exerce une grande influence. Pour cette raison, la solution de *bioxyde de mercure*, mélangée avec du sulfate de peroxyde de fer et d'ammonium, est neutralisée autant que possible avec du carbonate de sodium (il ne doit pas se produire de trouble persistant) et ensuite titrée avec la solution décime de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à apparition d'une coloration brunâtre clair. On procède d'ailleurs comme il a été dit précédemment. Les résultats ainsi obtenus sont tout à fait satisfaisants pour les usages techniques, comme le montrent les expériences suivantes effectuées par *Volhard*. En dissolvant 10,5901 gr. de mercure pur dans de l'acide azotique pur et étendant à 1 litre, on obtint une dissolution de richesse déterminée.

| Solution de mercure. | Eau | Solution de sulfocyanure employée. | Quantité calculée de solution de sulfocyanure. |
|---------------------------------|-------|------------------------------------|--|
| | C. C. | C. C. | C. C. |
| 25 C. C. contenant 0,264 gr. Hg | } | 250 | 26,3 |
| | | 700 | 26,3 |
| | | 250 | 26,25 |
| | | 250 | 26,3 |
| | | 1000 | 26,6 |
| | | 250 | 26,4 |

¹ *Liebig's Annalen*, CXC, 1 et suiv.

*C. Balling*¹ dose le mercure sous forme de *sulfure* de la manière suivante : Il transforme le sulfure de mercure en une quantité correspondante de sulfure d'argent en le faisant bouillir pendant longtemps avec un excès de solution d'azotate d'argent de richesse connue, en présence d'acétate de sodium; il filtre pour séparer le sulfure de mercure, qu'il dissout après lavage dans l'acide azotique. L'argent est ensuite dosé d'après la méthode de *Volhard*.

Zinc.

Pour doser volumétriquement le zinc, surtout dans les opérations métallurgiques, il y a plusieurs méthodes, qui sont presque toutes des analyses à la touche, et pour les essayer il faut avoir une solution titrée de zinc. On choisit de préférence la solution empirique avec 10 gr. de zinc par litre. On la prépare avec 10 gr. de zinc pur, que l'on dissout dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, ce qui avec le zinc fondu est une opération assez longue. Je ne puis pas conseiller de préparer ce liquide avec des sels hydratés cristallisés, qui s'effleurissent facilement, mais on peut très bien se servir d'oxyde de zinc, qu'il est plus facile de se procurer pur que le zinc métallique. Dans ce cas, on dissout 12,46 gr. d'oxyde de zinc récemment calciné dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et on étend à 1 litre. Lorsqu'on opère le dosage avec le sulfure de sodium et qu'on doit avoir une solution alcaline de zinc, on dissout cette quantité de 12,46 gr. d'oxyde de zinc dans l'acide chlorhydrique, on ajoute 5 à 6 gr. de chlorure d'ammonium, puis peu à peu de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se redissolve. L'oxyde de zinc calciné ne se dissout pas dans l'ammoniaque.

α. AVEC LE PRUSSIATE JAUNE.

Les sels de zinc donnent avec le prussiate jaune de potasse un précipité blanc insoluble dans les acides, qui traverse un filtre aussi facilement que l'eau distillée. *Fahlberg*² a recommandé comme indicateur une solution d'uranium, qui produit avec un excès de prussiate jaune une coloration brunâtre. Pour reconnaître s'il y a un excès de prussiate, on dépose sur une plaque de porcelaine, à l'aide d'un tube de verre étiré en pointe ou d'une petite pipette, quelques gouttes de la solution acétique ou azotique d'uranium, et de temps en temps on laisse tomber une goutte du liquide trouble sur les gouttes de la solution d'uranium. Le précipité n'a aucune action sur la solution d'uranium, ce qui est un avantage. Dès qu'on voit apparaître la coloration brune, l'opération est terminée. La solution de

¹ *Oesterr. Zeitschr. f. Berg. u. Hüttenwesen*, 1881, p. 17.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIII, 379.

zinc est contenue dans un gobelet de verre, où l'on produit le mélange en imprimant au vase un mouvement giratoire.

L'opération est beaucoup plus sûre si l'on ajoute la solution de prussiate jaune jusqu'à ce qu'on obtienne une réaction très apparente, et si ensuite avec une deuxième burette on verse de la solution titrée de zinc jusqu'à disparition de la couleur brunâtre. La disparition graduelle de la coloration est un indice très sûr de l'approche de la réaction finale, tandis que d'après le premier procédé on ne sait pas de combien le point exact a été dépassé. On réduit en zinc la solution de prussiate d'après le titre trouvé et on retranche la quantité ajoutée de solution titrée de zinc.

La méthode aurait, suivant *Fahlberg*, cet autre avantage que les sels de peroxyde de manganèse, qui accompagnent fréquemment le zinc, n'exerceraient aucune influence sur les résultats. Mais *Galetti*¹ et plus récemment *R. Mahon*² ont contesté ce fait, et ils recommandent, dans le cas de la présence du manganèse, de précipiter la solution acétique par l'hydrogène sulfuré, de dissoudre le sulfure de zinc et ensuite de titrer. Toutefois ce procédé est moins bon que celui de *Balling*³, qui transforme le sulfure de zinc en sulfure d'argent par ébullition avec un volume mesuré et en excès d'azotate d'argent et détermine ensuite dans le liquide filtré le reste de l'argent d'après *Volhard*. (Voy. plus haut.)

La décomposition par le ferrocyanure de potassium n'a pas lieu suivant notre système. D'après la formule, la quantité du prussiate jaune devrait être 6, 5 fois celle du zinc métallique, mais, en réalité, elle n'est qu'un peu plus que quatre fois plus grande. La solution de ferrocyanure de potassium a une force quelconque, parce qu'on doit toujours déterminer sa valeur par rapport à la solution exacte de zinc. Pour l'avoir à peu près de même valeur que la solution de zinc, on dissout 41 gr. de prussiate jaune dans 1 litre, et on détermine la valeur au moyen de plusieurs expériences avec la solution de zinc. La méthode est une analyse de nécessité, et parmi les mauvaises c'est une des meilleures, parce que le prussiate jaune conserve son titre.

b. AVEC LE PRUSSiate ROUGE.

Ce dosage du zinc est basé sur sa précipitation en solution acide par le ferricyanure de potassium. Le précipité vert jaunâtre ne se dépose que très lentement. On ne peut donc reconnaître la fin de l'opération que par la présence d'un excès du précipitant; c'est donc, comme pour le dosage du bioxyde de mercure par le même corps, une analyse à la touche.

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VIII, 138.

² *American chemical journal*, IV, 53.

³ *Oesterr. Zeitschr. f. Berg. u. Hüttenwesen*, 1884, p. 17.

Le ferricyanure de potassium donne, comme on le sait, avec les sels de protoxyde de fer un précipité bleu. Mais le ferricyanure de zinc précipité est aussi coloré en bleu par les sels de protoxyde de fer, et il est, par suite, nécessaire d'éliminer préalablement ce précipité. A cet effet, on dépose sur du papier à filtrer l'une à côté de l'autre une goutte du liquide trouble et une goutte de solution de protoxyde de fer, de façon que les bords aqueux des deux gouttes se mélangent. La description détaillée de ce procédé a déjà été donnée (page 420), à propos du dosage du bioxyde de mercure. La solution de ferricyanure de potassium peut être préparée d'après notre système, de façon que 1 30 d'équiv. ou 10,962 gr. de prussiate rouge soient contenus dans 1 litre. Ce liquide étant décomposé par la lumière doit être conservé dans des vases munis d'une enveloppe, et les burettes doivent être vidées après chaque opération. La préparation d'un liquide d'après les poids équivalents ne sert à rien avec ce corps, parce que les décompositions ne marchent pas régulièrement, et il y a toujours dans le précipité une partie du sel inaltéré. A cause de l'altérabilité du ferricyanure de potassium au contact de la lumière, cette méthode n'a guère été employée.

C. AVEC LE SULFURE DE SODIUM.

L'acide sulfhydrique ou le sulfure de sodium précipite le zinc de sa dissolution ammoniacale sous forme de sulfure blanc, le seul sulfure métallique qui soit blanc. Le précipité ne se dépose que lentement, et par l'agitation on ne peut pas faire, comme pour le chlorure d'argent, que le liquide s'éclaircisse plus vite. Il faut donc s'assurer par une réaction spéciale qu'il y a dans la liqueur un léger excès de sulfure alcalin. Malheureusement, le sulfure de zinc agit sur les réactifs comme le sulfure alcalin, et dès lors il faut faire les essais en dehors de la liqueur elle-même, et autant que possible il faut achever par une filtration partielle.

Les diverses méthodes diffèrent précisément par la réaction finale. Dans toutes on fait usage du sulfure de sodium. On le prépare en faisant passer à saturation un courant d'hydrogène sulfuré dans une lessive de soude caustique bien décarbonatée, assez étendue, de densité 1,094; on y ajoute ensuite de la lessive de soude jusqu'à ce que l'odeur ait disparu, et on étend le tout de façon à quadrupler environ le volume. On conserve la liqueur dans de petits flacons complètement remplis, fermés avec un bouchon de liège ou mieux en caoutchouc et que l'on retourne sur le bouchon. De cette façon, on peut la garder longtemps sans altération. Lorsque les flacons sont à moitié remplis, le liquide s'oxyde peu à peu et il se forme de l'hyposulfite de sodium. Dans cet état, on peut cependant l'employer encore, en tenant compte de sa teneur en sulfure de sodium.

La première méthode indiquée est due à *Schaffner*. On fait tomber dans la solution ammoniacale de zinc quelques gouttes d'une dissolution moyennement concentrée de perchlorure de fer, ce qui produit des flocons d'hydrate de peroxyde de fer qu'on abandonne à eux-mêmes; plus tard seulement, on fera légèrement tourner le liquide, mais on ne le secouera pas. Il faut tâcher de cette façon d'empêcher l'action sur le sulfure de zinc, et l'on sait que deux corps précipités agissent difficilement l'un sur l'autre. Mais, en opérant ainsi, l'action du sulfure de sodium est retardée, et, comme la coloration noire de l'hydrate de fer doit indiquer la fin de l'opération, celle-ci ne se produit souvent que lorsque l'on a déjà ajouté un trop grand excès de sulfure de sodium. C'est pour cela qu'on a proposé d'achever à la touche avec le nitroprussiate de sodium. La réaction est nette, parce que le sulfure de zinc adhère au papier et les parties solubles se répartissent dans la couronne humide qui se forme autour du point touché. La réaction n'est cependant pas tout à fait assez sensible, parce qu'on ne peut mettre ainsi en présence que de petites quantités de matière.



Fig. 127.

Mohr a ensuite proposé une solution alcaline de plomb. En en mettant une goutte sur du papier à filtre blanc à côté d'une goutte de la liqueur à essayer, sur les points où les deux couronnes humides viennent se rencontrer (fig. 127), il se forme un arc noir.

Cette réaction est également trop peu sensible, puisqu'elle ne peut apparaître qu'à la surface du papier. Il s'agissait donc de trouver une solution métallique qui ne fût pas colorée par le sulfure de sodium, tout en étant indifférente pour le sulfure de zinc. Les métaux dont les combinaisons sulfurées sont insolubles dans les acides ne pouvaient pas être employés, parce qu'ils sont attaqués par le sulfure de zinc et se précipitent en noir, comme le cuivre, l'argent, le plomb. Il fallait prendre un métal de la série du zinc, et nous en avons trois, le nickel, le cobalt et le fer, qui donnent avec le sulfure de sodium un précipité noir inattaquable par le sulfure de zinc; ces trois métaux ont aussi été employés.

On dépose une goutte du liquide contenant le sulfure de zinc sur une plaque de porcelaine et on la mélange avec une goutte de protochlorure neutre de nickel. Une coloration noirâtre indique la précipitation complète du zinc et un léger excès de sulfure de sodium.

Le papier de cobalt recommandé par *Deus*¹, une feuille de papier à filtrer imprégnée de protochlorure de cobalt, est beaucoup moins sensible

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 465.

que la réaction au moyen du nickel par mélange des deux liquides. Le protochlorure de cobalt en dissolution donne déjà avec le liquide alcalin des précipités et changements de couleur, qui peuvent donner facilement lieu à des erreurs. Le fer doit être employé en solution alcaline. On mélange du perchlorure de fer avec un peu de glycérine et on ajoute de la lessive de potasse; on obtient ainsi un liquide coloré en jaune très clair, qui avec le sulfure de sodium donne un précipité de sulfure de fer noir. La sensibilité est très grande. En général, je préfère le protochlorure de nickel.

*Schott*¹ recommande le papier satiné au carbonate de plomb, qui sert à faire les cartes de visite. Il prend avec un tube de verre une petite portion du liquide, il la laisse couler sur le papier en faisant retomber le liquide dans le vase où se trouve l'essai, et il observe la partie mouillée. Si l'on met sur ce papier une goutte de liquide troublée par du sulfure de zinc, celui-ci se dépose et noircit le papier, quand même il n'y a pas de sulfure de sodium libre; et c'est pour empêcher cet effet que *Schott* fait couler le liquide. Ce mode de détermination de la réaction finale est fréquemment employé dans les usines à zinc du Rhin.

Enfin *M. Schöder* a proposé comme indicateur le papier de thallium. On dissout environ 1 gr. de thallium dans l'acide azotique concentré, on élimine l'excès de ce dernier par évaporation et on redissout le résidu dans 500 C. C. d'eau environ, puis avec cette solution on imbibe des bandes de papier à filtrer. Un léger excès de sulfure de sodium dans un liquide est indiqué par une coloration brune nettement appréciable. Ce papier est, comme les différents papiers de plomb, également sensible à l'ammoniaque, qui par suite ne doit être qu'en léger excès.

Pour établir le titre, on fera usage encore de la liqueur de zinc renfermant 10 grammes de métal dans un litre. Le sulfure de sodium n'a pas de titre déterminé, on le prend avec la solution de zinc.

Pour opérer, on place le vase renfermant la solution ammoniacale de zinc sous la burette à sulfure de sodium, et on laisse couler celle-ci jusqu'à ce que, en essayant de temps en temps, on ait la réaction avec le protochlorure de nickel. Mais, comme rien ici n'indique que l'on approche de la fin de l'opération, on peut très facilement dépasser le point exact. Il sera donc bon d'avoir une seconde burette remplie de la solution titrée de zinc. On versera dans le vase un nombre entier quelconque de centimètres cubes de liqueur de zinc, que l'on notera, puis on y fera couler la solution de sulfure de sodium, en essayant avec le protochlorure de nickel tous les 5 centimètres cubes d'abord, ensuite après chaque centimètre cube, jusqu'à ce qu'on obtienne une réaction intense et non douteuse. On

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, X, 209.

aura de cette façon dépassé la limite de précipitation, on reviendra avec attention avec la liqueur de zinc, en répétant fréquemment l'essai. La diminution dans l'intensité de la teinte de la coloration noire indique que l'excès de sulfure de sodium disparaît peu à peu, et on continue par petite addition de zinc, jusqu'à ce que la coloration noire ne paraisse plus. En ajoutant les volumes de solution de zinc employés, soit 43,7 C. C., la quantité de zinc est donnée immédiatement en reportant la virgule de deux rangs à gauche, ici 0,437 gr., puisqu'il y a 10 grammes de zinc dans 1000 C. C. En divisant maintenant ce poids de zinc par le nombre de C. C. du sulfure de sodium, on aura la valeur en zinc de 1 C. C. du sulfure alcalin. On répétera une seconde fois pour contrôler avec un nombre différent de centimètres cubes.

Pour faire un essai, on opère de même. On verse du sulfure de sodium dans la solution ammoniacale de zinc jusqu'à ce que la réaction finale soit très nette, et l'on mesure l'excès avec la solution titrée de zinc; on retranchera le zinc contenu dans le volume employé de cette dernière de la quantité correspondant au volume de sulfure alcalin employé.

Il faut que le sulfure de sodium ait un degré convenable de concentration; s'il est trop concentré, les lectures sont inexactes, et, comme pour la préparation il vaut mieux le faire concentré, on en sera quitte pour l'étendre. Ce qui sera le plus commode, ce sera de lui donner une force égale à celle de la solution empirique de zinc, de façon que les deux liqueurs se décomposent à volumes égaux. Il faut pour cela mesurer la solution concentrée de sulfure de sodium avec la solution de zinc. Un exemple fera mieux comprendre ce qui précède.

Une solution de sulfure de sodium récemment préparée fut versée dans la burette et on en fit écouler une quantité déterminée, puis on mesura avec la solution de zinc, et, comme on avait dépassé le point, on ajouta encore de la solution de sulfure de sodium et de la solution de zinc. Il se trouva que 10,6 C. C. de sulfure de sodium étaient égaux à 121,2 C. C. de solution de zinc. Par conséquent 10,6 C. C. de sulfure de sodium durent être étendus à 121,2 C. C., ou 87,5 C. C. à 1 litre. C'est ce que l'on fit dans l'éprouvette à mélanges, et maintenant 13 C. C. de la solution de zinc étaient égaux à 13,2 de sulfure de sodium; par conséquent 1 C. C. de sulfure de sodium était égal à $\frac{0,13}{13,2} = 0,0099$ gr. de zinc et la liqueur pouvait rester ainsi.

Toutefois ces méthodes rapides d'analyse n'ont d'avantages que dans les établissements métallurgiques. Pour doser le zinc dans une analyse purement scientifique, si l'on n'a pas beaucoup de dosages de ce métal à faire, il vaut mieux prendre le procédé par les pesées. Nous reviendrons sur cette question dans la partie pratique.

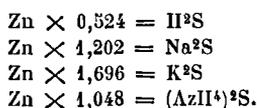
Ajoutons encore qu'on ne pourra pas doser avec l'iode l'excès de sul-

fure de sodium ajouté, parce que le sulfure renferme toujours de l'hypo-sulfite de sodium, qui agit sur l'iode, mais non pas sur la solution de zinc.

Nous avons déjà dit précédemment que *Balling* a fondé une méthode de dosage du zinc, qui repose sur la transformation du sulfure de zinc en sulfure d'argent et le dosage de l'argent dans le précipité d'après *Volhard*. *C. Mann*¹ procède d'une manière analogue : il transforme le précipité de sulfure de zinc à l'aide du *chlorure d'argent* en sulfure d'argent et chlorure de zinc, et dans le liquide filtré il dose le chlore d'après *Volhard*. Mais ces deux méthodes n'offrent pas beaucoup d'avantages, parce qu'il est beaucoup plus simple de calciner le sulfure de zinc dans un courant d'hydrogène et de peser le métal réduit. *J.-B. Schöber*² a indiqué un autre procédé encore plus compliqué, qui mérite à peine d'être mentionné (précipitation du zinc sous forme de sulfure avec un excès de sulfure de sodium, décomposition de cet excès par un volume mesuré et en excès de solution d'argent et enfin dosage de l'argent non décomposé d'après *Volhard*).

Enfin, nous devons aussi mentionner ici une méthode de dosage acidimétrique du zinc imaginée par *F. Stolba*³, et qui repose sur la séparation du zinc à l'état de silico-fluorure et le titrage de ce dernier avec un alcali normal.

Sulfures alcalins, acide sulfhydrique.



Les sulfures alcalins sont dosés facilement et exactement avec une solution ammoniacale de zinc. L'opération est l'inverse de celle du dosage du zinc, et la liqueur titrée est ici une solution de zinc de force connue. Pour être certain qu'il ne se perd pas d'hydrogène sulfuré, on ajoute un peu de soude caustique. On verse dans la dissolution du sulfure la solution de zinc jusqu'à ce qu'une goutte mise en contact avec la solution de protochlorure de nickel ne donne plus de coloration noire.

Comme le sulfure de zinc renferme 1 équiv. de zinc pour 1 équiv. de soufre, $\frac{1}{10}$ d'équiv. de zinc dans la liqueur normale correspond à $\frac{1}{10}$ d'équiv. de monosulfure alcalin. Si donc on dissout $\frac{1}{10}$ d'équiv. de zinc ou 3,244 gr. de zinc d'abord dans un acide, puis qu'on traite par l'ammoniaque jus-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 162.

² *Bayerisches Industrie-u. Gewerbeblatt*, 1878.

³ *Sitzungsber. d. K. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften*.

qu'à redissolution du précipité, et qu'on complète le litre avec de l'eau, 1 C. C. de ce liquide indique :

| | |
|----------|--|
| 0,001599 | gr. de soufre. |
| 0,003899 | gr. de monosulfure de sodium (Na ² S). |
| 0,005502 | — — de potassium (K ² S). |
| 0,0034 | — — d'ammonium [(AzH ⁴) ² S]. |

Il est plus commode de prendre la dissolution empirique de 10 grammes de zinc dans un litre, et de calculer le résultat par une simple multiplication. Si 16,99 d'hydrogène sulfuré sont égaux à 32,44 de zinc, 1 d'hydrogène sulfuré est égal à $\frac{16,99}{32,44}$ fois la quantité de zinc contenue dans les C. C. employés; ou $x. 32,44 = 16,99$, par conséquent le facteur = $\frac{16,99}{32,44} = 0,5237$.

Les autres facteurs sont calculés de la même manière. Quant à la quantité de zinc contenue dans les centimètres cubes, il suffit, pour l'avoir en grammes, de reculer la virgule de deux rangs vers la gauche dans le nombre qui exprime les C. C. employés.

1 C. C. d'une solution de sulfure de sodium a exigé 11,6 C. C. de solution empirique de zinc; ces 11,6 C. C. contiennent 0,116 gr. de zinc, qui multipliés par 1,202 donnent 0,0139 gr. de Na²S dans 1 C. C. de liquide. La solution d'hydrogène sulfuré est trop étendue pour cette analyse, et il faudra choisir pour un essai une des autres méthodes. Cette méthode, d'une application facile, se recommande surtout pour doser les sulfures alcalins dans la potasse, les lessives brutes de soude.

Acide sulfurique.

a. AVEC LES SELS DE PLOMB.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE PLOMB = 1 P. CENT DE LA SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE PLOMB CORRESPOND A |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|--|---|
| 118. Anhydride sulfurique | SO ³ | 39,93 | 0,3993 gr. | 0,003993 gr. |
| 119. Acide sulfurique... | H ² SO ⁴ | 48,91 | 0,4891 | 0,004891 |
| 120. Sulfate de potassium | K ² SO ⁴ | 86,94 | 0,8694 | 0,008694 |
| 121. Sulfate de sodium. | Na ² SO ⁴ | 70,91 | 0,7091 | 0,007091 |

Levol ¹ a proposé, pour doser l'acide sulfurique dans ses sels, une méthode qui malheureusement ne mérite d'attirer l'attention que parce que nous n'en possédons pas de meilleure. Il précipite avec une solution titrée de plomb, et ajoute au liquide de l'iodure de potassium qui sert d'indicateur. Il se forme d'abord du sulfate de plomb, puis à la fin de l'iodure de plomb reconnaissable à sa belle couleur jaune. Mais c'est là le point faible de la méthode, l'iodure de plomb et les sulfates alcalins se décomposent mutuellement, seulement très lentement, en iodure alcalin et sulfate de plomb.

Si, dans une dissolution froide d'un sulfate contenant un peu d'iodure de potassium, on met quelques gouttes d'azotate de plomb, il se produit immédiatement une coloration jaune, qui ne disparaît souvent pas au bout de dix minutes. Si l'on chauffe le mélange, la décoloration a lieu promptement, parce qu'alors l'iodure de plomb dissous agit sur le sulfate alcalin également dissous. Tout ce qui augmentera la solubilité de l'iodure de plomb empêchera le rôle de l'indicateur, puisque c'est précisément la précipitation de cet iodure qui doit marquer la fin de l'opération. En étendant la liqueur et en chauffant, la décomposition se ferait immédiatement, mais l'iodure de plomb pourrait ne pas se précipiter et le but serait manqué.

Si l'on agite de l'iodure de plomb récemment précipité avec du sulfate de sodium en excès, la couleur jaune de l'iodure disparaît au bout de quelques heures, et une dissolution de sulfate de potassium additionnée d'iodure de potassium et traitée par la solution de plomb jusqu'à coloration jaune nette et permanente donne encore après filtration un précipité notable avec le chlorure de baryum, qui indique que la liqueur renferme encore beaucoup d'acide sulfurique.

Une condition essentielle que doit remplir un bon indicateur, c'est que la réaction qu'il produit avec la liqueur ajoutée disparaisse aussitôt par son contact avec le corps à doser. C'est ce qui arrive dans toutes les bonnes méthodes; par exemple, l'acide sulfureux ou l'acide arsénieux décolorent instantanément l'iodure d'amidon déjà formé, le chlorure de sodium décompose le chromate d'argent. Or ce n'est pas le cas dans la méthode actuelle, car le sulfate de plomb fraîchement précipité devient jaune par son contact avec l'iodure de potassium, ce qui indique la formation d'iodure de plomb. Comme la décomposition de l'iodure de plomb par les sulfates n'est pas complète, il est clair que l'on a un résultat trop faible en acide sulfurique, outre qu'une partie du précipitant est employée par un corps étranger, l'iodure de potassium.

Pour essayer les résultats que peut donner la méthode, on fit une dissolution normale d'azotate de plomb avec un équiv. ou 165,085 gr. dans un

¹ *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1853, 220.

litre et, pour doser, on mit 5 grammes de sulfate de potassium pur dans 500 C. C. Chaque C. C. de cette dissolution renfermait 0,010 gr. de sulfate et 1 C. C. de la solution de plomb correspondait à 1/1000 d'équiv. ou à 0,08694 gr. de sulfate de potassium.

On ajouta de l'iodure de potassium à 50 C. C. de la solution de sulfate qui contenait 0,5 gr. de sel et l'on titra avec la liqueur de plomb jusqu'au jaune permanent. Il fallut 4,2 C. C. de liqueur de plomb, ce qui donne 0,365 gr. de sulfate, au lieu de 0,5 gr. Un nouvel essai ne fournit que 0,3484 gr.

Avec 50 C. C. de sulfate de potassium chauffés, la disparition de la couleur jaune était très nette et l'on employa :

$$6 \text{ C. C.} = 0,52164 \text{ gr. K}^2\text{SO}^4, \text{ puis } 5,7 \text{ C. C.} = 0,49555 \text{ gr.}$$

La liqueur jaune se décolorait quand on la chauffait et redevenait jaune par refroidissement. En chauffant, nous favorisons la dissolution de l'iodure de plomb, nous dépassons donc la limite de la précipitation et nous obtenons des résultats trop forts. Ainsi, à froid le procédé donne des résultats trop faibles, à chaud ils sont trop forts et rien n'indique comment il faut opérer pour arriver juste; on n'y peut parvenir que par un hasard que rien ne dénote.

L'opération est bien meilleure si, au lieu d'ajouter l'iodure de potassium au sulfate, on cherche la fin de la précipitation en touchant un papier à l'iodure de potassium. *Pappenheim* avait suivi cette voie avec succès. Il avait trouvé la méthode sans avoir connaissance des travaux antérieurs de *Levol*, et il ne mentionne même pas le mélange de l'iodure de potassium avec le sulfate. Il fait remarquer que le précipité des sulfates par les sels de plomb ne se dissout que lentement et adhère très fortement aux parois du vase, de sorte qu'il n'est pas possible de terminer la précipitation en se basant sur l'apparition d'un nouveau précipité, comme cela a lieu pour l'analyse de l'argent. Si dans une dissolution de plomb très étendue on plonge un papier imbibé d'une solution d'iodure de potassium et desséché, il se colore en jaune. Si l'on met sur ce même papier un peu du précipité de sulfate de plomb, le papier jaunit encore. Il faut donc faire un essai à la touche avec filtration. On prend du papier *Berzélius* lavé à l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il a subi cette préparation, il a l'avantage de produire la tache jaune sur la face postérieure, tandis que le papier non passé à l'acide ne montre la tache que du côté où l'on touche, en sorte qu'on ne sait pas si elle est produite seulement par l'excès de sel de plomb ou par le sulfate de plomb emporté avec la goutte liquide. Pour essayer la sensibilité de la réaction, on fit une solution de plomb dans de l'eau pure et on trouva que la tache est encore très nette

avec un liquide renfermant 1,1 C. C. de solution décime de plomb dans 50 C. C. Voici maintenant comment on procède.

On prépare une dissolution décime de plomb, en pesant 16,085 gr. ($\frac{1}{10}$ d'équiv.) d'azotate de plomb pur et sec et en dissolvant dans un litre d'eau distillée. Chaque C. C. représente $\frac{1}{10000}$ d'équiv. d'acide sulfurique ou d'un sulfate. La liqueur à essayer ne doit pas être trop acide. *Levol* recommande de la saturer avec du carbonate de magnésium; il faut alors filtrer. Il est bien plus simple d'employer le carbonate de sodium et de s'aider du papier de tournesol pour reconnaître la neutralité.

On prépare le papier à l'iodure de potassium avec du papier à écrire; on en trouve difficilement de bien blanc qui ne renferme pas d'amidon. Alors, en desséchant avec l'iodure, il se colore en bleu ou en violet. On évite cet inconvénient en ajoutant un peu d'hyposulfite de sodium à la dissolution d'iodure de potassium avant de l'étendre sur le papier; ou bien, si le papier est violet, on le décolore en l'exposant sous une cloche à l'action de l'acide sulfureux et lorsqu'il est décoloré on le conserve dans un portefeuille ou dans un flacon à large ouverture bouchant à l'émeri. On laisse sécher complètement la solution d'iodure de potassium. De cette façon, la réaction acquiert une grande sensibilité, parce que maintenant l'eau dans laquelle était dissous l'iodure de potassium est éliminée et l'iodure de plomb se précipite plus tôt. Le papier écolier est préférable au papier à filtrer, parce que, avec ce dernier, le précipité d'iodure de plomb se produit dans l'épaisseur du papier et est en partie masqué. Il est vrai que le sulfate de plomb ne se dépose complètement que lentement, mais toutefois la plus grande partie se ramasse assez vite, de sorte qu'il n'en reste qu'une faible partie à la surface. Aussi, après avoir agité, on laisse reposer quelques instants et l'on prend avec une baguette en verre une goutte de la liqueur que l'on dépose sur le papier à l'iodure de potassium. Si la réaction ne se produit pas encore, on laisse couler la dissolution de plomb par demi-centimètres cubes et on essaye à chaque fois, jusqu'à ce que la tache jaune apparaisse. Des centimètres cubes de solution de plomb employés on retranche une quantité égale à 2 p. 100 du volume total du liquide essayé. On transforme le reste en sulfate.

Pour des analyses exactes, cette méthode n'est pas assez rigoureuse et comme procédé technique elle a l'inconvénient de ne pas pouvoir s'appliquer en présence des chlorures, qui ne manquent presque jamais.

b. AVEC LES SELS DE BARYUM.

*Wildenstein*¹ a indiqué un bon moyen de doser l'acide sulfurique en combinaison, en précipitant avec une solution titrée d'un sel de baryum

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, I, 323.

et en mesurant avec le chromate de potassium l'excès de baryum ajouté. La fin de l'opération est indiquée par une légère teinte jaune que prend le liquide éclairci par le chauffage et le repos.

On prépare les liqueurs systématiques en dissolvant dans un litre 1 équiv. = 121,67 gr. de chlorure de baryum cristallisé et 1/2 équiv. = 73,67 gr. de bichromate de potassium, ou bien le dixième de ces poids, si l'on veut des dissolutions décimes; on doit cependant préférer la solution normale concentrée.

Pour contrôler la méthode, on prit des proportions équivalentes de chromate neutre de potassium et de chlorure de baryum cristallisé, on fit dissoudre chaque sel à part et on mélangea les dissolutions. Après le dépôt du précipité le liquide était incolore, mais avec quelques gouttes de chromate de potassium il se fit un léger trouble et la coloration apparut immédiatement. De même on fit bouillir 0,7367 gr. de bichromate de potassium avec 1,2176 gr. de chlorure de baryum et de l'ammoniaque; le liquide limpide surnageant le précipité était incolore et se colora aussitôt avec une goutte de la solution de chromate de potassium.

Le liquide à précipiter ne doit pas renfermer de carbonates alcalins et doit être additionné d'un léger excès d'ammoniaque privée d'acide carbonique, puisque nous précipitons avec le bichromate. Dans tous les cas, on peut rendre la liqueur exacte en la faisant bouillir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et en sursaturant ensuite avec de l'ammoniaque pure. On porte de nouveau à l'ébullition et l'on verse dans la liqueur avec une burette à pince de la solution normale de chlorure de baryum, de façon qu'il y en ait un excès. De tous les précipités, le sulfate de baryum est celui qui se dépose le plus lentement, surtout s'il s'est produit dans des liqueurs concentrées. On rend le dépôt bien plus rapide en ajoutant au liquide une petite quantité de chlorure d'aluminium¹ et ensuite de l'ammoniaque. Au bout de quelques instants, le précipité se dépose dans le liquide chauffé, de sorte qu'on peut reconnaître si le sel de baryum produit encore un trouble dans le liquide surnageant. Lorsque cela ne se produit pas, on laisse couler un peu de chromate, jusqu'à ce qu'après le dépôt, qui maintenant est toujours rapide, on aperçoive une nuance jaune clair. Cela est très facile à reconnaître, puisqu'une goutte de solution normale de chromate de potassium colore nettement 100 C. C. d'eau en présence d'ammoniaque. Mais on peut éliminer ce petit excès avec quelques gouttes de chlorure de baryum, et le liquide redevient incolore. On retranche les C. C. de la solution de chrome de ceux de la solution de chlorure de baryum et la différence, multipliée par 0,3993 gr. avec

¹ On prépare la solution en dissolvant 10 gr. d'alun d'ammonium, ajoutant 11,02 gr. de chlorure de baryum, faisant bouillir et filtrant. Dans le cas où il y aurait un excès de sel de baryum, on le précipiterait avec un peu de solution d'alun.

les liqueurs normales, ou par 0,003993 avec les liqueurs normales décimes, donne la quantité d'acide sulfurique. Si l'on se sert de liqueurs normales, il faut opérer sur une quantité plus grande de substance, afin de ne pas employer de trop petits volumes de liqueurs titrées.

Cette méthode a l'avantage de ne pas exiger de filtration et de se faire sans interruption. Elle est très commode pour l'industrie : elle convient surtout pour essayer les sels de Stassfurt, afin de savoir lequel des deux sels, chlorure ou sulfate de potassium, domine. La présence du sulfate de magnésium ne gêne pas du tout ¹. Quant aux sulfates métalliques colorés, tels que ceux de cobalt, de nickel, de cuivre, de fer, qui pourraient par leur coloration masquer la teinte produite par le chromate, on peut en éliminer les métaux en faisant bouillir avec du carbonate de sodium; après la filtration, on traitera la liqueur comme plus haut, d'abord par l'acide chlorhydrique, puis par l'ammoniaque. On fera de même avec les potasses et les sodes. Les analyses purement théoriques, comme pour la détermination de la composition des vitriols, se feront toujours en pesant le sulfate de baryum, mais la méthode ici en question est surtout bonne lorsqu'on a beaucoup d'essais semblables à faire. On pourra l'appliquer au dosage du gypse, du sulfate de plomb, de strontiane, de l'alun de chrome, en un mot de tous les sulfates décomposables par le carbonate de sodium. Seulement, elle ne peut plus servir là où il y a des acides précipitables par les sels de baryum dans des dissolution neutres, tels que l'acide phosphorique, l'acide tartrique, l'acide oxalique, etc.

Pour mieux reconnaître la réaction finale, *G. Brügelmann* ² emploie un filtre-siphon que l'on plonge dans le liquide contenu dans le gobelet de verre, après l'avoir rempli avec de l'eau. Un bout de tube en caoutchouc forme la courbure du siphon, dont l'extrémité inférieure également terminée par un autre tube en caoutchouc est munie d'une pince.

Aux dissolutions des sulfates qui sont troublées par la présence de substances étrangères (argile, etc.), *H. Precht* ³ ajoute un excès de chlorure de baryum et titre cet excès avec le bichromate de potassium. A cet effet, il mélange, dans un ballon jaugé, la solution acide précipitée par le chlorure de baryum avec 10 C. C. de chromate de potassium ⁴ et il ajoute de la

¹ 2 gr. de sulfate de magnésium, en plus 20 C. C. de chlorure de baryum normal, contre 3,8 C. C. de solution de chrome, donc $20 - 3,8 = 16,2$ C. C. m. de chlorure de baryum normal; ces derniers $\times 0,03993$ donnent 0,648 gr. $\text{SO}_3 = 32,4$ pour cent; la formule exige 32,52 pour cent; on déterminera de la même manière l'acide sulfurique dans les sels de zinc et de cadmium. Mais cette méthode est sans valeur quand il ne s'agit pas d'analyses techniques qui se répètent fréquemment.

² *Zeitsch. f. anal. Chem.*, XVI, 19.

³ *Ibid.*, XVIII, 521.

⁴ La concentration de cette dernière doit être telle que 2 vol. correspondent à 1 vol. de chlorure de baryum.

lessive de soude jusqu'à ce que la couleur passe du rouge au jaune. Si les 10 C. C. de solution de chromate employés ne suffisent pas, on en ajoute une quantité égale, de façon qu'après le refroidissement de la liqueur la couleur jaune apparaisse avec netteté. L'excès de chromate de potassium est maintenant mesuré dans une partie aliquote du liquide avec une solution d'un sel de protoxyde de fer de richesse connue (10 vol. de cette liqueur doivent correspondre à 1 vol. de chromate de potassium).

C. SOUFRE DANS LES PYRITES, LA BLENDE, LA POUDRE DE GUERRE,
DOSÉ A L'ÉTAT D'ACIDE SULFURIQUE.

Si l'on chauffe au rouge un mélange intime d'une pyrite en poudre fine avec du carbonate de sodium et du chlorate de potassium ou avec du carbonate de sodium et du salpêtre, il se forme de l'acide sulfurique qui se combine au sodium. Après avoir séparé le dépôt par filtration ou par décantation, on peut dans la liqueur doser l'acide sulfurique par la méthode de *Wildenstein*, décrite plus haut. (Voy. Applications.)

Baryum.

- 1 C. C. de solution demi-normale de bichromate de potassium = 1/10000 d'équiv. d'oxyde de baryum ou d'un sel de baryum.
- 1 C. C. de solution décime de chromate neutre de potassium = 1/10000 d'équiv. de baryum ou d'un sel de baryum.

On ne peut pas mieux doser le baryum avec l'acide sulfurique que l'acide sulfurique avec le baryum, parce qu'on ne peut pas saisir la fin de la réaction par un phénomène net. Mais on peut précipiter le baryum dans ses dissolutions neutres et ammoniacales avec le chromate neutre de potassium, et la fin de la précipitation est indiquée par une légère teinte jaune que prend le liquide.

Le chromate neutre de baryum a une couleur jaune clair et se dépose facilement dans un liquide chaud. Il est tout à fait insoluble dans l'eau, même à l'ébullition, comme le prouve l'absence complète de coloration du liquide surnageant. Mais il diffère du sulfate par sa solubilité dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique. On ne peut donc le produire que dans les dissolutions neutres ou ammoniacales; quand les liqueurs ne seront pas neutres, on les additionnera d'ammoniaque, jusqu'à coloration en bleu du papier rouge de tournesol.

Le bichromate de potassium donne avec le chlorure de baryum un liquide fortement coloré en jaune, parce que, dans ce cas, l'acide chlorhydrique est mis en liberté. Si l'on ajoute de l'ammoniaque, tout le baryum se précipite en jaune clair. Le liquide précipitant est le même que celui employé pour l'acide sulfurique; c'est une solution demi-normale avec

73,67 gr. de bichromate de potassium, parce que le sel neutre absorbe facilement l'acide carbonique. On la prépare en pesant et dissolvant cette quantité dans un litre; elle conserve parfaitement son titre, si l'on a soin d'éviter l'évaporation. Au moment de l'analyse, on mélangera la solution de baryum avec de l'ammoniaque.

Les sels de baryum ne doivent pas renfermer de plomb ou d'autres métaux précipitables par le chromate de potassium. Dans les liqueurs étendues, le strontium n'est pas précipité, et le calcium encore moins. En opérant dans des liquides très étendus, on peut, avec le chromate de potassium, séparer le baryum d'avec le strontium et le calcium. Le chromate de baryum n'est pas décomposé par le carbonate de sodium, tandis que les chromates de strontium et de calcium le sont très facilement comme les sulfates ¹.

Voici comment on conduit l'analyse. On dissout le sel de baryum pesé dans un vase à fond plat plus haut que large, on chauffe fortement et l'on y verse la solution de chromate avec une burette à pied, laquelle est fort commode, quand le vase reste sur la lampe. Le précipité qui se forme est tout d'abord presque blanc; mais, en se ramassant, il prend la teinte jaune citron pâle. Tant qu'on voit se former un précipité là où tombe le réactif, on continue à le verser; une fois que cela devient douteux, on agite et on laisse reposer. On incline alors un peu le vase pour que la partie supérieure du liquide puisse être vue entière par transparence sans précipité; on pose en dessous de cette partie de liqueur un morceau de papier noir, et, en laissant couler le chromate goutte à goutte, on peut facilement reconnaître s'il se forme encore un précipité. Une fois que le précipité est si faible, qu'on ne peut plus le reconnaître au milieu du liquide trouble, on laisse déposer et on examine la teinte du liquide. Si elle n'est pas jaunâtre, on verse la solution de chrome goutte à goutte; elle forme des stries jaunâtres que l'on voit disparaître s'il se produit encore un précipité, et l'on continue jusqu'à ce qu'en agitant et en laissant déposer on arrive au ton jaune clair permanent. L'excès de chromate ajouté est insignifiant, si l'on remarque qu'une goutte de la solution de chrome peut colorer 100 à 150 C. C. d'eau.

Cette méthode n'a du reste rien de bien avantageux, car les dosages de baryum sont rares. Dans les recherches exactes, il vaudrait mieux peser le sulfate de baryum. Dans l'industrie, les sels bruts de baryum sont à si bon marché qu'il n'est pas nécessaire d'une rigueur bien grande, et la méthode précédente pourra être d'un bon usage.

¹ Voy. *Poggendorff's Annalen*, XVC, 430.

Acide chromique.

| | | |
|---|---|---|
| 1 C. C. de solut. normale de chlorure de baryum | = | 0,026225 gr. chrome (Cr), |
| — | = | 0,050165 gr. a. chromique (CrO ³), |
| — | = | 0,097175 gr. chromate neutre de potassium (K ² CrO ⁴), |
| — | = | 0,07367 gr. bichromate de potassium (K ² Cr ² O ⁷). |

L'acide chromique peut être précipité de ses combinaisons solubles par le chlorure de baryum normal, lorsqu'il n'y a ni acide sulfurique ni acide carbonique, et le signe qui indique la fin de l'opération est l'inverse de celui qui marque la fin de l'analyse dans le dosage du baryum par le chromate, savoir la disparition de la teinte jaune produite par la dernière goutte de chlorure de baryum. Pour se mettre à l'abri de l'acide carbonique, on pourra faire bouillir la dissolution de l'essai pesé avec un peu d'acide acétique, puis on neutralisera avec de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique, on chauffera fortement et on ajoutera la solution de chlorure de baryum normale faite avec 121,76 gr. de sel cristallisé dans un litre.

En opérant, on remarque longtemps qu'à la surface du liquide, là où tombe le chlorure de baryum, la coloration paraît plus claire que tout autour. Tant que cela a lieu, on verse la liqueur normale en agitant le liquide; quand le phénomène ne se manifeste plus assez nettement, on laisse reposer, et la liqueur chaude s'éclaircit assez vite. Il est bien plus facile et plus net de reconnaître quand disparaît la couleur jaune, que d'essayer à la touche avec le sel d'argent ou celui de plomb. Pour 25 C. C. de solution demi-normale de bichromate de potassium (avec 73,67 gr. dans un litre), il fallait juste 25 C. C. de chlorure de baryum pour faire disparaître la couleur jaune, tandis qu'inversement il fallut 25,1 C. C. de bichromate pour colorer en jaune 25 C. C. de chlorure de baryum; la différence représente l'excès nécessaire pour produire la coloration.

S'il y a de l'acide sulfurique dans la liqueur à essayer, la méthode ne peut plus s'appliquer, c'est pourquoi on n'en fait généralement pas usage. L'emploi du sel double de fer et du caméléon est bien préférable.

Oxyde de plomb.

a. AVEC LE SULFATE DE POTASSIUM.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE LA SOLUTION DÉCIME DE SULFATE DE POTASSIUM = 1 P. CENT DE SUB. | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE SULFATE DE POTASSIUM CORRESPOND A |
|-----------------------|----------|----------------------|--|---|
| 122. Plomb..... | Pb | 403,195 | 1,03195 gr. | 0,0103195 gr. |
| 123. Oxyde de plomb.. | PbO | 411,175 | 1,41175 | 0,0111175 |

On peut précipiter le plomb avec une liqueur titrée de sulfate de potassium et reconnaître la fin de l'opération en touchant un papier à l'iodure de potassium. C'est la marche inverse de celle suivie pour le dosage de l'acide sulfurique décrit précédemment.

Le sulfate de potassium convient le mieux ici en solution normale décime, avec 8,694 gr. de sel par litre. On peut avoir facilement du sulfate de potassium très pur; son poids équivalent est plus fort que celui du sulfate de sodium et il cristallise sans eau. On le broie en poudre fine dans un mortier, on chauffe dans une capsule en porcelaine jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décrépitation, on pèse exactement la quantité voulue et l'on dissout dans l'eau distillée. Pour essayer, on prend du papier blanc à écrire imprégné d'iodure de potassium avec un peu d'hyposulfite de sodium et que l'on a bien fait sécher. On ajoute le sulfate de potassium jusqu'à ce qu'une goutte de liquide déposée avec une baguette en verre sur le papier ioduré, ne produise plus de tache jaune. Avant de prendre l'essai, on aura soin de laisser un peu déposer pour ne pas prendre de sulfate de plomb, qui se changerait aussi en iodure de plomb.

Si les deux dissolutions décimes de sulfate de potassium et de sel de plomb se décomposent bien à volumes égaux, la méthode pourra être regardée comme donnant de bons résultats. Voici les résultats d'un essai :

| Solution décime de plomb. | Solution décime de sulfate de potassium. |
|---------------------------|--|
| 23 C. C. | 24,6 C. C. |
| 25 — | 24,6 — |
| 50 — | 49,4 — |

Les résultats sont donc à peu près tels qu'on l'avait prévu. Si l'on trouve toujours un peu moins de sulfate de potassium, c'est sans doute parce que le précipité entraîne avec lui un peu d'azotate de plomb. Pour les établissements métallurgiques, la méthode a l'avantage de ne doser que le plomb, car aucun des métaux qui l'accompagnent d'ordinaire ne forme de sulfate insoluble. On le dissout d'ordinaire dans l'acide azotique; mais il faut avoir soin de neutraliser autant qu'on pourra l'acide libre, parce que le sulfate de plomb est un peu soluble dans l'acide azotique étendu. C'est là le côté faible de la méthode, elle ne peut pas réussir avec les solutions acides de plomb.

b. AVEC LE SULFURE DE SODIUM.

Flores Domonte a précipité le plomb avec le sulfure de sodium, mais il ne cite pas d'analyses à l'appui de l'exactitude du procédé. En essayant, on remarque qu'en opérant la précipitation complète du plomb une partie du sulfure alcalin est entraînée par le sulfure de plomb. Lorsque le liquide donne déjà la réaction connue du nitro-prussiate de sodium, il cesse de la produire

au bout de quelque temps, et l'on peut alors ajouter une nouvelle quantité de sulfure de sodium, en sorte qu'on obtient des nombres très peu concordants. La méthode en somme ne conduit pas à des résultats convenables.

Balling recommande de transformer le sulfure de plomb en sulfure d'argent par ébullition avec une quantité mesurée et en excès d'azotate d'argent titré, en présence d'acétate de sodium, puis dans le liquide filtré de doser l'argent d'après la méthode de *Volhard*. Comme, en précipitant avec le sulfure de sodium, ce dernier est entraîné avec le sulfure de plomb, il faut précipiter avec l'hydrogène sulfuré. Cette méthode ne présente aucun avantage, puisque le dosage du sulfure de plomb est facile à effectuer.

C. AVEC LE CHROMATE NEUTRE DE POTASSIUM.

Le chromate de plomb est très insoluble et on peut voir facilement un précipité nouveau qui se forme dans la liqueur éclaircie. En dissolvant $\frac{1}{10}$ d'équivalent de chromate de potassium neutre ou 9,717 gr. dans un litre, chaque C. C. correspondra à $\frac{1}{10000}$ d'équiv. de plomb. On chauffe à l'ébullition la dissolution qui ne doit pas renfermer trop d'acide azotique libre, acide qu'on aura soin du reste de remplacer par de l'acide acétique en ajoutant de l'acétate de sodium, puis on verse la dissolution de chromate jusqu'à ce qu'on ne puisse plus reconnaître s'il se forme un précipité. On laisse alors la liqueur s'éclaircir en la plaçant dans un lieu chaud, ce qui demande un certain temps. Le précipité, d'abord jaune pâle, se ressemble en grande partie en flocons jaune orangé, mais il reste toujours une partie du chromate de plomb en suspension dans le liquide et elle ne se dépose que fort lentement. On peut aussi faire usage d'un filtre pour chercher à saisir le moment où il ne se forme plus de précipité. Les résultats ne sont qu'approximatifs.

On pourrait aussi employer le phosphate de sodium pour précipiter le plomb en solution acétique. Toutes ces précipitations ont cela de désagréable que la réaction finale est toujours difficile à reconnaître nettement, et ce n'est que par une grande habitude que l'on peut arriver à des résultats utiles.

Schwartz a aussi employé le nitrate d'argent neutre comme indicateur. Dans la dissolution de l'azotate de plomb, transformé en acétate par addition d'acétate de sodium, on verse la solution décime de chromate neutre (*Schwartz* employait le bichromate) jusqu'à ce qu'une goutte, déposée sur une assiette en porcelaine, à l'aide d'une baguette en verre, et touchée avec l'azotate d'argent, donne une coloration rouge. Mais le chromate d'argent qui tend à se former ici n'est pas tout à fait insoluble dans l'acide acétique libre et il faut avoir soin, auparavant, d'essayer de neutraliser avec du carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se forme pas encore de précipité (de phosphate de calcium, etc.), mais qu'on soit arrivé à la limite où il se produirait.

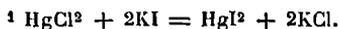
La méthode n'a du reste qu'une application restreinte, parce que le plomb doit être en solution acétique, tandis que la plupart des minerais de plomb donnent en général du sulfate de plomb par le procédé de désagrégation employé, et les minerais oxydés ne peuvent être désagrégés par l'acide acétique.

Iodure de potassium.

| SUBSTANCES | FORMULES | POIDS ÉQUIVALENTS | QUANTITÉ A PESER POUR QUE 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE SUBLIMÉ = 1 P. CENT DE SUBSTANCE | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME DE SUBLIMÉ CORRESPOND A |
|---|----------|----------------------|---|---|
| 124. 2 équiv. iode..... | I | 253,08 | 2,5308 gr. | 0,025308 gr. |
| 125. 2 équiv. iodure de potassium..... | KI | 331,14 | 3,3114 | 0,033114 |

L'iodure de potassium et le bichlorure de mercure se décomposent mutuellement en chlorure de potassium et iodure de mercure rouge. Tant qu'il y a de l'iodure de potassium encore libre, ce dernier dissout l'iodure de mercure précipité en donnant naissance à la combinaison incolore et très soluble K^2HgI^2 . En ajoutant un excès de bichlorure de mercure, on voit apparaître le précipité cristallin d'iodure de mercure, d'abord jaune, puis passant au rouge vif. Si l'iodure de potassium n'est pas pur, cette précipitation se produit plus tôt qu'avec le sel pur, et la quantité de bichlorure nécessaire pour produire un trouble permanent sert de mesure pour l'iodure.

La liqueur d'épreuve est une solution normale décime à $\frac{1}{10}$ d'équiv. de bichlorure de mercure ou sublimé. On dissout donc dans un litre 13,527 gr. de bichlorure de mercure, sel qu'on peut facilement avoir très pur. On pèse le sublimé réduit en poudre fine, on le met dans un ballon avec de l'eau, on dissout en faisant bouillir, on verse la partie dissoute dans le flacon d'un litre, on ajoute de l'eau au résidu non dissous, on chauffe de nouveau, etc., jusqu'à ce que tout soit dissous. Dans cette analyse, comme dans le dosage du cyanogène par le procédé de *Liebig*, il n'y a que la moitié de l'iodure qui est décomposé; il faudra donc doubler le résultat. 1 équiv. de bichlorure de mercure décomposé par l'iodure jusqu'à production de trouble permanent représente 2 équiv. d'iodure de potassium ¹, et par conséquent chaque C. C. de notre liqueur décime correspond à $\frac{2}{10000}$ équiv. d'iode ou d'iodure de potassium, comme il est indiqué en tête de cet article. Si l'on pèse la quantité de substance indiquée dans la quatrième



colonne, les centimètres cubes de solution de sublimé donnent immédiatement la richesse centésimale des corps inscrits dans la première colonne.

On dissout la substance dans une quantité d'eau pas trop grande, on verse la liqueur de sublimé avec la burette et on laisse couler jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus en agitant le liquide. On pose le vase sur une plaque de porcelaine ou une feuille de papier blanc pour mieux saisir les changements. Cette méthode a, sur celle par l'argent, l'avantage de ne doser que les iodures, qui sont généralement l'élément le plus important des préparations techniques et pharmaceutiques, tandis qu'avec l'argent on précipite aussi le chlore. Avec un iodure de potassium réputé pur, on a trouvé 99 pour 100. Elle n'est pas tout à fait aussi rigoureuse que celle de *Liebig* pour le cyanogène, parce que le cyanure d'argent pulvérulent et amorphe est bien plus soluble dans le cyanure de potassium que ne l'est l'iodure de mercure cristallin dans l'iodure alcalin. Aussi, fréquemment un trouble qui paraît permanent se redissout au bout de quelque temps.

Il ne faut pas chauffer, parce que l'iodure de mercure est soluble à chaud dans le chlorure de potassium, dans la plupart des sels ammoniacaux et même un peu dans l'eau pure. Le précipité qui se forme d'abord est blanc, c'est probablement du biiodure de mercure enveloppé de sublimé; il devient comme rougeâtre et disparaît rapidement par agitation. Mais le liquide prend assez promptement un reflet rougeâtre, qu'on ne peut voir qu'en plaçant le vase devant un fond blanc.

En employant 0,5 gr. d'iodure de potassium, le premier précipité rouge permanent fut obtenu avec 14,3 C. C. de la liqueur décime de sublimé; cela donne 0,47353 gr. d'iodure, au lieu de 0,5 gr., par conséquent 95 pour 100. Comme en ajoutant goutte à goutte la solution de sublimé on remarque toujours que le précipité présente une coloration claire, tant qu'il se forme encore du biiodure de mercure, j'ai cherché si, en complétant la précipitation, les résultats ne seraient pas plus exacts. Dans deux essais avec 0,5 gr. d'iodure, on ne remarqua plus le trouble avec 28 C. C. de bichlorure. Mais cela n'aurait dû arriver qu'après 30,2 C. C. Les résultats ne sont donc pas plus rigoureux.

Acide phosphorique.

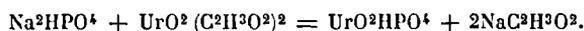
α. AVEC LES SELS D'URANIUM.

Cette méthode a été imaginée par *Pincus*¹. C'est *W. Knopp* qui le premier a employé l'uranium pour le dosage en poids de l'acide phosphorique.

Lorsque dans une dissolution d'acide phosphorique tribasique, sans autre acide libre que l'acide acétique, on ajoute de l'acétate d'uranium, il se forme toujours un précipité insoluble dans l'acide acétique, composé

¹ *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 2.

d'après la formule UO^2HPO^4 , et qui après calcination renferme dans 100 parties environ 20 p. 100 d'acide phosphorique et 80 p. 100 d'oxyde d'uranium, ce qui concorde parfaitement avec le poids équivalent 59,95 admis pour l'uranium. La décomposition, qui est complète quantitative-ment, a lieu d'après l'équation suivante :



En présence des sels ammoniacaux, une partie de l'ammoniaque passe dans le précipité, dont la composition est analogue à celle du phosphate ammoniaco-magnésien, mais cela ne modifie en rien les résultats. On ajoute même toujours un peu d'ammoniaque ou de sel ammoniac à la liqueur à essayer. Pour savoir quand la précipitation est achevée, on se sert de la réaction du prussiate jaune, indiquée par *Pincus*. Le prussiate jaune forme avec la solution d'uranium un précipité brun, et, quand les deux liqueurs sont étendues, il se produit encore une coloration brun rouge. En versant donc dans une dissolution de phosphate de sodium additionnée d'acide acétique de l'acétate d'uranium, on produit le précipité de phosphate d'uranium, qui a une couleur jaune d'œuf pâle; aussitôt qu'il y a un léger excès de liqueur d'uranium, une goutte du liquide fournit avec le prussiate jaune la coloration rouge brun.

Le grand avantage ici, c'est qu'il n'y a pas besoin de filtrer, parce que le précipité de phosphate d'uranium lavé n'est pas coloré par le prussiate jaune, ce qui n'arrive pas avec le phosphate de fer. Il n'y a donc qu'à mettre les deux gouttes à côté l'une de l'autre sur une assiette en porcelaine et à examiner ce qui se passe à leur point de contact.

Le commencement de la production d'une coloration est toujours difficile à saisir, car un instant avant on ne voit encore rien et l'on n'a pas de signe qui indique qu'on approche de la réaction finale. L'opération est aussi ennuyeuse, quand on n'ajoute la liqueur que goutte par goutte, et qu'on fait de nombreux essais. Il est plus certain et aussi préférable théoriquement de verser la solution d'uranium jusqu'à ce qu'on ait observé une forte coloration avec le prussiate jaune, puis de verser avec une seconde burette étroite bien divisée une solution titrée d'un phosphate, juste jusqu'à ce que la couleur brune disparaisse. Cela est très facile, parce qu'alors la coloration des essais placés l'un à côté de l'autre diminue graduellement. A l'aide d'un tube de verre étiré en pointe on place l'une à côté de l'autre, sur une plaque de porcelaine, plusieurs gouttes de solution de prussiate jaune ¹, et on les touche successivement avec la liqueur essayée. La méthode gagne ainsi en rigueur, et théoriquement les résultats sont plus exacts, parce qu'on n'a pas d'excès de la solution d'uranium,

¹ La solution de prussiate doit être récemment préparée. A la place de la solution beaucoup de chimistes préfèrent se servir de prussiate jaune récemment pulvérisé.

dont 1 C. C. représente 0,010 gr. d'acide phosphorique, excès qui peut être fort différent suivant la quantité de liquide sur laquelle on opère.

Pour établir le titre, lorsqu'il s'agit de titrer des phosphates alcalins, on prend de préférence une dissolution de phosphate double de sodium et d'ammonium, renfermant 0,010 gr. d'acide phosphorique par C. C. Ce sel, nommé aussi *sel microcosmique*, est composé d'après la formule $\text{NaHAzH}^4\text{PO}^4 + 4\text{H}^2\text{O} = 208,65$, et la quantité qui contient 10 gr. d'acide phosphorique est $\frac{10 \times 208,65}{70,86} = 29,445$ gr. On dissout cette quantité dans un litre et on s'en sert aussi bien pour la fixation du titre de la solution d'uranium que pour terminer les analyses. Le phosphate de sodium et d'ammonium a sur le phosphate de sodium l'avantage de ne pas attirer l'acide carbonique et de ne pas s'effleurir, ce que fait le dernier sel même dans des vases bouchés. Comme les dosages d'acide phosphorique ne se font pour ainsi dire que dans les travaux de chimie agricole, il est convenable d'employer des liquides d'une force empirique telle que l'on puisse lire immédiatement sur la burette la teneur de la substance analysée. D'après notre système, une solution normale décime contiendrait 20,865 gr. de sel microcosmique par litre et chaque centimètre cube serait égal à 0,007086 gr. P^2O^5 .

Pour titrer les phosphates calcaires (dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, les superphosphates, etc.), il est cependant plus convenable de fixer le titre de la solution d'uranium avec du phosphate de calcium pur. On a constaté que lorsqu'on titre le phosphate de calcium, il se précipite toujours avec le phosphate d'uranium une petite quantité de phosphate de calcium non décomposé, et, pour cette raison, on effectue la fixation du titre dans les mêmes conditions. Pour préparer la solution de phosphate de calcium, on dissout dans aussi peu que possible d'acide azotique 5,5 gr. du sel neutre et sec, puis on étend la solution à 1 litre. On détermine la teneur en acide phosphorique en précipitant 50 C. C. de la liqueur avec la solution molybdique, ou, ce qui semble moins convenable, en évaporant un volume mesuré avec de l'ammoniaque dans une capsule en platine, calcinant le résidu et le pesant. Avec $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$ on calcule l'acide phosphorique.

La solution d'uranium ne peut pas être préparée par pesée, il faut en fixer le titre avec la solution d'acide phosphorique, ce qui est d'autant plus exact qu'il s'agit du dosage de ce dernier et qu'on est tout à fait indépendant du poids équivalent de l'uranium. On dissout de l'acétate d'uranium du commerce dans l'eau, ou de l'oxyde jaune d'uranium dans de l'acide acétique, ne contenant pas de substances empyreumatiques, qui exercent une action réductrice, et on détermine sa valeur par rapport à la solution empirique d'acide phosphorique.

On remplit maintenant deux burettes placées à côté l'une de l'autre,

l'une avec la solution phosphorique, l'autre avec la solution d'uranium. On laisse couler dans un vase à précipité un certain volume de la première, volume qu'on ne mesure pas encore; on y verse la solution d'uranium, jusqu'à ce que la réaction avec le prussiate jaune soit bien nette, puis on ajoute de nouveau de la solution d'acide phosphorique avec précaution, juste jusqu'à ce que la réaction ne se produise plus. On fait la lecture des deux burettes et on étend la solution d'uranium avec de l'eau de façon à avoir un volume égal au double des centimètres cubes employés de la solution d'acide phosphorique, ce que l'on fait dans l'éprouvette à mélanges, après calcul. La solution d'uranium doit être plus fortement étendue que la solution empirique, sans cela il se déposerait des cristaux d'acétate d'uranium. Pour avoir un rapport complet, il faut étendre au double du volume. Chaque centimètre cube est alors approximativement égal à 0,005 gr. P^2O^5 . On fait ensuite avec la solution d'uranium titrée un essai de contrôle, pour savoir si les quantités correspondantes se décomposent exactement. Comme les deux liqueurs se gardent fort bien, on peut préparer une assez grande quantité de solution d'uranium. Il est convenable de conserver cette dernière liqueur dans des flacons à eaux minérales verts ou de les mettre d'une autre manière à l'abri de la lumière.

Neubauer ajoute à la solution de phosphate à titrer une solution d'acétate de sodium contenant de l'acide acétique libre. On dissout 100 gr. d'acétate de sodium dans 900 C. C. d'eau et on mélange avec 200 C. C. d'acide acétique à 1,04 de densité.

Pour déterminer le titre de la solution d'uranium, on mélange 50 C. C. de la solution de phosphate de sodium ou de calcium avec 10 C. C. d'acétate de sodium et avec la burette on laisse couler la solution d'uranium, jusqu'à ce que presque tout l'acide phosphorique soit précipité à l'état de phosphate d'uranium. Maintenant on chauffe le liquide à l'ébullition, on ajoute encore de l'acétate de sodium et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu la réaction finale.

Lorsqu'on veut obtenir à l'aide de cette méthode des résultats qui soient parfaitement d'accord avec l'analyse pondérale, il est absolument indispensable que la fixation du titre de la solution d'uranium et le dosage de l'acide phosphorique des phosphates soient effectués dans les mêmes conditions de concentration. S'il n'en est pas ainsi, la valeur du titre de la solution d'uranium n'est pas constante. Mais, comme on ne peut que rarement remplir ces conditions, on devra, lorsqu'il s'agira de dosages exacts, tenir compte de ce fait. *K. Brookmann*¹ s'est occupé spécialement de cette question, et, se basant sur des analyses comparées faites d'après la méthode pondérale, il a dressé une table de correction qui indique la valeur du

¹ *Repertorium der anal. Chem.*, I, 212.

titre de la solution d'uranium pour un emploi de 20 à 40 C. C. Cette table a été complétée par A. Haswell ¹ pour 1,2 à 20 C. C.

Brookmann se sert d'un ballon jaugé de 130 C. C. et il emploie pour reconnaître la réaction finale une solution de ferrocyanure de potassium contenant 0,35 gr. de sel dans 4,5 C. C. Il a constaté que, avec la dilution mentionnée et 12,5 C. C. de la solution précédente d'acétate de sodium, 0,55 C. C. de la solution d'uranium (1 C. C. = 0,005 gr. P²O⁵) étaient nécessaires, en l'absence d'acide phosphorique, pour produire la réaction finale. La table suivante indique par conséquent l'influence de cette quantité de solution d'uranium pour un emploi de 1,2 à 40 C. C.

Pour un emploi de

| 1,2 C. C. de solution d'uranium, 1 C. C. correspond à | = | 0,004167 gr. P ² O ⁵ . |
|---|---|--|
| 2,3 | — | — |
| 3,3 | — | — |
| 4,2 | — | — |
| 5,1 | — | — |
| 6,1 | — | — |
| 7,1 | — | — |
| 8,1 | — | — |
| 9,1 | — | — |
| 10,1 | — | — |
| 11,1 | — | — |
| 12,1 | — | — |
| 13,1 | — | — |
| 14,1 | — | — |
| 15,1 | — | — |
| 16,1 | — | — |
| 17,1 | — | — |
| 18,0 | — | — |
| 19,0 | — | — |
| 20,0 | — | — |
| 22 | — | — |
| 23 | — | — |
| 24 | — | — |
| 25 | — | — |
| 26 | — | — |
| 27 | — | — |
| 28 | — | — |
| 29 | — | — |
| 30 | — | — |
| 31 | — | — |
| 32 | — | — |
| 33 | — | — |
| 34 | — | — |
| 35 | — | — |
| 36 | — | — |
| 37 | — | — |
| 38 | — | — |
| 39 | — | — |
| 40 | — | — |

¹ *Repert. d. anal. Chem.*, II, 251.

Pour régénérer l'uranium du précipité jaune, on a indiqué plusieurs moyens. La potasse caustique n'absorbe qu'une partie de l'acide phosphorique et le reste n'est pas tout à fait soluble dans l'acide acétique.

H. Rose avait recommandé la fusion avec le carbonate de sodium et le cyanure de potassium, mais c'est une opération très compliquée. *Heintz*¹ a indiqué le procédé suivant. Les précipités sont rassemblés, lavés, desséchés et pesés. On les dissout dans un excès d'acide azotique, on pèse moitié autant d'étain de Banca pur et on en ajoute environ les neuf dixièmes à la solution azotique. On chauffe jusqu'à ce que l'étain ait disparu et se soit transformé en oxyde. Si un échantillon du liquide filtré donne avec l'ammoniaque un précipité incomplètement soluble dans l'acide acétique, on ajoute encore un peu d'étain et on chauffe de nouveau jusqu'à obtention d'un précipité entièrement soluble ou que l'on ait employé tout l'étain. Le précipité obtenu contient tout l'acide phosphorique et pas d'oxyde d'uranium. On filtre, on lave, on précipite les petites quantités d'étain qui passent en dissolution, au moyen de l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et l'on évapore à cristallisation. On doit maintenant obtenir de l'azotate d'uranium pur. Mais on peut aussi sans cette préparation régénérer le liquide en y ajoutant de l'acétate de sodium et de l'acide acétique. *Gawalowsky*² s'est servi de la solubilité du phosphate d'uranium dans le carbonate d'ammonium, que *Laugier* a observée le premier³, pour la préparation d'une solution exempte d'acide phosphorique, absolument comme *Muck* sépare l'acide phosphorique du précipité molybdique. Les précipités jaunes sont lavés par décantation; on les introduit ensuite dans une solution de carbonate d'ammonium jusqu'à ce que celle-ci n'en dissolve plus, et l'on filtre. On précipite avec précaution l'acide phosphorique au moyen d'une solution de chlorure de magnésium. Le liquide filtré coloré en jaune foncé contient l'uranium dissous dans le carbonate d'ammonium. On évapore la solution à moitié, on décompose par l'acide chlorhydrique, on élimine l'acide carbonique par ébullition, on précipite l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque pure, on lave le précipité et on le redissout dans l'acide acétique ou azotique. Du reste, le phosphate d'uranium n'est qu'en partie soluble dans le carbonate d'ammonium, et on ne récupère qu'une partie de l'uranium.

*F. Strohmmer*⁴ attire également l'attention sur cet inconvénient et recommande le procédé suivant. A la place du mélange de carbonate de sodium et de cyanure de potassium proposé par *Rose*, *Strohmmer* emploie du carbonate de sodium et de potassium, additionné d'un peu de poudre de charbon

¹ *Liebig's Annalen*, CLI, 216.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 292.

³ *Gmelin*, édit. de 1844, II, p. 604.

⁴ *Organ für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungarischen Monarchie*, juin 1877.

plomb y forment aussi des précipités. En neutralisant l'acide acétique, on précipite de nouveau le phosphate de plomb.

Il est notablement soluble dans l'acide azotique très étendu. Il n'y a donc que l'acide acétique, ici indispensable, qui pourrait apporter quelque trouble dans l'application de la méthode.

Pour avoir quelques données exactes sur la composition du précipité, on fit les analyses suivantes :

3,3425 gr. de phosphate de sodium cristallisé donnèrent 3,788 gr. de phosphate de plomb calciné. D'après les poids équivalents, on a :

$$357,32 : 404,385 = 3,3425 : 3,783.$$

Un second essai avec 1,075 gr. de phosphate de sodium cristallisé donna 1,2202 gr. de phosphate de plomb calciné, et le calcul exigerait 12,165 gr. Le précipité est donc du phosphate de plomb tribasique.

On pourra prendre des liqueurs systématiques ($\frac{1}{10}$ d'équiv. dans un litre), ou bien des liqueurs empiriques (10 gr. de substance dans un litre).

Les *liqueurs décimes systématiques* sont :

La liqueur d'acide phosphorique, faite avec $\frac{1}{10}$ d'équiv. de phosphate double de sodium et d'ammonium ($\text{AzH}^4\text{HNaPO}^4 + 4\text{H}^2\text{O} = 208,65$) ou 20,865 gr. du sel dans un litre,

Et la liqueur de plomb, avec $\frac{2}{10}$ d'équiv. d'acétate neutre de plomb ($\text{Pb}[\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2]^2 + 3\text{H}^2\text{O} = 188,995$) ou 56,698 gr. dans un litre, ou bien 49,525 gr. d'azotate de plomb dans un litre ($\text{Pb}[\text{AzO}^2]^2 = 165,085$). Chaque C. C. de cette liqueur correspond à 0,007086 gr. de P^2O^5 .

Les *liqueurs empiriques* seront :

La solution d'acide phosphorique à 10 gr. d'acide phosphorique par litre, faite en dissolvant $\frac{208,65}{70,86} \times 10 = 29,445$ gr. de sel microcosmique dans un litre.

La solution équivalente de plomb, qui renfermera $\frac{20,445 \times 56,008}{20,865} = 80,012$ gr. d'acétate neutre de plomb par litre. Chaque C. C. de cette liqueur correspondra à 0,010 gr. de P^2O^5 .

Afin d'éviter la confusion, on décide tout d'abord quelle liqueur on veut employer. Pour l'acide phosphorique on doit incontestablement préférer les solutions empiriques, puis qu'elles n'exigent aucun calcul et que le résultat peut être lu immédiatement sur la burette, si l'on a pesé le corps à analyser dans l'unité du poids.

On met la liqueur dans laquelle on doit doser l'acide phosphorique dans un flacon à l'émeri d'environ 300 C. C., on étend à peu près à 200 C. C. avec de l'eau tiède (35° à 40°), on ajoute de l'acétate de sodium et l'on verse la solution $\frac{2}{10}$ normale de plomb. Tant que l'on peut facilement saisir la précipitation, on continue à verser le sel de plomb; une fois qu'on ne

reconnait plus s'il se forme encore un précipité, on secoue et on laisse reposer à chaud. Lorsqu'il s'est séparé une couche limpide de liquide, on en met un peu sur un verre de montre ou dans un tube à essais et on essaye si quelques gouttes nouvelles de la solution de plomb produisent encore un trouble; s'il en est ainsi, on rejette le tout dans le flacon et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ne puisse plus produire de précipité. Il faut encore s'assurer que l'addition de l'acétate de sodium dans la liqueur claire ne la trouble pas. Si cela produisait un précipité, c'est qu'il y aurait encore un peu d'acide azotique en liberté qui dissolvait du phosphate de plomb. L'acétate de sodium a neutralisé l'acide azotique et on peut achever l'analyse.

Mais il se pourrait que, si la solution de plomb ne donne pas de précipité dans la liqueur éclaircie après l'addition de l'acétate de sodium, il y eût déjà un excès de sel de plomb. On essayera donc avec la solution décime de phosphate de sodium et d'ammonium s'il se produit un précipité, et, si cela avait lieu, on ajouterait 1 C. C. de cette solution et on reprendrait la liqueur de plomb pour amener à bonne fin le titrage. On retrancherait du résultat l'acide phosphorique correspondant au centimètre cube ajouté de solution décime de phosphate de sodium et d'ammonium.

Cette méthode a une certaine ressemblance avec celle du dosage de l'argent par le sel marin; il y a également ici un point neutre relatif à l'acide acétique, mais sur lequel l'acétate ou l'azotate de sodium n'a pas d'influence. La précipitation complète par la solution de plomb et la précipitation inverse par le phosphate de sodium sont d'autant plus éloignées l'une de l'autre qu'il y a plus d'acide acétique libre et que la température est moins basse. Mais cela prendrait trop de temps de vouloir atteindre ce point neutre, parce que le liquide trouble ne s'éclaircit pas aussi facilement que lorsqu'il s'agit de chlorure d'argent. Le plus souvent on voit flotter à la surface du liquide quelques flocons, qui par une légère agitation se déposent presque complètement, absolument comme s'il s'était formé un nouveau précipité. C'est pourquoi il est convenable de prendre une goutte du liquide sur un verre de montre posé sur un papier noir et de voir s'il s'y produit encore un précipité.

Avec 50 C. C. de solution décime de phosphate de sodium, il fallut 50,1 C. C. de la solution $\frac{3}{10}$ normale de plomb pour la précipitation complète. Avec 25 C. C. de la liqueur phosphorique empirique (= 0,250 gr. P^2O^5), on employa 35 C. C. de liqueur $\frac{3}{10}$ normale de plomb : $35 \times 0,007086 = 0,24801$ gr. P^2O^5 .

1 gr. de phosphate de calcium desséché fut dissous dans un peu d'acide azotique, puis étendu d'eau, additionné d'acétate de sodium et précipité avec la liqueur $\frac{3}{10}$ normale de plomb. Il fallut 64,3 C. C. Ceux-ci multipliés par 0,0154665 donnent 0,994 gr. de phosphate de calcium.

Pour une égale quantité de phosphate de calcium, on employa 64,4 C. C. de solution de plomb. Cela donne 0,996 gr. de phosphate de calcium.

Dans ce procédé, à cause de l'emploi du plomb, il faut que la liqueur ne renferme ni acide chlorhydrique ni acide sulfurique. Il faudra donc éliminer ces acides s'ils se trouvent dans l'essai. Dans la plupart des cas, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Au lieu de dessécher ce sel et de le peser après calcination au rouge, on le dissoudra sur le filtre dans un peu d'acide acétique, on ajoutera un peu d'acétate de sodium et on titrera avec la solution de plomb; avec un peu d'habitude on arrivera très vite au but. Ce procédé avec le plomb et le phosphate double magnésien est au moins aussi exact et aussi prompt que celui par la solution d'uranium, et, en le comparant avec la méthode pondérale, il faut tenir compte du temps qu'il fait gagner. Dans les analyses d'urines, d'os, de phosphorites, de superphosphates, de guanos, de terres, etc., on précipite toujours l'acide phosphorique sous forme de sel double magnésien, après avoir éliminé le calcium et le fer, et par le procédé même on n'a plus ni sulfates ni chlorures qui puissent gêner. On mettra la solution de plomb dans une burette à pied avec boule en caoutchouc.

C. MÊME MÉTHODE MODIFIÉE PAR SCHWARZ¹.

Au lieu de précipiter l'acide phosphorique juste par la quantité suffisante de sel de plomb, on ajoute un volume connu, mesuré et en léger excès de ce dernier, puis on titre cet excès avec le bichromate de potassium, en reconnaissant la fin de la précipitation à ce qu'une goutte de la liqueur contenant un léger excès de chromate donne une coloration rouge avec le nitrate d'argent neutre.

On prendra la dissolution 3/10 normale de plomb, contenant 49,525 gr. d'azotate de plomb et la quantité correspondante d'acétate de sodium dans un litre, et au lieu de bichromate de potassium on fera usage du chromate neutre. En effet, comme le plomb s'unit à l'acide chromique pour former du chromate de plomb, le liquide devient toujours acide vers la fin de la réaction lorsqu'on se sert du bichromate; l'acidité n'est, il est vrai, produite que par de l'acide acétique libre, mais le chromate d'argent n'est pas tout à fait insoluble dans cet acide. Il faudra donc vers la fin neutraliser l'acide libre pour rendre à la réaction toute sa sensibilité. Avec le chromate neutre, la neutralité des liquides persiste. Il faudra faire une solution $\frac{3}{10}$ normale de ce sel en dissolvant $3 \times 9,717 = 29,151$ gr. de chromate neutre dans un litre ($K^2CrO^4 = 97,17$). Voici comment on procède à un dosage. On dissout le phosphate; s'il est insoluble dans l'eau, on prend de l'acide azo-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, II, 258.

tique et on ajoute de l'acétate de sodium. Si cette addition précipitait du phosphate de fer ou d'aluminium, il faudrait analyser ce précipité à part. Maintenant on précipite le phosphate à doser avec un excès mesuré de solution $\frac{3}{10}$ normale de plomb, on chauffe pour faire déposer, on filtre; ou bien, si l'on veut négliger le volume du précipité très compact, on étend d'eau pour faire 300 C. C., on laisse déposer et on prend 100 C. C. pour mesurer l'excès de plomb. On neutralise alors l'acide, sans cependant arriver à produire un précipité, et on verse la solution $\frac{3}{10}$ normale de chromate de potassium. On fait l'essai sur une assiette en porcelaine. Avec un tube de verre effilé on y dépose quelques gouttes d'azotate d'argent, que l'on touche de temps en temps avec une goutte du liquide à essayer. Lorsque tout le plomb est précipité, un léger excès d'acide chromique est nettement indiqué par la couleur rouge vif du chromate d'argent, très facile à voir au milieu même du précipité jaune.

d. AVEC L'AZOTATE D'ARGENT.

Kratschmer et *Sztankovanzky*¹ recommandent une méthode que *Perrot*² a proposée le premier et qui repose sur la précipitation de l'argent sous forme de phosphate, Ag^3PO^4 . Il ne faut pas oublier que le phosphate d'argent est soluble dans les acides libres, l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. Il est évident que les autres acides précipitables par l'argent doivent être éliminés. Si l'on a employé l'acide azotique pour dissoudre le phosphate, on élimine autant que possible l'excès de cet acide par évaporation. On verse la solution du phosphate dans un ballon jaugé, on ajoute un excès de solution titrée d'azotate d'argent, on chauffe, on neutralise exactement avec de l'ammoniaque très étendue, on fait bouillir et on laisse le phosphate d'argent se déposer. On essaye pour savoir si le liquide est neutre, on ajoute encore, si c'est nécessaire, de l'ammoniaque goutte à goutte, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, et, après avoir mélangé le contenu du ballon, on dose dans une partie aliquote du liquide filtré l'excès d'argent par la méthode de *Mohr* ou de *Volhard* (voy. ces méthodes).

Acide arsénique.

Cet acide se comportant en présence des sels d'uranium comme l'acide phosphorique, on peut effectuer son dosage comme il a été dit précédemment. *Bödeker*³, qui a utilisé le premier cette réaction pour le dosage de l'acide arsénique, préfère l'azotate d'uranium à l'acétate; ce dernier est cependant tout aussi convenable. On fixe le titre de la solution d'uranium

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 523.

² *Comptes rendus*, XCIII, 495.

³ *Lirbig's Annalen*, CXVII, 195.

avec l'acide arsénique. On pèse une quantité quelconque d'anhydride arsénieux (acide arsénieux, As_2O_3), on transforme ce dernier en acide arsénique par chauffage avec de l'acide azotique fumant, on élimine l'acide azotique par évaporation, on alcalise la solution avec de l'ammoniaque et ensuite on acidifie avec de l'acide acétique. On procède du reste comme il a été indiqué précédemment pour l'acide phosphorique.

Bismuth.

M. Kuhara ¹ a indiqué un procédé volumétrique basé sur la méthode de dosage du bismuth sous forme d'arséniate recommandée par *H. Salkowski* ². De la solution contenant de l'acide azotique libre on précipite le bismuth avec un volume mesuré et en excès de solution titrée d'arséniate de sodium, et l'on détermine l'excès d'acide arsénique comme il a été dit précédemment.

Kuhara recommande pour ce dosage une solution d'arséniate de sodium à 20,87 gr. par litre et une solution d'azotate d'uranium cristallisé à 43,2 gr. également par litre.

Uranium.

Le dosage de l'uranium n'est autre que l'inverse de celui de l'acide phosphorique. On remplace par l'acide acétique l'acide libre du sel d'uranium en ajoutant de l'acétate de sodium. On met dans la burette la dissolution empirique de phosphate double de sodium et d'ammonium (29,445 gr. de sel cristallisé dans un litre). Comme le phosphate d'uranium renferme 80,236 pour 100 d'oxyde et 19,764 pour 100 d'acide phosphorique, 1 C. C. de la solution empirique d'acide phosphorique correspond à 0,04059 gr. d'oxyde d'uranium, d'après la proportion 19,764 : 80,236 = 0,01 : x , d'où $x = \frac{0,80236}{19,764} = 0,04059$. On verse donc la solution d'acide phosphorique jusqu'à ce qu'en prenant une goutte de la liqueur à essayer elle ne produise plus de coloration brune avec le prussiate jaune.

Alumine.

1 C. C. de solution décime de sel de phosphore = 0,005098 gr. Al_2O_3 .

E. Fleischer ³ a dosé l'alumine à l'aide d'une méthode par reste avec l'uranium, en déterminant le reste d'un volume mesuré d'une solution de sel de phosphore. L'alumine à doser, dissoute dans un acide, est sursaturé par une solution d'acétate de sodium, puis on y ajoute une quantité

¹ *Chem. News*, XCI, 153.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VIII, 203.

³ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, trad. par L. Gautier, p. 162.

mesurée et en excès d'une solution de sel de phosphore à 20,865 gr. par litre, et on chauffe à l'ébullition. On détermine ensuite à l'ébullition, et sans filtrer, au moyen de la solution d'uranium, l'excès d'acide phosphorique, en procédant comme il a été dit p. 444. Si l'on retranche les centimètres cubes de solution d'uranium correspondant à la solution d'acide phosphorique de la quantité ajoutée de cette dernière, le reste donne avec le facteur précédent la quantité de l'alumine. Si la solution d'alumine contient beaucoup d'acides minéraux libres, on neutralise d'abord avec précaution par le carbonate de sodium, de façon cependant qu'il ne se forme pas de précipité, que d'ailleurs on pourrait redissoudre au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et ensuite on ajoute l'acétate de sodium. Parmi les bases, il ne peut y avoir que des alcalis et des terres alcalines, mais les bases du groupe fer doivent être absentes. Le précipité a pour formule $Al^2(PO^4)^2$, lorsque le sel de phosphore prédomine, ce qui ici a toujours lieu, parce qu'on veut précipiter complètement l'alumine.

V. Reis ¹ a imaginé une méthode qui repose sur la manière dont se comporte une solution *bouillante* d'un sel d'aluminium en présence de l'oxalate d'ammonium. Ce dernier forme, comme on le sait, avec les sels d'aluminium des combinaisons doubles solubles. Si l'on mélange une solution bouillante avec un peu de chlorure de calcium et si l'on ajoute de l'oxalate d'ammonium goutte à goutte, le précipité d'oxalate de calcium ne se forme pas avant que tout l'aluminium soit transformé en oxalate d'aluminium et d'ammonium. 3 équiv. d'oxalate d'ammonium correspondent à 1 équiv. d'oxyde d'aluminium (Al^2O^3). Si la solution contient un acide libre, on neutralise avec de l'ammoniaque et on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. Lorsqu'on titre des solutions sulfuriques, il ne faut pas ajouter trop de chlorure de calcium, afin d'éviter la précipitation de sulfate de calcium, qui pourrait donner lieu à des erreurs.

Les nombres trouvés par v. Reis sont généralement un peu trop forts.

| Employé : | | Trouvé : |
|---|------------|------------|
| Alun de potassium contenant Al^2O^3 . | | |
| 0,6037 gr. | 0,0647 gr. | 0,0670 gr. |
| 0,5252 — | 0,0564 — | 0,0570 — |
| 0,5657 — | 0,0606 — | 0,0628 — |
| 0,9330 — | 0,400 — | 0,4012 — |
| 0,5067 — | 0,0543 — | 0,0568 — |

Magnésie et protoxyde de manganèse.

| | | |
|--------------------------------------|---|-------------------|
| 1 C. C. de solution décime d'uranium | = | 0,00399 gr. MgO. |
| 1 — — — — — | = | 0,007076 gr. MnO. |

D'une solution mélangée avec du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque les deux métaux peuvent être précipités très complètement par le

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges., XIV, 4176.

phosphate de sodium et d'ammonium. Pour que les précipités deviennent plus compacts, il faut abandonner pendant longtemps à lui-même celui de magnésium et chauffer pendant longtemps celui de manganèse. On les lave tous les deux sur un filtre avec de l'eau ammoniacale, puis on les dissout dans l'acide acétique et on mesure avec la solution d'uranium ou pour la magnésie alcalimétriquement (voy. Alcalimétrie).

Cuivre.

1. PAR LE SULFURE DE SODIUM.

a. DANS UNE DISSOLUTION AMMONIACALE, SUIVANT PELOUZE.

On précipite le cuivre avec une solution titrée de sulfure de sodium, dans une dissolution ammoniacale, par conséquent fortement colorée en bleu. A la température ordinaire, le précipité est du monosulfure de cuivre, CuS , qui se dépose difficilement. Pour faciliter le dépôt et par là saisir mieux la couleur du liquide, on opère, suivant *Pelouze*, entre 60° et 80° ; le précipité est alors un oxysulfure, qui se sépare très rapidement et s'oxyde bien moins facilement. Si l'on chauffe davantage, entre 90° et 100° , le précipité est encore un oxysulfure, mais plus riche en oxyde, et il reste dans la liqueur une quantité indéterminée de cuivre à l'état de protoxyde et qui ne colore plus la dissolution. C'est ce qu'il faut éviter. Pour doser, on étend le liquide bleu avec de l'eau distillée pour faire environ 200 C. C., on chauffe vers 75° , ce qu'on obtient avec un thermomètre, et on fait couler la solution de sulfure de sodium avec une burette à pied. En agitant, le liquide s'éclaircit promptement. On continue jusqu'à ce que la nuance bleue ait disparu. Comme liqueur type, on prépare une solution ammoniacale pure de cuivre contenant 10 gr. de cuivre dans un litre. On peut dissoudre 10 gr. de fil de cuivre rouge dans l'acide azotique, sursaturer avec l'ammoniaque et étendre d'eau pour faire un litre; ou bien dissoudre 39,379 gr. de sulfate de cuivre pur, qui correspondent à 10 gr. de cuivre métallique. On prend 50 C. C. qu'on décolore avec le sulfure de sodium, et le nombre de C. C. employé de ce dernier correspond à 0,5 gr. de cuivre quand le liquide est décoloré.

Cette méthode a été longtemps la seule en usage dans beaucoup d'usines; on ne peut cependant nier qu'elle offre dans la pratique d'assez grandes difficultés. L'inconvénient le plus grave, c'est la composition variable du précipité suivant la température, et on n'est pas toujours tout à fait maître de la régler. De plus, la disparition de la couleur bleue n'est pas toujours un indice suffisant de la décomposition complète, car souvent des liqueurs incolores donnent encore un précipité brun très net avec le sulfure de sodium. Il sera donc plus exact de ne pas se préoccuper de la

couleur bleue et de précipiter complètement le cuivre; en outre, pour éviter les incertitudes causées par la chaleur, on opérera à une température ne dépassant pas 35 à 40°. On procède dans ce but de la manière suivante.

Suivant la richesse approximative de la solution de cuivre, on l'étend d'eau de façon à faire 200 ou 300 C. C., en employant de l'eau bouillie, à la température de 35 à 45°, et on opère dans un flacon à l'émeri haut et étroit. On fait la précipitation dans le flacon même et on active le dépôt du précipité en secouant fortement. Le sulfure de cuivre fraîchement précipité colore le liquide en brun presque transparent. Si l'on agite vivement, le sulfure de cuivre en suspension se dépose sur celui qui est déjà précipité, et le liquide paraît limpide comme de l'eau au-dessus du précipité. Tant qu'on aperçoit nettement un précipité, on verse le sulfure et on secoue chaque fois. Une fois que l'apparence du précipité devient douteuse, on attend qu'il se soit formé une couche de liquide limpide et clair de l'épaisseur d'un travers de doigt et on fait couler le réactif goutte à goutte le long des parois du flacon en observant s'il se produit une coloration brune. La réaction est si sensible qu'on ne peut pas se tromper d'une goutte. C'est absolument comme dans le dosage de l'argent, et même, comme le sulfure de cuivre est au moins aussi insoluble que le chlorure d'argent et que le liquide s'éclaircit aussi fortement et aussi complètement, cette méthode est une des plus sensibles. Tant qu'il y a encore du cuivre en dissolution, le précipité se dépose complètement et le liquide est limpide comme de l'eau; si le sulfure de sodium domine, la liqueur devient opaline verdâtre et le dépôt se fait plus lentement.

On prend le titre, comme il a été déjà dit, avec 50 C. C. de solution de cuivre, et on étend ensuite la solution de sulfure de sodium à la même force que la solution de cuivre. On a ainsi l'avantage de pouvoir très facilement corriger une analyse dans laquelle on a dépassé le point exact. On ajoute 1 C. C. de solution de cuivre et on termine la précipitation avec beaucoup de précaution, en retranchant 1 C. C. du nombre final de la solution du sulfure de sodium.

*P. Casamajor*¹ procède au dosage du cuivre de la manière suivante: en mélangeant la solution de sulfate de cuivre avec un excès de sel de Seignette alcalin (173 gr. sont dissous dans 480 C. C. de lessive de soude à 1,14 de densité et la solution est étendue à 1 litre), on forme le tartrate double de cuivre soluble, on chauffe à l'ébullition dans une capsule en porcelaine et l'on fait couler le sulfure de sodium jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de sulfure de cuivre. D'après les indications de *Casamajor*, le précipité se réunirait en masse par l'agitation, ce qui permettrait de

¹ *Ann. de chimie et de phys.* (5^e série), XXVI, 141.

reconnaître la fin de la réaction. Le procédé pourrait aussi être employé pour le dosage du plomb.

b. DANS UNE DISSOLUTION ACIDE.

On met le liquide à essayer dans un flacon à l'émeri de 400 à 500 C. C. bien plus haut que large et dont l'essai devra remplir au plus le tiers. On ajoute beaucoup d'acide chlorhydrique, puis de l'eau chaude pour faire du tout environ 200 C. C. On place sous la burette à sulfure de sodium, on fait couler le réactif et on ferme aussitôt, puis on secoue fortement. Le grand vide qui reste dans le flacon a pour effet d'empêcher de perdre la moindre trace d'acide sulfhydrique. Le précipité se dépose très facilement après l'agitation, et en inclinant le flacon on voit la couche de liquide clair se détacher nettement au-dessus du fond blanc de l'assiette en porcelaine sur laquelle on a posé le flacon. On ajoute donc peu à peu le sulfure en secouant chaque fois jusqu'à ce que le trouble ne se produise plus. La fin de l'opération est très facile et très nette à saisir. En présence d'un acide, il ne peut se produire que du sulfure CuS , sans oxyde, et cela quelle que soit la température. En outre, ce sulfure se dépose facilement en gros flocons. Les résultats sont très concordants. On titre le sulfure de sodium avec une dissolution de cuivre renfermant 10 gr. de métal par litre.

2. AVEC LE CYANURE DE POTASSIUM.

Ce procédé est l'inverse de celui du dosage de l'acide cyanhydrique. Si l'on verse du cyanure de potassium dans une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, la couleur bleue disparaît par suite de la formation d'un cyanure double de cuivre et de potassium. La disparition de la couleur indique la fin de l'opération; on l'observe le mieux dans une capsule en porcelaine. Le phénomène est net et facile à saisir; toutefois les résultats ne sont pas du tout satisfaisants, si les conditions ne sont pas toujours les mêmes. Aussi on ne peut pas recommander cette méthode aux industriels. Il est essentiel que la solution de cyanure de potassium soit incolore et récemment préparée. Du reste, la manipulation d'un produit aussi vénénéux que le cyanure de potassium est un inconvénient grave.

Cependant, malgré ses défauts connus, ce procédé a été remis en usage et la compagnie des mines du Mansfeld lui a donné la préférence. Au lieu de cyanure de potassium dont la dissolution brunit fortement, on pourrait prendre une dissolution d'acide cyanhydrique en distillant 5 gr. de prussiate jaune dissous dans 25 gr. d'eau avec 3 gr. d'acide sulfurique anglais et ajouter au liquide condensé un excès de carbonate d'ammonium. On fixe le titre de cette liqueur avec une solution ammoniacale de 10 gr. de cuivre dans un litre. L'acide cyanhydrique a, il est vrai, cet inconvénient,

qu'on ne peut pas, comme le cyanure de potassium, se le procurer dans le commerce.

3. AVEC LE SULFOCYANURE DE POTASSIUM D'APRÈS J. VOLHARD.

On sait que le cuivre, en présence de corps réducteurs, comme par exemple l'acide sulfureux, peut être précipité quantitativement par les sulfocyanures alcalins sous forme de *sulfocyanure de cuivre* $[\text{Cu}(\text{CAzS})^2]$. Cette réaction est aussi appliquée au dosage du cuivre ¹. Si l'on emploie pour la précipitation une solution de sulfocyanure d'ammonium de richesse connue, on peut, comme l'a montré *Volhard*, transformer la méthode pondérale en un procédé volumétrique.

Pour effectuer un dosage, on chauffe à l'ébullition la solution, qui doit contenir un acide libre (mais pas en excès), et on la mélange avec une solution saturée d'acide sulfureux de façon qu'elle dégage une forte odeur de ce gaz. En agitant le liquide, on ajoute la solution titrée de sulfocyanure d'ammonium. Les gouttes de cette liqueur en tombant dans le liquide produisent d'abord une coloration vert foncé due à la formation de sulfocyanide de cuivre, qui disparaît par agitation en donnant naissance à un dépôt de sulfocyanure de cuivre blanc. Cette réaction donne le moyen de reconnaître facilement la transformation complète du cuivre en la dernière combinaison. On fait couler la solution de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de changement de couleur dans le point où tombe la goutte de liqueur et ensuite on ajoute encore quelques centimètres cubes en excès. Il est convenable d'effectuer l'opération dans un ballon jaugé de 300 à 500 C. C. et une fois la précipitation achevée de remplir le ballon jusqu'au trait. Lorsque le précipité s'est complètement déposé, on filtre le liquide après refroidissement complet et on en prend une partie aliquote pour y doser l'excès de sulfocyanure d'ammonium avec la solution d'argent. On procède dans ce but comme il a été indiqué pour le chlore. La présence de l'acide sulfureux n'a aucune influence sur ce dosage par reste. Il est encore à remarquer qu'en présence de sels de peroxyde de fer on ne peut pas reconnaître la couleur du sulfocyanide de cuivre, et, même lorsque la précipitation du cuivre est complète, il se produit dans ce cas, lorsqu'on ajoute d'autre sulfocyanure d'ammonium, une coloration foncée, qui disparaît par agitation. En pareil cas, on s'assure très facilement de la précipitation complète du cuivre, en laissant déposer le sulfocyanure de cuivre, puis versant dans un tube à essais un échantillon du liquide surnageant et y ajoutant un excès de solution de sulfocyanure d'ammonium. S'il ne se produit plus de précipité, on réunit le liquide à la masse principale et on filtre.

¹ Voy. A. Classen, *Analyse quantitative*. Paris, 1888.

Voici les résultats de quelques analyses :

| EMPLOYÉ : | | | | TROUVÉ : | |
|--------------------|---------------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Sulfate de cuivre. | Solution de sulfocyanure. | Volume du mélange. | Pour le titrage. | Solution d'argent. | Sulfate de cuivre. |
| 1,4964 gr. | 80 C. C. | 300 C. C. | 100 C. C. | 6,7 C. C. | 1,494 gr. |
| — | — | — | — | — | — |
| 0,4988 — | 25 — | — | — | 5,0 — | 0,4988 — |
| 0,4988 — | 25 — | — | — | 5,4 — | 0,4978 — |
| 1,0118 ÷ | 60 — | — | 100 — | 6,5 — | 1,010 — |
| — | — | — | — | 6,5 — | 1,010 — |

Excepté l'argent, le mercure, le chlore, le brome et l'iode, aucun autre corps ne constitue un obstacle pour le dosage. Ce qui a été dit à propos de l'argent s'applique aussi à la présence du cobalt et du nickel. Lorsqu'il s'agit d'analyses d'alliages, on peut, pour éviter l'évaporation de l'excès d'acide, neutraliser la solution avec du carbonate de sodium pur, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant. Ce dernier se redissout lorsque plus tard on ajoute de l'acide sulfureux.

*Galetti*¹ a employé une dissolution de prussiate jaune à 32,176 gr. par litre, mais il ne dit pas comment il reconnaît la fin de l'opération. Sans doute, c'est en procédant à la touche sur un morceau de papier à filtre avec une solution étendue de perchlorure de fer. C'est un mauvais procédé, auquel on peut reprocher surtout l'entraînement d'une partie du précipitant par le précipité; en outre, le précipité rouge brun de prussiate de cuivre a l'inconvénient de se disséminer dans le papier et de ne pas rester au point touché. Si l'on jette sur un filtre, la liqueur passe colorée en rouge brun et bientôt les pores du papier sont complètement obstrués. Le prussiate rouge se comporte aussi de la même manière. En outre, on ne trouve dans le travail de *Galetti* aucun exemple qui prouve l'avantage de la méthode.

Manganèse.

D'après les observations de *Wöhler*², si l'on ajoute un excès d'azotate d'argent à une solution d'un sel de peroxyde de manganèse, en présence d'un alcali libre, il se produit un précipité noir foncé qui, suivant *H. Rose*³, est composé d'après la formule Ag^+O , Mn^+O^3 . D'après *Rössler*⁴, cette réaction du manganèse peut servir de base pour un dosage volumétrique, si l'on effectue la précipitation avec une quantité déterminée et en excès

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VIII, 135.

² *Poggendorff's Annalen*, XLI, 344.

³ *Ibid.*, CI, 229.

⁴ *Liebig's Annalen*, CC, 323.

d'argent et si l'on dose cet excès d'après la méthode de *Volhard*. Pour séparer la combinaison indiquée plus haut, il ne faut pas choisir comme alcali l'ammoniaque, parce que la présence de celle-ci et des sels ammoniacaux empêche la précipitation complète. On mélange la solution de manganèse avec la solution d'argent mesurée et en excès, et l'on ajoute, en chauffant au bain-marie, du carbonate de sodium (qui doit être exempt de chlorure de sodium), jusqu'à ce que tout le manganèse soit précipité sous forme de Ag^4O , Mn^2O^3 et l'excès d'argent à l'état de carbonate. Pour séparer ce dernier du précipité manganique, on arrose le précipité avec environ 10 C. C. d'ammoniaque (à 0,92 de densité), on agite quelques instants et dans la solution, préalablement acidifiée par l'acide azotique, on dose l'argent comme il a été dit plus haut. Comme le précipité manganico-argentique contient pour 1 atome de manganèse 2 atomes d'argent, chaque centimètre cube de solution d'argent correspond à 0,00274 gr. de manganèse.

La méthode est aussi applicable en présence du fer sous forme de sel de peroxyde. Si l'on mélange à chaud un liquide contenant du manganèse, de l'argent et du fer avec du carbonate de sodium, il se sépare d'abord le fer, puis la combinaison manganique et enfin l'excès d'argent. Le point final de la précipitation peut en général être observé tout aussi bien que dans le premier cas.

Voici les résultats de quelques analyses :

| Employé : | | Trouvé : | |
|----------------------|---------------------|-----------------------|---|
| 0,0448 gr. manganèse | | 0,0451 gr. manganèse. | |
| 0,1075 | — | 0,1082 | — |
| 0,0244 | — plus 1 gr. de fer | 0,0226 | — |
| 0,0493 | — | 0,0489 | — |
| 0,0851 | — | 0,0841 | — |
| 0,1072 | — | 0,1065 | — |

Cobalt.

D'après les recherches de *H. Rose* et *Rössler* (*loc. cit.*), le cobalt se comporte avec l'argent comme le manganèse, il se forme en présence d'un alcali libre un précipité noir foncé de Ag^4O , Co^2O^3 . Chaque centimètre cube de la solution d'argent correspond par conséquent à 0,00293 gr. de cobalt. Mais pour séparer le précipité on ne peut pas employer une solution de carbonate de sodium, parce qu'alors tout le cobalt ne passe pas dans la combinaison d'argent. Mais si l'on emploie une lessive de potasse (qui doit être complètement exempte de chlore) et si l'on effectue la précipitation en chauffant au bain-marie, celle-ci est complète. La méthode n'est pas applicable en présence de grandes quantités de nickel; les résultats obtenus sont toujours trop faibles.

Rössler cite les résultats suivants :

| Employé : | Trouvé : |
|---------------|---------------|
| 0,0504 gr. Co | 0,0508 gr. Co |
| 0,0498 — | 0,0504 — |
| 0,1093 — | 0,1103 — |
| 0,1066 — | 0,1078 — |

Acide sulhydrique.

| SUBSTANCE | FORMULE | POIDS ÉQUIVALENT | 1 C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT CORRESPOND A |
|----------------------------|------------------|---------------------|--|
| 126. Acide sulhydrique.... | H ² S | 16,99 | 0,001699 gr. |

L'acide sulhydrique donne avec la solution d'argent un précipité de sulfure d'argent, brun foncé, qui se rassemble très facilement en flocons par l'agitation quand il y a un léger excès d'argent. On pourrait, avec un peu d'attention, atteindre juste le point où tout l'acide sulhydrique est précipité, mais avec un composé volatil il vaut mieux le précipiter tout d'un coup avec un excès de nitrate d'argent et rien n'est plus facile ensuite que de mesurer cet excès. On filtre, on ajoute au liquide filtré, si l'on veut employer la méthode de *Mohr*, un peu de chromate de potassium et quelques gouttes de carbonate de sodium, puis on verse de la solution décime de chlorure de sodium jusqu'à décoloration du chromate d'argent. On peut aussi faire la première opération dans un flacon de 300 C. C., remplir jusqu'au trait après la précipitation, laisser déposer et opérer avec 100 C. C. du liquide clair. De cette façon on n'aura pas de filtration.

Si le liquide renferme des chlorures, cette méthode n'est guère applicable, il vaut mieux se servir de la méthode par l'arsenic décrite précédemment.

La méthode est très nette. Elle offre cet avantage que, dès que l'argent est ajouté, on n'a plus à craindre aucune perte, de sorte que l'on peut continuer l'opération en toute sécurité.

On peut doser de même le soufre en combinaison avec les alcalis. D'autres expériences feront savoir sous quelle forme il faut considérer le soufre trouvé. Si l'on a un composé d'acide sulhydrique et d'un sulfure alcalin, on peut éliminer l'acide en agitant avec de l'argent métallique en poudre et dans le liquide filtré doser le sulfure métallique. En dosant ensuite avec la solution d'argent la totalité du soufre, on aura toutes les données pour calculer le sulfure et l'acide sulhydrique.

On mesurera l'acide hyposulfureux dans un nouvel essai, duquel on aura précipité l'hydrogène sulfuré avec une solution ammoniacale de zinc.

Urée.

Dissolution empirique d'azotate de bioxyde de mercure : 77,2 gr. de bioxyde de mercure pur dissous avec le moins possible d'acide azotique, de façon à faire un litre.

1 C. C. de cette solution = 0,010 gr. d'urée.

Cette méthode est due à *Liebig*. Elle repose sur la précipitation de l'urée par l'azotate de bioxyde de mercure.

Si dans une solution étendue d'urée on verse peu à peu une solution également étendue d'azotate de bioxyde de mercure, et si de temps en temps on neutralise avec de l'eau de baryte ou du carbonate de sodium étendu l'acide mis en liberté dans le mélange, il se forme un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acide azotique étendu. Il a beaucoup de ressemblance avec le précipité blanc mercuriel. Si l'on continue alternativement l'addition du sel de mercure et du carbonate de sodium, il arrive un moment où, par l'addition du carbonate de sodium, le point de contact des liquides ou le mélange tout entier prend la couleur jaune de l'hydrate de bioxyde de mercure. Si à ce moment on filtre, la liqueur ne renferme plus trace d'urée, tout a été précipité. Ce précipité amorphe, suivant de nombreuses analyses de *Liebig*, renferme 1 équiv. d'urée et 4 équiv. d'oxyde de mercure.

Si dans une dissolution d'urée on verse du nitrate de mercure tant qu'il se forme un précipité, le mélange reste blanc par addition du carbonate de sodium; mais, si l'on abandonne quelques heures le mélange primitif, la nature du précipité change, il devient cristallin et ne renferme que 3 équiv. d'oxyde de mercure; 1 équiv. est passé dans la solution acide et donne maintenant un précipité jaune avec le carbonate de sodium. On voit, d'après cela, que le dosage de l'urée par cette méthode doit être effectué sans interruption.

Tant que la solution d'urée additionnée d'azotate de mercure donne un précipité blanc avec le carbonate de sodium, il n'y a pas encore d'excès de sel de mercure. Ce précipité blanc se produit par suite de la neutralisation de l'acide libre, dans lequel était dissous le précipité d'urée.

Pour produire la réaction avec le carbonate de sodium, il faut une certaine quantité de sel de mercure en excès, laquelle dépend du volume du liquide sur lequel on opère.

Il résulte des expériences faites que, pour 0,1 gr. d'urée dissous dans 10 C. C., il faut, pour produire la réaction jaune, 10 C. C. d'une solution de mercure renfermant 0,772 gr. de bioxyde dans les 10 C. C.; suivant

la formule, il ne devrait y avoir que 0,719 gr. Chaque centimètre cube de la dissolution contient donc 0,0052 gr. d'oxyde en excès et on fera la solution titrée à raison de 0,0772 gr. par C. C. ou 77,2 gr. par litre.

Je préfère le moyen suivant pour préparer la liqueur d'épreuve.

Comme il est très difficile de peser une quantité déterminée de mercure métallique, que d'autre part on peut facilement avoir du bioxyde de mercure pur et sec, il vaut mieux prendre ce dernier. On peut facilement le préparer en calcinant dans une capsule en porcelaine de l'azotate de protoxyde purifié par plusieurs cristallisations successives. Celui que l'on trouve dans le commerce est suffisamment pur; il suffit de s'assurer qu'il ne laisse pas sur la lame de platine un résidu dont le poids serait appréciable.

On pèse exactement 77,2 gr. de bioxyde de mercure, on dissout à chaud dans une capsule de porcelaine dans le moins possible d'acide azotique, on évapore à consistance sirupeuse et on étend d'eau pour faire un litre. Au besoin, s'il se formait un précipité, on le ferait disparaître par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique.

On ne peut pas faire de dissolution normale ou normale décime pour deux raisons :

1° La solution décime avec 10,8 gr. d'oxyde par litre serait trop étendue pour donner la réaction avec le carbonate de sodium, et déjà pour 0,2 gr. d'urée il faudrait presque 140 C. C. de liqueur.

2° Une liqueur normale ne pourrait pas servir, par suite de la réaction elle-même qui exige l'emploi d'un excès du précipitant. Il vaut donc mieux employer la solution empirique, qui donne immédiatement la proportion d'urée pour 100.

En prenant 10 C. C. de la solution d'urée à essayer, il n'y a qu'à reculer d'un rang vers la gauche la virgule dans le nombre des C. C. de la solution de mercure nécessaire pour produire la réaction, et on aura la quantité pour cent d'urée dans la liqueur. Voici comment on opère : On verse 10 C. C. du liquide à essayer dans un flacon duquel on peut facilement verser le liquide sans en répandre, et par précaution on frotte le bord du goulot avec du suif. On y fait couler la dissolution de mercure tant qu'on voit nettement le précipité augmenter; une fois qu'on a du doute, on verse un peu du liquide dans un verre de montre et on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution de carbonate de sodium. S'il ne se forme qu'un précipité blanc, on rejette le tout dans le flacon et on ajoute une nouvelle quantité de sel de mercure environ $1/2$ C. C. à la fois, puis on recommence l'essai. Si au point de contact du liquide et du carbonate de sodium il se produit une légère coloration jaune, l'opération est terminée. Si l'on voulait avoir une première idée du phénomène final, on n'aurait qu'à peser 0,10 gr. d'urée pure, dissoudre dans 10 C. C. d'eau et ajouter

10 C. C. de solution de nitrate de mercure. Il faudra dans les analyses de recherches produire la même coloration que celle qu'on remarquera dans cette expérience.

Pour verser les gouttes de carbonate de sodium, on pourra faire usage d'une pipette munie d'une boule en caoutchouc (fig. 128), qui sous l'influence de la plus légère pression laisse écouler une quantité quelconque du liquide.

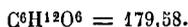
Nous indiquerons dans la partie pratique de l'ouvrage, à propos de l'analyse des urines, comment on procède dans le cas où il y a des phosphates et des chlorures.

Pendant la précipitation par l'azotate de mercure, le liquide devient fortement acide, par suite de la mise en liberté de l'acide azotique qui était combiné à la portion de l'oxyde de mercure qui entre dans le précipité. Il n'y a pas moyen d'empêcher cela, car on ne peut pas faire de dissolution d'une combinaison basique de bioxyde de mercure, et même quand la solution est neutre l'oxyde se dépose déjà. Le carbonate de magnésium décompose même seul l'azotate de mercure, dans lequel l'acide azotique se comporte presque comme s'il était libre. Il n'y a qu'une seule chose à faire, c'est de verser de temps en temps quelques gouttes de carbonate de sodium, tant que le précipité est blanc pur. La réaction devient ainsi plus sensible, parce que maintenant il se sépare sur le verre de montre une petite quantité du précipité blanc, qui rend le précipité jaune beaucoup plus facile à reconnaître.



Fig. 128.

Sucre de raisin. Dextrose.



(Sucres de miel, de fruits, de fécule, de diabète.)

Le sucre de raisin desséché à 100° est composé d'après la formule $C^6H^{12}O^6$. Le sucre de raisin ordinaire contient en outre 2 molécules d'eau. La glycose solide préparée d'après le procédé breveté de *F. Anthon* ne contient qu'une molécule d'eau, et sa formule est $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. Nous ne pouvons rapporter le dosage qu'au sucre anhydre, parce que le produit hydraté n'est pas facile à préparer et à conserver.

Pour essayer la solubilité de la glycose dans l'eau, on agite un excès du sucre pulvérulent avec de l'eau et on laisse reposer quelques jours. La force de la dissolution augmente fort lentement. Il ne faut pas chauffer.

1 partie de sucre anhydre se dissout dans 1,224 parties d'eau à 15° ou bien 100 parties d'eau dissolvent 81,70 parties de sucre de raisin. Le sucre à une molécule d'eau à la même température exige 1,119 parties d'eau ou 100 parties d'eau en prennent 89,37 de cette glycole. Le sucre à 2 molécules d'eau exige 1,022 parties d'eau ou 97,85 parties de sucre pour 100 d'eau.

Plus il y a d'eau et de matières étrangères, plus la solubilité est grande. La plus grande impureté qu'il renferme, quand il est préparé avec la fécule, est un produit intermédiaire qui n'est pas encore de la glycole et n'est plus de la dextrine, et qui existe quand la réaction de l'iode et celle de l'alcool sur l'amidon ne fournissent plus de résultats.

La solution de glycole pure, saturée à 15°, a pour densité 1,206, et la densité est d'autant plus grande que le sucre est moins pur. *Anthon*¹ a donné une table fort utile qui permet, à l'aide de la seule densité de la solution saturée, de connaître la proportion de matières étrangères. Par exemple, un sucre de fécule dont la solution saturée a pour poids spécifique 1,2522 renferme 25 pour 100 de substances étrangères; avec une densité égale à 1,2815 il y en a 45 pour 100. Comme point de départ dans les méthodes suivantes, on prend la solution saturée de sucre pur, solide, dont la densité est 1,206.

On peut obtenir du sucre de raisin pur pour la fixation du titre des liqueurs d'épreuve par l'un des procédés suivants. On dissout du sucre de fécule du commerce de bonne qualité dans à peu près la moitié de son poids d'eau chauffée au bain-marie, et l'on filtre en recevant le liquide dans un entonnoir en verre dont le bec est fermé avec un bouchon. Lorsque l'entonnoir est à peu près plein, on le couvre avec une plaque de verre et on l'abandonne dans une cave fraîche pendant plusieurs mois; le sucre de raisin cristallise. On enlève alors le bouchon et on laisse couler l'eau mère. On couvre ensuite le verre avec un morceau de papier à filtrer rond, on verse de l'alcool par-dessus et on laisse couler celui-ci, l'entonnoir étant couvert. On renouvelle cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la masse soit incolore. On dessèche d'abord à l'air libre, puis en présence de chlorure de calcium, jusqu'à élimination de la majeure partie de l'eau.

Le procédé de *Schwarz*² donne aussi un excellent produit. On mélange de l'alcool à 80 p. 100 avec 1/15 de son volume d'acide sulfurique fumant et on y introduit par petites portions du sucre de canne blanc en poudre fine, jusqu'à ce qu'après agitation fréquente la solution soit saturée. On verse le liquide sirupeux dans un entonnoir fermé inférieurement, on place ce dernier sur un vase convenable, on couvre avec une plaque de verre et

¹ *Dingler's polyt. Journ.*, CLI, 221. Voy. aussi J. Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, trad. par L. Gautier, p. 652.

² *Chemisches Centralblatt*, 1872, p. 696.

on porte à la cave. Lorsque toute la masse a cristallisé, on enlève le bouchon de l'entonnoir et on laisse écouler l'eau mère acide. Celle-ci peut après addition de sucre donner de nouvelles cristallisations. On dissout la première cristallisation dans de l'alcool modérément étendu et on abandonne de nouveau à cristallisation. On fait encore écouler l'eau mère et on lave le sucre pur sur l'entonnoir avec de l'alcool. On dissout encore une fois à chaud le produit ainsi obtenu dans aussi peu que possible d'alcool à 80 p. 100, et on laisse de nouveau cristalliser. On pulvérise le sucre et on le dessèche dans un vase plongé dans une solution bouillante de sel marin et dans lequel on fait passer un courant d'air sec au moyen d'un aspirateur. Après dessiccation complète, on conserve le sucre dans un vase fermé avec un bouchon en caoutchouc muni d'un tube à chlorure de calcium.

Le dosage de la glycose repose sur la décomposition d'une dissolution alcaline de cuivre. L'oxyde de cuivre n'est soluble que dans les liquides alcalins qui renferment un acide organique fixe, comme l'acide tartrique ou l'acide citrique. Lorsqu'on chauffe une pareille dissolution avec du sucre de raisin, elle devient d'abord verdâtre et se trouble, puis, si l'on continue à chauffer, la couleur change rapidement en passant par divers tons du vert au brun, puis au rouge foncé et enfin au rouge vif.

Trommer fit d'abord usage de ce liquide pour déceler la présence de la glycose, plus tard *Barreswill* l'employa à son dosage. *Fehling*¹ a étudié avec un grand soin cette méthode, et l'on suit encore aujourd'hui ses indications. Il détermina d'abord empiriquement le rapport entre la quantité de sel de cuivre décomposé et celle de sucre, puis il indiqua la composition des liqueurs qui lui parut la plus convenable pour mener l'analyse à bonne fin.

En versant dans un volume déterminé d'une dissolution connue de cuivre une solution titrée de glycose desséchée à 100°, jusqu'à ce que tout le sel de cuivre soit décomposé, *Fehling* a trouvé que pour 1 équivalent de sucre de raisin il fallait 10 équivalents de sulfate de cuivre. Ce fait a été confirmé par *Neubauer* et d'autres chimistes. Il en résulte que 179,58 gr. de glycose décomposent 1244 gr. de sulfate de cuivre, ou 34,636 gr. pour 5 gr. de glycose.

La liqueur de *Fehling* se prépare dès lors en dissolvant 34,636 gr. de sulfate de cuivre pur dans environ 160 C. C. d'eau. D'autre part, dans le flacon jaugé d'un litre, on dissout 150 grammes de tartrate neutre de potassium dans 600 à 700 C. C. de lessive de soude caustique de densité 1,12, et l'on y ajoute peu à peu la dissolution de cuivre en agitant. Le mélange fait, on verse de l'eau jusqu'au trait de jauge. On prend un

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXII, 406.

volume mesuré de cette liqueur, ordinairement 100 C. C., et on la porte presque à l'ébullition dans une capsule en porcelaine; elle ne doit pas se troubler; on y fait couler, en agitant avec une baguette de verre, la dissolution de sucre à l'aide d'un burette à pied. Il est important que les parties des parois de la capsule non en contact avec le liquide ne soient pas chauffées, et pour cela on met la capsule sur un disque en métal percé d'un trou convenable. Lorsque le liquide est arrivé à l'ébullition, on modère la flamme de façon à ne pas faire tout à fait bouillir et l'on fait couler la solution sucrée le long de la baguette de verre, de sorte que la liqueur s'étale sur la surface de la solution de cuivre. On ne remue pas, mais on attend 5 à 6 secondes, au bout desquelles on aperçoit à la surface de légers flocons vert jaunâtre de protoxyde de cuivre hydraté. On remue, ce qui les fait disparaître, et on continue de la même façon à ajouter la solution sucrée, jusqu'à que ces flocons ne se forment plus dans le liquide en repos. Le précipité rouge paraît d'autant plus foncé que le liquide est plus bleu, et il devient d'un rouge d'autant plus vif que la décomposition du sel de cuivre est plus avancée. Il n'y a qu'avec des substances tout à fait pures qu'il sert à quelque chose d'observer la coloration du liquide; avec tous les jus sucrés naturels, ou bien la liqueur a déjà une couleur particulière par elle-même ou bien elle se colore par l'action de la soude caustique sur les matières organiques contenues dans le jus. La formation de la couche jaune de protoxyde de cuivre est le seul signe certain pour saisir la fin de l'opération. Comme l'oxydule de cuivre chauffé quelque temps se dépose assez facilement¹, on a cherché à reconnaître la fin de la réaction à l'aide de réactifs; mais ni le prussiate jaune, ni le sulfure de sodium, ni l'essai au chalumeau avec le chlorure d'argent² ne sont aussi commodes que l'observation du liquide même; car, dans ces essais à la touche, tout dépend de la précipitation complète du protoxyde de cuivre.

Quelques-uns recommandent d'étendre la liqueur sucrée à 1/2 pour 100 et de faire la décomposition dans un vase en verre assez haut, afin de pouvoir saisir le moment de la décoloration. Il faut alors attendre chaque fois que le liquide se soit éclairci, parce que, s'il reste un peu d'oxydule de cuivre en suspension, il masque complètement la couleur bleue, quand elle est faible; mais celle-ci paraît nettement dès que le dernier reste de protoxyde de cuivre s'est déposé. Quelquefois il semble qu'il s'est formé encore un peu de protoxyde de cuivre, tandis que ce n'est que celui qui était en suspension qui s'est déposé; ce corps n'est pas aussi oxydable qu'on pourrait le croire; on peut même le dessécher sur le filtre sans qu'il

¹ *Liebig's Annalen*, XCVI, 90.

² Pour hâter le dépôt du protoxyde de cuivre, *F. Meyer* ajoute vers la fin du titrage une dissolution de chlorure de zinc. Le précipité d'hydrate de zinc qui se produit entrainerait mécaniquement le protoxyde de cuivre.

change de couleur. Les flocons jaunes de protoxyde, que j'ai choisis comme signe indicateur de la marche de l'analyse, se forment à la surface du liquide et ne sont pas modifiés par sa couleur. Aussitôt qu'on les a vus se produire, on peut continuer à ajouter de nouveau du liquide sans attendre le dépôt. On peut mettre le vin ou la bière directement dans la burette; on étendra le moût avec 5 ou 6 fois son volume d'eau, si l'on estime qu'il renferme 16 à 20 pour 100 de sucre.

La liqueur de *Fehling* se décompose à la longue, surtout par l'action de la lumière; la partie du flacon exposée au jour se couvre d'une couche de protoxyde. On évite cela en renfermant la liqueur dans des flacons en porcelaine ou en grès, dans des bouteilles à eaux minérales en verre vert, ou bien en mettant le flacon dans une enveloppe en carton. Il n'est guère possible de rendre sa valeur à une liqueur ainsi modifiée; il faut la mettre de côté ou en prendre de nouveau le titre avec du sucre pur.

Pour éviter l'altération de la liqueur de *Fehling*, *Rodewald* et *Tollens*¹ recommandent de conserver séparément dans deux flacons la solution de cuivre et la solution alcaline de tartrate de potassium, et de les mélanger au moment d'en faire usage. La fixation du titre peut, comme l'ont montré les expériences d'*Arnold*², être effectuée très simplement par dosage du cuivre d'après la méthode de *Volhard*. On étend 10 à 20 C. C. de liqueur de *Fehling* avec 50 à 100 C. C. d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la couleur passe au bleu verdâtre et on chauffe à l'ébullition. La solution bouillante est mélangée avec de l'acide sulfureux et titrée comme il a été dit plus haut avec le sulfocyanure d'ammonium.

On a proposé différentes formules pour obtenir des solutions de cuivre inaltérables. *Lagrange*³ dissout 10 gr. de tartrate neutre de cuivre et 400 gr. d'hydrate de potassium dans 500 C. C. d'eau (voy. plus loin); *Sonnerat*⁴ dissout sans chauffer 639 milligr. de sulfate de cuivre dans 3/4 C. C. d'eau et ajoute cette dissolution à une solution préparée à froid de 173 gr. de tartrate de potassium cristallisé dans 600 gr. de lessive de soude à 1,12. La solution est étendue à 1 litre avec de l'eau.

Barreswill fait sa liqueur avec de la crème de tartre, du carbonate de sodium et de la potasse caustique, et il n'y a pas de raison pour qu'elle soit ou plus ou moins inaltérable. Pour rendre la liqueur plus stable et en même temps éviter l'excès de tartrate, on emploie le tartare de cuivre précipité, qui se dissout complètement dans les alcalis caustiques en un liquide bleu d'azur. Pour préparer ce sel, il faut mélanger d'un coup et

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XI, 2070. Märker, Holdfleiss et Soxhlet conservent aussi séparément le sulfate de cuivre et la solution tartrique.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XX, 234.

³ *Comptes rendus*, 1874, p. 1005.

⁴ *Journal de pharm. et de chim.*, 5^e série, VIII, 28.

dans la juste proportion les sels qui se doivent décomposer mutuellement, parce que tout excès de l'un ou de l'autre est d'abord une perte et en outre détermine la formation de sels doubles qui ne servent non plus à rien. On prend 250 grammes de sulfate de cuivre cristallisé, on les dissout avec un peu d'eau dans une capsule en porcelaine en s'aidant de la chaleur; on fait de même avec 280 grammes de tartrate de potassium et de sodium (sel de *Seignette*). On filtre au besoin. On verse tout d'un coup les deux dissolutions chaudes l'une dans l'autre, ce qui produit la précipitation abondante d'une poudre bleu clair. On agite fortement et on laisse refroidir. On lave le sel déposé sur un filtre, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction de l'acide sulfurique avec les sels de baryum. Si l'on veut titrer le sel avec du sucre pur, il n'est pas nécessaire de l'avoir pur. On sèche à l'air. Le sel dans cet état a le poids équivalent 132,35 et il renferme 29,898 pour 100 d'oxyde de cuivre. Le sel anhydre desséché dans un courant d'air sec à la température d'ébullition de l'eau salée a le poids équivalent 105,41 et contient 37,539 pour 100 d'oxyde.

Pour faire avec ce sel une dissolution de la force de la liqueur de *Fehling*, on a pour 0,5 gr. de sucre la proportion suivante :

$$179,38 : 10 \times 132,35 = 0,5 : 3,685.$$

Par conséquent, 3,685 gr. de sel pur séché à l'air = 0,5 gr. de sucre de raisin; et de même on aurait à peser pour la même quantité de sucre 2,935 gr. du sel anhydre, si l'on s'est assuré de sa composition, et si l'on veut éviter la fixation du titre avec le sucre.

Si l'on mélange les deux solutions froides, il se forme un précipité hydraté gélatineux, mais qui ne reste pas longtemps dans cet état; sous l'eau et surtout à chaud, il se change en sel dense, et la liqueur qui surnage offre une faible teinte des sels de cuivre. Cette coloration tient au sulfate de cuivre lui-même, s'il est en excès, ou bien à un sel double soluble, si le tartrate est en excès. Il vaut mieux que le sulfate domine.

Le sel étant séché et réduit en poudre dans un mortier, on le conserve dans un flacon et on le titre avec du sucre de fécule pur anhydre. Pour cela, on prépare une dissolution de sucre à 2 pour 100, en dissolvant 2 grammes de sucre sec dans 100 C. C. ou 4 grammes dans 200 C. C. On remplit la burette à pied avec cette solution. D'autre part on dissout 2 grammes du sel de cuivre dans de la lessive de soude caustique, telle qu'elle est quand on vient de la séparer du carbonate de calcium après la décomposition du carbonate de sodium par la chaux. Le sel de cuivre se dissout en un liquide bleu intense, qui ne donne aucun dépôt par l'ébullition. On le chauffe à cette température dans une capsule en porcelaine et on procède au titrage avec la solution de sucre pur comme nous

l'avons dit plus haut. On calcule enfin la quantité de sel correspondant à 0,5 ou 1 gr. de sucre. On pèse exactement plusieurs fois cette quantité et on la conserve pour l'usage dans de petits tubes de verre que l'on ferme et que l'on préserve de l'action de la lumière. De cette façon, on est à l'abri de tout changement que pourrait produire la dessiccation.

Dans un essai il fallut pour 2 grammes de sel de cuivre 14,8 C. C. d'une solution de sucre à 2 pour 100; dans ces 14,8 C. C. il y a donc $14,8 \times 0,02 = 0,296$ gr. de sucre. Par conséquent pour 0,5 gr. de sucre, il faudrait $\frac{2}{0,296} \times 0,5 = 3,378$ gr. de tartrate de cuivre. On prit deux fois ce poids, et chaque fois on trouva 25 C. C. de solution sucrée, ce qui correspond bien à $25 \times 0,02 = 0,5$ gr. de sucre.

Comme il faut verser dans la burette la substance dans laquelle on veut doser le sucre, il faudra la dissoudre et en faire un volume connu; en outre, comme la solution cuivrique peut être décomposée par d'autres substances que le sucre, telles par exemple que l'acide sulfureux, l'acide hyposulfureux, l'acide arsénieux, l'aldéhyde, le chloroforme, la salicine, l'acide urique, etc., il faudra éliminer ces composés. Pour éliminer, dans les sucs végétaux, l'albumine et la matière colorante, on prépare la solution avec un peu de lait de chaux, on filtre et on étend d'eau de façon à faire un volume connu. On pourra toujours calculer la quantité de matière employée, qu'elle soit liquide (moût, bière) ou solide (sucre de fécule, fruits).

Voici quelques exemples d'analyses de sucre :

On fit avec un sucre de fécule du commerce une dissolution à 2 pour 100, en mettant 10 grammes dans 500 C. C.

Pour 3,378 gr. de tartrate de cuivre, on employa 37,8 C. C. de la liqueur sucrée. Ainsi 37,8 C. C. de la liqueur contiennent 0,5 gr. de sucre, par conséquent 500 en renferment $500 \times \frac{0,5}{37,8} = 6,61$ gr., c'est ce qui se trouve dans les 10 grammes du sucre de fécule dissous; cela correspond à 66,1 pour 100. Ou bien on peut dire : les 37,8 C. C. renferment $\frac{1}{37,8} \times 37,8 = 0,756$ gr. du sucre à essayer, donc 0,756 gr. contiennent 0,756 gr. de sucre pur, donc il y en a $\frac{0,5}{0,756} \times 100 = 66,1$ pour 100.

Dans un creuset en platine on pesa 11,57 gr. d'extrait de malt; on fit bouillir avec de l'eau et un lait de chaux, on étendit d'eau pour faire 200 C. C. et on filtra. Pour 3,378 gr. de tartrate de cuivre il fallut 49,5 C. C. de la dissolution sucrée. Les 200 C. C. renfermant 11,57 gr. de la matière à analyser, 49,5 C. C. contiennent $\frac{11,57}{200} \times 49,5 = 2,863$ gr., dans lesquels il y a 0,5 gr. de sucre pur, ce qui fait 17,25 pour 100.

On peut aussi doser le sucre en mesurant le protoxyde de cuivre déposé; mais il faut avoir soin d'employer un excès de solution de cuivre. On fait bouillir la liqueur de *Fehling*, et l'on y ajoute peu à peu soit le sucre pesé, soit la liqueur sucrée (moût, bière, etc.), en ayant soin qu'il y ait un excès de liqueur de cuivre, ce qu'on reconnaît à la couleur ou par

un réactif. Par l'ébullition, le protoxyde de cuivre devient compact et peut très bien se séparer par filtration; on le lave sur le filtre. On met le précipité et le filtre dans un flacon à l'émeri avec du sulfate de peroxyde de fer, et, après la dissolution complète du protoxyde de cuivre, on dose avec la solution décime de caméléon (3,156 gr. de sel dans un litre). 1 C. C. de la solution décime de caméléon correspond à 0,0035916 gr. de sucre de raisin anhydre. Comme le sucre de raisin réduit 10 équiv. de bioxyde de cuivre, qui en fournissent 5 de protoxyde, et comme avec le caméléon c'est le protoxyde que l'on mesure, on voit que 1 équiv. de protoxyde représentera $\frac{1}{5}$ d'équiv. de sucre, c'est-à-dire $\frac{0,017958}{5} = 0,0035916$.

Si l'on emploie la solution empirique de caméléon avec 5,646 gr. par litre, on arrive au résultat suivant : 179,58 gr. de sucre de raisin sont égaux à 5 Cu²O, et ceux-ci exigent autant d'oxygène que le protoxyde de 10 équiv. Fe, par conséquent 179,58 de sucre de raisin = 10 × 27,99 = 279,4 Fe. Le sucre est donc égal à $\frac{179,58}{279,4} = 0,6427$ fois le fer, qui est lu sur la burette à caméléon. Donc en général Fe × 0,6427 = sucre de raisin (voy. p. 243).

Il est plus simple de doser le protoxyde de cuivre précipité d'après la méthode de *Volhard*. On le fait digérer dans l'acide azotique, on neutralise l'acide, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant, on ajoute de l'acide sulfureux et l'on procède d'après la page 457. Plusieurs chimistes ont aussi recommandé de doser le protoxyde de cuivre par la méthode pondérale. D'après les expériences de *Rodewald* et *Tollens*¹, le procédé le plus convenable pour cela est celui de *Soxhlet*². Ce dernier se sert pour la filtration de petits tubes à chlorure de calcium, dont la boule est à moitié remplie de fibres d'amiante placées transversalement.

Le précipité lavé avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther est, après expulsion préalable de l'éther par l'air, réduit par chauffage de la boule au milieu d'un courant d'hydrogène, et le cuivre métallique est pesé.

D'après les observations de *Soxhlet* (loc. cit.), de *Märker* et d'autres, il n'est pas douteux que pour obtenir des résultats constants il soit absolument nécessaire de se tenir exactement dans les mêmes conditions. *Märker*³ emploie d'une part 34,636 gr. de sulfate de cuivre et d'autre part 63 gr. d'hydrate de sodium avec 123 gr. de sel de Seignette et il porte à un litre le volume de deux dissolutions. Pour doser le sucre, on mesure dans un gobelet de verre, muni d'un trait correspondant à 100 C. C., 25 C. C. de solution de cuivre et un égal volume de la solution de sel de Seignette, puis on ajoute la solution sucrée, qui ne doit pas contenir plus de 0,12 gr. de glycose, et on étend avec de l'eau à 100 C. C. Maintenant on

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XI, 2076.

² *Chem. Centralblatt*, 3^e série, IX, 220.

³ *Ibid.*, 584.

chauffe le vase pendant 20 minutes au bain-marie, on filtre pour séparer le précipité de protoxyde de cuivre et pour son dosage on procède comme li a été dit plus haut.

Allihn dissout 34,6 gr. de sulfate de cuivre dans 500 C. C. d'eau, 173 gr. de sel de Seignette et 125 gr. d'hydrate de potassium dans 500 C. C. d'eau, et il conserve séparément les deux dissolutions. Pour le dosage, on chauffe à l'ébullition, dans un gobelet de verre de 300 C. C. de capacité, 30 C. C. de la solution alcaline de sel de Seignette et 30 C. C. de solution cuivre, on ajoute 25 C. C. de la solution sucrée, dont la teneur ne doit pas dépasser 1 pour 100, on chauffe de nouveau à l'ébullition et on sépare immédiatement le protoxyde de cuivre à l'aide d'un filtre d'amiante; on réduit l'oxyde dans un courant d'hydrogène et on pèse le cuivre métallique.

En procédant comme il vient d'être dit, non seulement on obtient des résultats concordants, mais encore on arrive à reconnaître avec la plus grande netteté la réaction finale, ce qui dans certaines circonstances est très difficile et incertain.

Pour savoir à combien de sucre de raisin correspond le cuivre trouvé, *Allihn* a dressé des tables spéciales que nous donnons à la fin de cet ouvrage.

Afin de rendre la réaction finale plus facile à reconnaître, *Pavy*¹ a proposé de mélanger la solution de *Fehling* avec une quantité suffisante d'ammoniaque, qui maintient le protoxyde de cuivre en dissolution, et de titrer jusqu'à décoloration du liquide. Mais la méthode est ainsi compliquée sans aucun avantage. Du reste, le procédé de *Fehling* ne laisse presque rien à désirer, si l'on opère d'après la modification de *Märker*.

*J. Löwe*² a appliqué à la même analyse la propriété dont jouit la glycérine d'empêcher la précipitation du bioxyde de cuivre. On dissout le sulfate de cuivre dans l'eau et l'on y ajoute environ la moitié de son volume de glycérine, puis la lessive de soude, ce qui fournit une dissolution bleu d'azur foncé. La glycérine remplace ici le tartrate, et tout le reste de l'opération est le même. On ne voit pas trop l'avantage que présente cette substitution de la glycérine; elle aurait même plutôt un inconvénient, car il faut essayer si la glycérine n'a pas été falsifiée avec du sirop de fécule, de la dextrine ou même du sucre. Il faut que la liqueur préparée ne se trouble pas par l'ébullition.

*K. Knapp*³ a proposé aussi une méthode dans le même genre, en se fondant sur la réduction complète du cyanure de mercure en dissolution alcaline. On reconnaît la fin de l'opération à ce qu'une goutte de liqueur

¹ *Chem. News*, XXXIX, 77.

² *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 20 et 224; X, 452.

³ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CLIV, 252. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 395.

déposée sur une bande de papier à filtre ne se colore plus en brun par le sulfure d'ammonium ou lorsque le liquide ne précipite plus ou ne se colore plus en brun ou en noir avec une solution alcaline de protoxyde d'étain. Le précipité est toujours coloré. Suivant les expériences, 0,1 gr. de sucre de raisin réduit 0,4 gr. de cyanure de mercure à l'ébullition. On prépare la liqueur d'épreuve en dissolvant 10 gr. de cyanure de mercure dans de l'eau en ajoutant 100 C. C. de lessive de soude de densité 1,145 et en faisant un litre. Cette nouvelle méthode n'a aucun avantage sur le procédé de *Trommer*, tout au contraire la réaction finale est bien plus longue et ennuyeuse à produire.

*R. Sachsse*¹ emploie une solution alcaline d'iodure de mercure. On dissout 18 gr. de ce sel dans une solution aqueuse de 80 gr. d'hydrate de potassium et on étend à un litre avec de l'eau. A la solution mercurielle bouillante on ajoute peu à peu la solution sucrée jusqu'à ce que tout le mercure soit réduit.

Soxhlet a trouvé que la méthode ne donne de bons résultats que si l'on ajoute en une seule fois à environ 100 C. C. de la solution de mercure la solution sucrée, si l'on fait bouillir et si ensuite on essaye pour savoir si tout le mercure est précipité. Lorsqu'on a ajouté trop ou trop peu de solution sucrée, on fait une nouvelle expérience et on recommence jusqu'à ce qu'on ait obtenu deux quantités de sucre concordantes qui réduisent exactement la solution de mercure employée.

*H. Hager*² dose par la méthode pondérale le protochlorure de mercure qui se sépare d'une solution de bichlorure de mercure de richesse connue lorsqu'on le réduit par le sucre de raisin.

Sucre de lait.

Soxhlet et *Rodewald* et *Tollens* (loc. cit.) se sont beaucoup occupés du dosage du sucre de lait. Tandis que le premier avance que la dilution des solutions employées est sans influence sur la quantité de protoxyde de cuivre réduit par le sucre de lait, les deux derniers auteurs constatent que, suivant le degré de la dilution, des quantités différentes de protoxyde de cuivre sont précipitées, de sorte que, par conséquent, le sucre de lait se comporte comme le sucre de raisin. Dans le dosage du premier, il faut tenir compte de la durée du chauffage, de la dilution de la solution et de l'excès de liqueur de *Fehling*. On verse dans un gobelet de verre 25 C. C. de la solution de cuivre et 25 C. C. de la solution de sel de Seignette (voy. Sucre de raisin) et l'on mélange avec 20 à 30 C. C. de solution de sucre de lait, dont la teneur doit être de 1/2 pour 100 environ. On étend avec de l'eau

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 395.

² *Ibid.*, XVII, 380.

à 150 C. C., on chauffe au bain de sable pendant 6 minutes (4 minutes suffisent suivant *Rodewald* et *Tollens*) et on dose le protoxyde de cuivre séparé, sous forme de cuivre métallique, comme il a été indiqué précédemment pour le sucre de raisin.

D'après les expériences de *Rodewald* et *Tollens*, 1 molécule de sucre de lait réduit 7,47 atomes de cuivre. Il résulte de là que chaque centimètre cube de liqueur de *Fehling* correspond à 6,7 milligr. de sucre de lait.

Suivant *Soxhlet* :

| Cuivre milligr. | correspondent à | Sucre de lait milligr. |
|--------------------|-----------------|---------------------------|
| 392,7 | | 300 |
| 363,6 | | 275 |
| 333,0 | | 250 |
| 300,8 | | 225 |
| 269,6 | | 200 |
| 237,5 | | 175 |
| 204,0 | | 150 |
| 171,4 | | 125 |
| 138,3 | | 100 |

Cette table peut être complétée par interpolation.

Pour la *maltose*, la dilution ne joue aucun rôle, d'après les expériences de *Soxhlet*. Si l'on emploie la solution de *Fehling sans la diluer*, et une solution du maltose à 1 pour 100 environ, 113 gr. de cuivre réduit correspondent à 100 gr. de maltose anhydre, en admettant que la liqueur de *Fehling* ait été employée en excès.

CHAPITRE VIII

APPLICATIONS

Avant d'appliquer la méthode volumétrique, il fallait évidemment s'assurer de la rigueur des résultats; c'est ce que nous avons fait dans la partie purement scientifique en essayant sur des substances pures, et nous n'avons considéré une méthode comme bonne que lorsque les résultats qu'elle fournissait étaient d'accord avec le point de départ. Nous pouvons maintenant passer aux applications à des cas particuliers et achever souvent toute une analyse complexe par ces seules méthodes qui, sans rien faire perdre en exactitude, épargnent du temps et de la peine. Seulement là où manquera une bonne méthode volumétrique, nous aurons nécessairement recours aux pesées.

Cendres de bois.

En présence des cendres de bois, le fabricant de potasse se demande : combien en retirerai-je de potasse? Le chimiste, lui, veut savoir combien il y en a. Ce sont deux questions différentes dont on obtient différemment les réponses.

Pour déterminer le rendement probable en potasse que peuvent donner des cendres de bois, on en prend une quantité assez notable, 10 à 20 gr., on épuise avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction alcaline. En évaporant à siccité les eaux réunies dans une capsule en porcelaine ou en platine tarée et en chauffant au rouge, on aura le poids de potasse impure. On redissout dans l'eau, on étend à 300 C. C. et on prend 100 C. C.; on ajoute du tournesol et on dose le carbonate de potassium avec l'acide normal. Comme l'extrait de la cendre brute est toujours fortement coloré, la calcination est nécessaire pour détruire la matière colorante organique. Si la liqueur est brune, on ne peut titrer qu'à la touche avec le papier de tournesol.

Quant à l'analyse complète de la cendre, c'est un travail difficile et fort compliqué, mais il y a certains éléments qui peuvent se doser facilement et très exactement par les procédés volumétriques. Remarquons d'abord qu'en traitant par l'eau nous ne pouvons pas séparer le carbonate de potassium et le carbonate de calcium. Une partie de la chaux passe dans la solution, et une partie de la potasse reste avec la chaux à l'état de sel insoluble. Dans une analyse réelle on ne gagne donc pas grand'chose à traiter par l'eau.

On peut doser de la façon suivante la totalité du carbonate de potassium et du carbonate de calcium. On pèse environ 5 gr. de cendres, on les met dans un ballon et l'on y ajoute un excès mesuré d'acide normal. On fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et l'on filtre. On lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction sur le papier bleu de tournesol. Dans le liquide filtré réuni aux eaux de lavage on dose l'excès d'acide normal avec la potasse normale et l'on a ainsi l'alcalinité totale des cendres.

Dans le liquide neutralisé on précipite la chaux par le carbonate de sodium à l'ébullition, on filtre, on lave et on dose le carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique normal et la potasse. En retranchant les C. C. d'acide correspondant au carbonate de calcium de ceux qui représentent l'alcalinité totale, on a ce qui correspond au carbonate de potassium.

(2 gr. de cendres de cigare saturèrent en tout 23,95 C. C. d'acide chlorhydrique normal. Le carbonate de calcium à lui seul en employa 18,3; il en reste donc 5,65 C. C. pour la potasse. Or 18,3 C. C. d'acide normal correspondent à 0,915 gr. = 45,75 pour 100 de carbonate de calcium, et les 5,65 C. C. d'acide donnent d'autre part 0,390 gr. = 19,52 pour 100 de carbonate de potassium.)

On peut procéder autrement: transformer le carbonate de potassium en chlorure et y doser le chlore.

On dissout 1 ou 2 gr. de cendre dans l'acide chlorhydrique pur et l'on précipite immédiatement à chaud avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. On filtre et l'on évapore à siccité le liquide filtré dans une capsule en porcelaine ou mieux en platine. On chasse de la masse saline le sel ammoniac en chauffant. Cette opération occasionne facilement des pertes, surtout si la masse n'a pas été complètement desséchée avant de commencer à la chauffer un peu fortement. On ne peut pas couvrir la capsule avec une lame de verre ou une feuille de papier, parce que les parcelles de sel entraînées se collent avec le liquide déjà condensé, et on ne peut pas les rejeter dans la capsule. Le mieux est de laisser longtemps le résidu dans une étuve chaude à dessiccation ou dans le bain de sable. Tout le sel ammoniac se volatilise à une température convenable et on reconnaît qu'il n'y en a plus à la cessation des vapeurs blanches.

Il ne reste que le chlorure de potassium que l'on dissout dans l'eau et que l'on mesure avec la solution décime d'argent. Mais il ne faut pas oublier que ce chlorure de potassium renferme aussi tout le chlorure de sodium de la cendre. On retranchera donc des C. C. de solution décime d'argent, représentant la totalité du chlorure de potassium, les C. C. trouvés en dosant la quantité primitive et naturelle du chlore de la cendre et l'on calculera la différence en potasse.

On dosera le chlore dans la lessive aqueuse des cendres avec la solution décime d'argent, après neutralisation par l'acide azotique.

(Pour 1 gramme de cendres de cigare il fallut 10,2 C. C. de solution décime d'argent = 0,05963 gr. = 5,96 pour 100 de chlorure de sodium.)

On dosera l'acide sulfurique d'après la méthode par reste avec le chlorure de baryum ou par la méthode pondérale.

(Le liquide filtré provenant de l'épuisement de 1 gramme de cendre de cigare fut additionné de 10 C. C. de solution normale de chlorure de baryum, puis précipité par le carbonate d'ammonium; le précipité bien lavé fut mesuré avec l'acide azotique normal, et il en fallut 9,4 C. C. Il faut calculer en sulfate de potassium le reste $10 - 9,4 - 0,6$ C. C. d'acide azotique normal; cela fait 0,052266 gr. = 5,2266 gr. pour 100 de sulfate de potassium.)

On peut mesurer le peroxyde de fer en traitant un essai par l'acide chlorhydrique, réduisant par le zinc et titrant avec le caméléon ou le bichromate de potassium. Le dosage de l'acide phosphorique offre plus de difficultés. Il se fait ordinairement en deux opérations.

On dissout à chaud dans de l'acide azotique une assez grande quantité de cendres, de 5 à 10 grammes; on ajoute de l'azotate de baryum pour précipiter tout l'acide sulfurique, on filtre et on mélange le liquide filtré avec de l'acétate de sodium. Il se précipite du phosphate de peroxyde de fer, que l'on sépare par filtration, qu'on lave, réduit par le zinc et dose avec le caméléon. La plus grande portion de l'acide phosphorique est dans la liqueur à l'état de phosphate de calcium et de baryum dissous à la faveur de l'acide acétique. On peut, suivant *Pincus*, précipiter l'acide phosphorique avec la liqueur titrée d'acétate d'uranium; ou bien, on peut précipiter avec l'acétate de plomb, laver le phosphate de plomb tribasique, le calciner et le peser. Le dosage de l'acide phosphorique dans le précipité ferrugineux peut être effectué d'après la méthode de *Bongartz* (p. 150).

Cendres lessivées.

Les cendres lessivées sont employées comme amendements pour les prairies. Elles renferment beaucoup de carbonate de calcium, puis du phosphate de calcium et un peu de carbonate de potassium. Celui-ci pro-

vient de la partie non décomposée d'un sel double. Nous indiquerons seulement le dosage de la potasse et de l'acide phosphorique qui constituent la richesse propre de l'engrais.

Il faut d'abord prendre un échantillon convenable pour avoir la valeur moyenne de la provision. On concasse les morceaux trop gros et on prend dans la masse réduite en poudre grossière et bien mélangée la quantité nécessaire pour l'analyse. Il n'est pas nécessaire d'avoir une poudre très fine, car les corps à doser se dissolvent facilement dans les acides.

Avec l'acide chlorhydrique normal on mesure la totalité des carbonates de calcium et de potassium, comme on a fait pour les cendres : on dissout dans un volume mesuré et en excès de cet acide, puis on filtre, on lave et dans le liquide filtré on détermine l'acide en excès avec l'alcali normal.

Dans le liquide neutralisé on précipite le calcium complètement avec le carbonate de sodium, on lave, on dose le carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique normal ou bien on précipite par l'oxalate d'ammonium et on titre avec le caméléon. Par différence on a le carbonate de potassium. Dans les cendres lavées la potasse ne peut pas être à un autre état qu'à celui de carbonate.

On peut encore doser la potasse en dissolvant les cendres dans l'acide chlorhydrique pur, ajouté seulement en très léger excès; on précipite la chaux et l'oxyde de fer par le carbonate d'ammonium, on filtre, on évapore le liquide filtré à siccité dans une capsule en platine et l'on calcine au rouge. Il reste du chlorure de potassium. Il ne peut pas y avoir ici de chlorure de sodium. On dose le chlorure de potassium avec la solution décime d'argent, d'après une des méthodes indiquées précédemment.

On peut aussi mesurer la potasse à l'état de crème de tartre. On dissout les cendres dans le moins possible d'acide azotique et l'on précipite immédiatement à l'ébullition avec le carbonate de sodium qu'on a soin de ne pas ajouter en excès, mais seulement juste pour bleuir le papier rouge de tournesol. On filtre, on sature le léger excès de carbonate de sodium avec de l'acide tartrique, on ajoute du bitartrate de sodium et l'on évapore à siccité comme il est dit à la page 164. On reprend la masse saline desséchée avec une solution saturée à froid de crème de tartre, jusqu'à ce que le liquide qui coule ne soit pas plus acide que la solution de crème de tartre. On titre alors le bitartrate de potassium lavé avec la potasse ou la soude normale.

On dose l'acide phosphorique comme nous l'avons indiqué pour les cendres brutes.

On fit dissoudre dans l'acide chlorhydrique 1 gramme de cendres lessivées, on précipita avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium, on filtra, évapora à siccité et chauffa fortement pour chasser le sel ammoniac. La masse saline fut dissoute dans l'eau et exigea 10,1 C. C. de solution

décime d'argent. En les calculant en carbonate de potassium, en multipliant par 0,0068955, on a 0,0698 gr. = 6,98 pour 100 de carbonate de potassium.

1 gramme des mêmes cendres lessivées, traité par l'acide chlorhydrique et évaporé à siccité, fut repris par l'eau, filtré et mesuré avec la solution décime d'argent; il en fallut 108 C. C. En retranchant les 10,1 C. C. correspondant au chlorure de potassium, il reste 97,9 C. C. qui représentent le chlorure de calcium provenant du carbonate de calcium. Multipliant donc 97,9 C. C. par 0,004988, nous aurons 0,4895 gr. = 48,95 gr. pour 100 de carbonate de calcium.

Potasse.

Carbonate de potassium.

S'il ne s'agit que de déterminer la teneur en carbonate de potassium, il suffit de suivre le procédé que nous avons décrit p. 102. On pèse 1/10 d'équiv. = 6,8955 gr. de la potasse, on dissout dans l'eau chaude, on filtre dans une capsule en porcelaine ou un ballon et on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne bleuisse pas le papier de tournesol rouge. On titre ce liquide comme il a été indiqué précédemment avec un acide normal et un indicateur. Dans la pratique industrielle on emploie ordinairement l'acide sulfurique normal. Je préfère l'acide chlorhydrique, parce qu'il peut servir aussi pour les terres alcalines, et ici on n'a besoin que d'une seule liqueur. Il y a deux manières de procéder. On dépasse le point de saturation en versant un nombre de centimètres cubes d'acide multiple de 10, ensuite on mesure l'excès d'acide en revenant au bleu avec la potasse normale, ou bien on ajoute l'acide normal jusqu'à ce qu'on reconnaisse que la saturation est achevée. C'est la méthode perfectionnée de *Gay-Lussac*; les résultats qu'elle fournit sont suffisamment exacts pour les besoins de l'industrie.

D'après une troisième méthode, on rend la potasse caustique en la faisant bouillir avec de l'hydrate de chaux, on laisse éclaircir le liquide dans un ballon de 300 C. C. et on titre 100 C. C. avec l'acide normal. Comme le liquide contient aussi de la chaux en dissolution, il faut retrancher par 100 C. C. 4,5 C. C. d'acide normal. Avec le tournesol comme indicateur, la fin de l'opération est beaucoup plus facile à saisir par suite de l'absence d'acide carbonique; mais cette méthode n'offre pas d'avantages, à cause de la solubilité de la chaux et de la peine que donne la causticité de la potasse.

Les principales sortes de potasses que l'on rencontre dans le commerce sont préparées avec :

- 1° La cendre de bois;
- 2° Le sulfate de potassium d'après le procédé Leblanc;
- 3° Le charbon de vinasses;

4° Le suint de la laine de mouton.

Comme dans la plupart des cas il importe seulement de connaître la teneur en carbonate de potassium, mais que toutes ces potasses renferment, outre le carbonate de potassium, du carbonate de sodium, du chlorure et du sulfate de potassium, on ne peut se contenter ni d'un titrage avec l'acide normal ni d'une détermination de la richesse en potasse. On admet assez arbitrairement que l'acide sulfurique et le chlore sont combinés au potassium. Sur cette hypothèse repose le procédé indiqué par *Grüneberg* et adopté par les fabricants et les chimistes du commerce pour la détermination de la valeur des potasses.

Après avoir déshydraté 10 gr. de la potasse à essayer en la chauffant dans une capsule en porcelaine ou en platine, jusqu'à ce qu'il ne se condense plus rien sur une plaque de verre placée au-dessus du vase, on les pèse de nouveau et l'on connaît ainsi la quantité de l'humidité. On dissout dans l'eau bouillante, on filtre avec lavage dans un ballon de 500 C. C. et l'on détermine les éléments insolubles sur le filtre préalablement taré.

1° On titre 50 C. C. de cette solution avec l'acide chlorhydrique normal, et l'on calcule la quantité d'alcali trouvé en carbonate de potassium.

2° On en neutralise 50 C. C. avec l'acide azotique et on dose le chlore avec la solution décime d'argent.

3° On en précipite 100 C. C., préalablement acidifiés, par le chlorure de baryum, et l'on calcule le sulfate de baryum en sulfate de potassium.

4° On acidifie 100 C. C. de la solution, dans un ballon de 100 C. C., avec de l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, en évitant un excès. Après refroidissement, on remplit jusqu'au trait de jauge, on filtre ¹ et on emploie 20 C. C. du liquide pour le dosage de la potasse avec le chlorure de platine. On calcule le chlorure de potassium et de platine en carbonate de potassium.

Les chlorure et sulfate de potassium déterminés en 2° et 3° sont calculés en carbonate de potassium et retranchés de celui trouvé en 4°. Le reste donne la teneur réelle en carbonate de potassium. Si l'on retranche le reste du carbonate de potassium trouvé en 1° et si l'on calcule le reste en carbonate de sodium, on obtient la teneur en ce dernier sel.

Voici comme exemple l'analyse d'une potasse de la fabrique de *Vorster* et *Grüneberg*, à Kalk, près de Deutz, qui a été préparée par le procédé Leblanc.

10 gr. furent desséchés à 120°. Perte de poids, 0,087 gr. = 0,87 p. 100 d'humidité.

Après dissolution dans l'eau bouillante, le résidu insoluble sur le filtre desséché fut trouvé égal à 0,023 gr. = 0,23 p. 100.

¹ Je préférerais faire digérer les 50 C. C. avec du carbonate de baryum fraîchement précipité et de l'acide carbonique, puis filtrer dans le ballon de 100 C. C. et remplir jusqu'au trait. Il faut alors évidemment éviter tout excès de baryte (voy. p. 134).

Le volume de la solution fut porté à 500 C. C.

1° 50 C. C. (= 1 gr. de substance) ont exigé 13,9 C. C. d'acide chlorhydrique normal; $13,9 \times 0,068955 = 0,9606$ gr. = 96,06 p. 100 de carbonate de potassium.

2° 50 C. C. acidifiés avec 13,9 C. C. d'acide azotique normal ont exigé 3,2 C. C. de solution décime d'argent. $3,2 \times 0,00744 = 0,0238$ gr. = 2,38 p. 100 de chlorure de potassium.

3° 100 C. C. (= 2 gr. de substance) précipités par l'acide chlorhydrique et le chlorure de baryum ont donné 0,019 gr. de sulfate de baryum. $0,019 \times 0,7479 = 0,0142$ gr. = 0,71 p. 100 de sulfate de potassium.

4° 20 C. C. de la solution traitée comme précédemment (4°), correspondant à 0,20 gr. de substance, ont donné 0,683 de chlorure de potassium et de platine; $0,683 \times 0,2832 = 0,19342$ gr. = 91,71 p. 100 de carbonate de potassium.

2,38 gr. de chlorure de potassium = $2,38 \times 0,9268 = 2,20$ de carbonate de potassium.
 0,71 — de sulfate de potassium = $0,71 \times 0,7931 = 0,56$ — —
 Total..... 2,76 de carbonate de potassium.

La teneur totale en potasse dosée avec le platine

(d'après 4°)..... = 96,71 de carbonate de potassium.

Il faut retrancher pour le chlorure et le sulfate de

potassium..... = 2,76

Teneur réelle en carb. de potassium... = 93,95

Teneur totale en alcali d'après 1°..... = 96,06

D'où il faut retrancher la teneur réelle en carbo-

nate de potassium..... = 93,95

Reste = 2,11

qui multipliés par le facteur 0,767 donnent, en carbonate de sodium, 1,61.

Le résultat de l'analyse est donc :

| | |
|---------------|-------------------|
| 93,95 p. 100 | K_2CO_3 |
| 1,61 — | Na_2CO_3 |
| 2,38 — | KCl |
| 0,70 — | K_2SO_4 |
| 0,87 — | Humidité. |
| 0,23 — | Résidu insoluble. |
| 0,26 — | Perte. |
| <u>100,00</u> | <u>p. 100</u> |

Voici quels sont, d'après les déterminations des poids atomiques les plus récentes, les facteurs constants :

| | | |
|--|------------------|---------------------------|
| Sulfate de baryum..... | $\times 0,7479$ | = sulfate de potassium. |
| Chlorure de platine et de potassium..... | $\times 0,2832$ | = carbonate de potassium. |
| Chlorure de potassium..... | $\times 0,92681$ | = — — |
| Sulfate de potassium..... | $\times 0,79313$ | = — — |
| Carbonate de potassium..... | $\times 0,76753$ | = carbonate de sodium. |

II. *van Hasselt* a indiqué pour la détermination de la teneur en carbonate de potassium des potasses une méthode directe, basée sur la différence de solubilité dans l'acide chlorhydrique concentré qui existe entre le chlorure de sodium et le chlorure de potassium.

La transformation des carbonates en chlorures doit par conséquent précéder la séparation. Relativement à la solubilité du chlorure de sodium à différentes températures, *van Hasselt* donne les résultats suivants :

10 C. C. d'acide chlorhydrique à 1,189 de densité contiennent :

| | | | |
|---------|---|--------|-----------|
| à 13°,6 | = | 0,0091 | gr. NaCl. |
| à 15°,2 | = | 0,0092 | — |
| à 25° | = | 0,0114 | — |

Dans 10 C. C. d'acide chlorhydrique à 1,189 sont contenus :

| | | | |
|---------|---|--------|----------|
| à 15° | = | 0,1280 | gr. KCl. |
| à 15°,5 | = | 0,1284 | — |

Si l'on agite avec du sel marin une solution saturée de chlorure de potassium dans l'acide chlorhydrique de la densité indiquée, la solubilité du premier est beaucoup augmentée. Ainsi, par exemple, 10 C. C. d'un acide chlorhydrique saturé de chlorure de potassium à 15°,3 donnèrent, après agitation avec du sel marin, un résidu d'évaporation égal à 0,1380 gr. KCl + NaCl.

De ce qui précède, *van Hasselt* tire cette conclusion que 100 C. C. d'un acide chlorhydrique de la concentration indiquée saturé de sel marin peuvent absorber le chlorure de potassium provenant de 1 gr. de potasse, tandis que le sel marin provenant du carbonate de potassium reste non dissous. Si la potasse renferme du sulfate de potassium, celui-ci est complètement transformé en chlorure de potassium et passe sous cette forme dans l'acide chlorhydrique.

Pour effectuer le dosage, on dissout 5 gr. de potasse dans 50 C. C. d'eau et on filtre pour séparer le résidu insoluble. On acidifie 10 C. C. du liquide filtré, correspondant à 1 gr. de potasse, avec de l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, on introduit le résidu dans un flacon de 120 C. C. environ de capacité et on ajoute 100 C. C. de l'acide chlorhydrique à 1,189 saturé de sel marin. Pour dissoudre le chlorure de potassium, on agite le flacon, puis on ferme son col, coupé bien net, avec un tube en caoutchouc et une pince à vis et on le fixe, en le renversant, à un support. Le chlorure de sodium insoluble se rassemble alors dans le col du flacon. Afin d'éviter la filtration de la plus grande partie de l'acide chlorhydrique, on introduit au-dessous de la pince un petit tube de verre, dont on bouche l'orifice inférieur, et maintenant, en ouvrant la pince, on

fait passer le chlorure de sodium dans le tube de verre. On ferme ensuite la pince et on filtre le contenu du tube de verre sur un filtre d'amiante. *Van Hasselt* lave le sel marin plusieurs fois avec la solution chlorhydrique saturée de chlorure de sodium et il détermine l'augmentation de poids du filtre d'amiante après dessiccation au bain d'air à 150°. Si le liquide ayant servi au lavage est complètement aspiré à l'aide d'une pompe, il n'y a pas à s'occuper du sel marin dissous dans ce liquide. Avec le chlorure de sodium obtenu on calcule le carbonate de sodium ($2\text{NaCl} : \text{Na}^2\text{CO}^3 = \text{NaCl}$ trouvé : x).

Voici quelques résultats d'analyses :

| Employé : | Trouvé : | Calculé : |
|--|---------------|---|
| $\text{K}^2\text{CO}^3 + \text{Na}^2\text{CO}^3$ | NaCl | Na^2CO^3 |
| 0,99 gr. K^2CO^3 | | |
| 0,01 — Na^2CO^3 | 0,0103 gr. | 0,0094 gr. (0,94 p. 100 au lieu de 1 p. 100 . |
| 0,98 — K^2CO^3 | | |
| 0,02 — Na^2CO^3 | 0,0213 — | 0,0193 — (1,93 — — 2 —) |
| 0,97 — K^2CO^3 | | |
| 0,03 — Na^2CO^3 | 0,0333 — | 0,0304 — (3,04 — — 3 —) |
| 0,9 — K^2CO^3 | | |
| 0,1 — Na^2CO^3 | 0,1108 — | 0,1005 — (10,05 — — 10 —) |
| 0,7 — K^2CO^3 | | |
| 0,25 — Na^2CO^3 | 0,2745 — | 0,2489 — (24,89 — — 25 —) |
| 0,5 — K^2CO^3 | | |
| 0,5 — Na^2CO^3 | 0,5466 — | 0,4956 — (49,56 — — 50 —) |

Charbon de vinasse (cendre de betteraves).

Le charbon de vinasse est le résidu de la calcination des vinasses provenant des distilleries de mélasses. La mélasse des fabriques de sucre de betterave est mise en fermentation et distillée pour alcool. Ce qui reste après la distillation est la vinasse. Celle-ci contient, outre des corps organiques indifférents, une grande quantité de sels alcalins à acides organiques et minéraux. La vinasse est évaporée et calcinée dans un four à réverbère ; il en résulte une masse noire ou vert noir, qui à cause de son aspect charbonneux a reçu le nom de charbon de vinasse. Dans le commerce, on a l'habitude d'acheter le charbon de vinasse suivant sa teneur centésimale en potasse, et la potasse contenue dans ce produit est évaluée aussi haut que la potasse purifiée. Cela tient à ce que le charbon de vinasse a encore d'autres sels utiles, dont l'extraction couvre largement le prix élevé de la vinasse. De la solution bouillante on extrait successivement du sulfate de potassium, puis du chlorure de potassium, de la soude anhydre et enfin le carbonate de potassium. C'est aussi pour cela que ces sels sont aussi indiqués dans l'analyse tels qu'on les obtient lors du traitement du charbon de vinasse, parce que le fabricant n'a aucun intérêt à

savoir quels sels il y a dans un mélange de trois acides et de deux alcalis ; il tient plutôt à connaître quels sels il peut en extraire, et ce sont précisément ceux que nous venons de nommer. L'analyse se fait exactement d'après les règles développées dans l'article précédent. Je vais donner ici une analyse complète, avec cette différence que la potasse a été dosée non pas sous forme de chlorure de platine et de potassium, mais à l'état de crème de tartre.

On pesa exactement 100 gr. de charbon de vinasse, on les chauffa avec de l'eau distillée, et on versa sur un filtre dont l'entonnoir était posé sur un ballon jaugé d'un litre, on lava avec de l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le ballon fût plein jusqu'au trait. On obtint ainsi 1000 C. C. de solution, dont 100 C. C. correspondaient à 10 grammes de cendre brute. Le liquide présentait une réaction alcaline jusqu'à la fin, et il n'y a pas moyen par un simple lavage à l'eau d'épuiser complètement la cendre de betteraves, parce que le charbon retient un carbonate double difficilement soluble de potassium et de calcium. On peut regarder comme suffisant pour la pratique un lavage fait avec 10 fois le poids d'eau.

1° On évapora à siccité 100 C. C. (= 10 gr. de substance) de la solution, on chauffa fortement, puis on pesa avec la capsule après avoir laissé refroidir sous une cloche à côté de chlorure de calcium :

| | |
|----------------------------|-----------------|
| Capsule avec les sels..... | 83,889 gr. |
| Capsule vide..... | <u>76,160 —</u> |
| Contenu de la capsule..... | 7,729 gr. |

ou 77,29 pour 100 de sels solubles et 22,71 p. 100 de substance insoluble et d'humidité.

2° 100 C. C. de la solution furent titrés au rouge avec l'acide chlorhydrique normal et le tournesol, on employa 78,4 C. C. d'acide normal.

3° 100 C. C. furent sursaturés avec de l'acide chlorhydrique, précipités par le chlorure de baryum, et on pesa le sulfate de baryum calciné; son poids était de 0,6865 gr.

4° 10 C. C. (= 1 gr. de substance) furent presque complètement neutralisés par l'acide azotique; on ajouta du chromate de potassium et on mesura le chlore avec la solution décime d'argent, dont il fallut 34,52 C. C.

5° 100 C. C. furent portés à l'ébullition, et on satura juste avec de l'acide tartrique en poudre. On avait pris cet acide tartrique sur un des plateaux de la balance, parce qu'avant l'expérience on avait mis sur chaque plateau des poids égaux d'acide en poudre. La saturation faite, on ajouta au liquide une quantité égale d'acide tartrique, prise dans l'autre plateau jusqu'à ce que le fléau de la balance fût de nouveau horizontal. Lorsque tout fut dissous, on évapora à siccité; on délaya la masse refroidie dans une solution

saturée de bitartrate de potassium, on jeta sur un filtre et on lava avec la dissolution saturée de bitartrate, jusqu'à ce que le liquide filtrant ne fût pas plus acide que la solution tartrique pure, c'est-à-dire jusqu'à ce que 10 C. C. du liquide filtré fussent bleuis par 6 gouttes d'alcali normal. On mit le précipité dans une capsule en porcelaine, on ajouta du tournesol et on satura juste avec la potasse normale. Il en fallut 78,2 C. C., qui multipliés par 0,06895 fournirent 5,404 gr. de carbonate de potassium = 54,04 pour 100.

Avec ces données on trouvera comme il suit la composition des éléments solubles ¹ :

Au n° 3 nous avons trouvé 0,6865 gr. de sulfate de baryum, qui multipliés par le facteur 0,7479 donnent 0,5133 = 5,133 p. 100 de sulfate de potassium.

Les 34,52 C. C. Ag décime du n° 4 multipliés par le poids équivalent du chlorure de potassium (0,00744) donnent 0,25721 gr. = 25,721 p. 100 de chlorure de potassium. Au n° 5 nous avons trouvé la somme totale du carbonate de potassium égale à 54,04 p. 100; mais il faut en retrancher le sulfate de potassium, transformé en 4,0725 p. 100 par multiplication avec le facteur 0,7934, et le chlorure de potassium également changé en 23,837 p. 100 de carbonate avec le facteur 0,9268; cela fait un total de 27,9095 p. 100, qui retranchés de 54,04 laissent 26,1305 p. 100 K²CO³.

Au n° 3 nous avons trouvé toute l'alcalinité = 78,4 × 0,06911 = 5,4182 gr. = 54,182 p. 100 K²CO³; si nous en retranchons les 26,1305 de carbonate de potassium réel, il reste 28,0517 p. 100 de carbonate de potassium, qui multipliés par le facteur 0,7669 donnent 21,503 p. 100 de carbonate de sodium.

Nous avons donc obtenu :

| |
|--|
| 26,1305 de carbonate de potassium, |
| 21,5030 de carbonate de sodium, |
| 5,1330 de sulfate de potassium, |
| 25,7210 de chlorure de potassium, |
| 22,7100 de substance insoluble et d'humidité. |
| <hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 101,1975 |

Dans ce cas, la potasse a été dosée par le tartrate acide de sodium. La plupart des fabricants de produits chimiques et des chimistes industriels ont au contraire donné la préférence au dosage du potassium sous forme de chlorure de platine et de potassium. Mais il se produit aussi avec ce procédé de grandes divergences, car le chimiste *Krause* ², de Stassfurt, avoue que les chimistes du commerce en Angleterre trouvent toujours 2 à 3 p. 100 et un *bon* chimiste belge environ 10 p. 100 de chlorure et de sulfate de

¹ Les résultats n'ont pas été calculés avec les nouveaux poids atomiques.

² *Zeitschrift f. anal. Chem.*, XIV, 184, note.

potassium en moins qu'il y en a en réalité. Après le lavage du chlorure de potassium et de platine avec de l'alcool concentré, il peut rester des sulfates ou des sels de baryum et de magnésium, ce qui est une cause d'incertitude.

Soude.

Les méthodes volumétriques ont rendu de grands services pour les analyses de sodes; elles permettent de résoudre promptement et avec exactitude presque toutes les questions qu'on peut poser à ce sujet.

Certains points intéressent également le fabricant et le consommateur, d'autres n'ont d'importance que pour le premier.

Ce qui importe surtout, c'est la teneur en carbonate de sodium. Ordinairement on ne tient pas à doser la quantité de soude caustique, parce que souvent, comme dans la fabrication du savon, la préparation des sels de soude avec d'autres acides, la soude caustique agit absolument comme le carbonate.

Le dosage purement alcalimétrique se fait presque toujours dans les fabriques avec l'acide sulfurique normal, qu'on prépare d'après une solution titrée de carbonate de sodium pur. Je préfère cependant l'acide chlorhydrique normal, dont le titre, fixé avec du carbonate de sodium pur, peut encore être contrôlé, si on le juge nécessaire, avec la solution d'argent.

On pèse 5,293 (5,3) gr. de la soude à essayer, parce qu'alors chaque C. C. de la solution normale acide employée représente 1 pour 100 de carbonate de sodium pur. Si l'on a une bonne burette partagée en dixièmes de C. C., on peut aussi peser 2,647 gr. de soude et alors chaque C. C. d'acide normal indique 2 p. 100 de carbonate pur.

Dans les fabriques de soude, où l'on n'a que de la soude à doser, on prend ordinairement des liquides empiriques, savoir 10 gr. de carbonate de sodium anhydre dans un litre et une dissolution d'acide sulfurique équivalente, dont par conséquent 100 C. C. = 1 gramme de carbonate de sodium. On dissout 5 grammes de la soude à essayer dans 500 C. C. et on prend pour l'essai 100 C. C.

Comme les analyses journalières dans les fabriques sont faites, en général, par de simples ouvriers, on ne peut guère leur faire appliquer la méthode alcalimétrique décrite dans la première partie et qui consiste à saturer avec un excès d'acide normal, faire bouillir pour chasser l'acide carbonique, puis doser l'excès d'acide par l'alcali normal. Cependant, par l'habitude, ils finissent souvent avec l'autre procédé par acquérir une certaine habileté à reconnaître la fin de l'opération, assez pour que leurs analyses soient suffisamment exactes. Comme indicateur on ne peut employer que le tournesol, parce qu'avec la cochenille on a des variations de cou-

leurs qui troublent les résultats et qui proviennent de la présence de l'alumine, que la soude renferme souvent.

Depuis que l'on se sert comme indicateur de l'orange de méthyle, qui rend inutile l'ébullition ennuyeuse et longue, ce mode de titrage est de plus en plus employé. Nous avons déjà donné précédemment les indications relatives à la manière de procéder.

S'il s'agit de doser l'alcali caustique, on appliquera la méthode décrite à la page 104.

On dissout la soude dans beaucoup d'eau distillée chaude, on précipite avec un excès de chlorure de baryum et l'on filtre; ou bien on précipite à l'ébullition dans le ballon de 300 C. C., on remplit jusqu'au trait de jauge avec de l'eau, on laisse refroidir et déposer et l'on prend avec une pipette ou autrement 100 C. C. du liquide devenu limpide. En titrant alcalimétriquement le liquide filtré, on aura la soude caustique, que l'on calculera en hydrate de sodium, d'après le n° 3 des tableaux. Le précipité de carbonate de baryum correspond au carbonate de sodium et peut aussi être mesuré avec l'acide chlorhydrique normal. Mais d'ordinaire on détermine l'alcalinité totale dans une opération et ensuite la soude caustique d'après la méthode qui vient d'être décrite, puis on calcule en carbonate de sodium la différence entre les deux nombres de C. C. trouvés.

Dans les fabriques de soude on prépare maintenant beaucoup de sodium caustique, qui permet de faire la lessive des savonniers par simple dissolution, sans addition de chaux. On l'analyse comme il vient d'être dit. On traite à chaud la solution étendue par le chlorure de baryum, on filtre ou on laisse déposer à chaud et on titre un volume mesuré avec l'acide chlorhydrique normal. Le liquide clair donne la teneur en soude caustique. On calcule d'après le n° 3 des tables.

Un poids égal de soude caustique, mesuré avec l'acide chlorhydrique normal sans addition de chlorure de baryum, donne la teneur totale en soude carbonatée pure. Si du tout on retranche les centimètres cubes d'acide normal correspondant à l'hydrate de sodium, il reste la quantité correspondante au carbonate de sodium. Comme les savonniers rapportent le prix de leurs alcalis au prix de la soude, l'hydrate de sodium est fréquemment calculé en carbonate d'après le n° 4 des tables. Comme maintenant 39,96 d'hydrate de sodium sont équivalents à 52,925 de carbonate, un hydrate pur ou 100 d'hydrate seraient équivalents à 132,34 de carbonate de sodium, et il pourrait facilement arriver qu'une soude caustique représentât plus de 100 p. 100 de carbonate, ce qui, si étonnant que ce soit, est cependant facile à comprendre. Si la soude caustique doit être calculée en hydrate de sodium, il faut dans notre système peser 4 gr. ; si au contraire elle doit être calculée en carbonate, il faut peser 5,293 gr. pour que les centimètres cubes de l'acide normal correspondent à des quantités pour 100.

Comme il est assez difficile de prendre un poids déterminé de soude caustique à cause de son état physique, il vaut mieux en prendre un morceau entier et en déterminer le poids.

Voici un exemple d'une analyse d'hydrate de sodium :

Un morceau pesait 13,980 gr. On le fit dissoudre dans 500 C. C. 100 C. C. représentent $\frac{13,980}{5} = 2,796$ gr. Il fallut pour les neutraliser 62,8 C. C. d'acide chlorhydrique normal.

Puis 100 C. C. nouveaux furent précipités à l'ébullition avec du chlorure de baryum et on filtra à chaud en couvrant l'entonnoir avec une lame de verre; on lava à l'eau chaude, jusqu'à ce que le liquide qui passait n'eût plus d'action sur le papier rouge de tournesol, et on employa pour neutraliser 60,2 C. C. d'acide chlorhydrique normal = 2,408 gr. ou $\frac{100 \times 2,408}{2,796} = 86,124$ p. 100 NaOH. Le carbonate de sodium correspond à 62,8 — 60,2 = 2,6 C. C. d'acide normal; $2,6 \times 0,053 = 0,1378$ gr. ou 4,928 p. 100 de carbonate de sodium.

Il y a encore dans la soude deux substances dont le dosage intéresse surtout le fabricant, parce que, suivant la proportion dans laquelle elles se produisent, il peut juger de la marche plus ou moins convenable du procédé de fabrication. Ce sont le sulfure et l'hyposulfite de sodium.

On reconnaît la présence du sulfure de sodium à l'odeur d'acide sulfhydrique qui se dégage, lorsqu'on sature avec l'acide chlorhydrique ou avec l'acide sulfurique, ou bien en touchant avec la soude un morceau de papier trempé dans une dissolution de nitroprussiate de sodium. Ce dernier sel donne avec les sulfures alcalins une coloration bleue, violette ou rouge suivant la concentration; il peut aussi servir à doser les sulfures. On fait une dissolution ammoniacale de zinc normale décime et on la verse dans la solution de soude, jusqu'à ce qu'une goutte, déposée sur un morceau de papier à filtrer, ne colore plus en rouge un autre morceau de papier placé dessous et imprégné de nitroprussiate.

Pour chercher s'il y a un hyposulfite, on précipite d'abord la dissolution de soude avec du sulfate de zinc et l'on filtre; dans le liquide filtré on met un peu de solution d'amidon et l'on ajoute la solution d'iode : s'il n'y a pas immédiatement coloration bleue, cela indique de l'hyposulfite. Le sulfate de zinc précipite du carbonate, de l'hydrate et du sulfure de zinc provenant du carbonate de sodium, de la soude caustique et du sulfure de sodium, et dans la liqueur filtrée reste l'hyposulfite de sodium non décomposé ou tout au moins de l'hyposulfite de zinc non précipité. On dosera l'acide hyposulfureux à l'aide de la solution décime d'iode en suivant la méthode décrite précédemment.

On peut ainsi doser ensemble le sulfure et l'hyposulfite de sodium au moyen de la solution d'iode. Si dans la dissolution étendue de la soude on ajoute de l'acide acétique jusqu'à faible réaction acide, puis de la solution

d'amidon et si l'on produit la coloration bleue avec la dissolution décime d'iode, on aura en même temps l'acide sulfhydrique et l'acide hyposulfureux. En précipitant un second essai avec le sulfate de zinc, on dosera dans la solution filtrée l'acide hyposulfureux avec la même solution d'iode et la différence des deux volumes de cette liqueur titrée mesurera le sulfure de sodium. On évite de cette façon l'emploi du nitroprussiate et une opération à la touche.

La soude préparée par le procédé *Leblanc* renferme toujours un peu de sel marin et de sulfate de sodium non décomposés; dans la soude à l'ammoniacque, la teneur en chlorure de sodium est en général plus élevée, tandis que le sel de Glauber n'est qu'en quantité très faible ou même nulle.

Pour doser le chlore, on neutralise un peu de la soude avec de l'acide azotique, on fait bouillir pour chasser les gaz et on titre le chlore avec le chromate de potassium et la liqueur décime d'argent ou plus simplement d'après la méthode de *Volhard*. En prenant 0,584 gr. de soude, le nombre des C. C. de liqueur d'argent représente la proportion p. 100 de sel marin.

Afin d'être plus certain, en employant la méthode de *Mohr*, de la neutralité de la liqueur à essayer, on peut la précipiter avec le sulfate de zinc ou celui de magnésium et doser le chlore dans la liqueur filtrée.

Pour n'avoir pas à laver dans toutes ces filtrations, on peut faire avec la substance 300 C. C. et en recueillir 100 C. C. par filtration; il faudra alors tripler les résultats.

On mesure la quantité d'acide sulfurique suivant la méthode décrite p. 134.

Soude brute.

La marche régulière du four à soude est le point le plus important pour le fabricant; il doit donc avoir grand intérêt à connaître la qualité du produit brut obtenu, et il doit pour cela en faire l'analyse. On réduit la soude brute en poudre très fine, on en prend un certain poids, on le met dans le ballon d'un litre et on remplit d'eau froide jusqu'au trait de jauge. On abandonne pendant huit à dix heures en agitant fréquemment, puis on laisse déposer. Dans un volume mesuré de la solution on détermine la teneur en alcali avec l'acide chlorhydrique normal. On verse un autre volume dans un grand flacon, on ajoute un léger excès d'acide acétique, puis de la solution d'amidon, et on dose l'acide sulfhydrique avec la liqueur décime d'iode. On calcule en monosulfure de sodium, $\text{Na}^2\text{S} = 38,99$, et alors chaque C. C. d'iode décime en représente 0,003899 gr.

Suivant *Lestelle*¹, on peut doser le soufre dans la soude brute avec l'ar-

¹ *Ann. de phys. et de chim.*, 3^e sér., LVI, 472.

gent. On dissout un poids connu de soude dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque et on précipite le sulfure de sodium en versant goutte à goutte une dissolution ammoniacale d'argent. La chaleur favorise le dépôt du précipité. La solution d'argent la plus convenable est une liqueur décime avec 16,955 gr. d'azotate d'argent par litre, à laquelle on ajoute la quantité suffisante d'ammoniaque. Vers la fin de l'opération on essaye, en filtrant un peu de liquide, si une nouvelle addition d'argent produit encore un précipité. *Frésenius* a montré ¹ qu'on n'avait pas à craindre l'influence des sulfites et des hyposulfites; les premiers sont sans action et celle des seconds est insignifiante, parce qu'on opère dans une liqueur ammoniacale; il n'en serait pas de même dans une solution acide.

Dans une bonne soude brute, le carbonate de sodium doit atteindre 33 à 36 pour 100. Comme l'hyposulfite de sodium ne se produit que par suite de l'oxydation du sulfure, on n'en trouve pas ou que des quantités insignifiantes dans ce premier produit.

Si l'on prend 10,585 gr. (2 fois 5,2925 gr.) de soude brute et qu'on les dissolve pour faire un litre, en prenant 1/2 litre, contenant par conséquent 5,2925 gr. de soude brute, pour y doser le carbonate de sodium, chaque C. C. d'acide normal représentera 1 pour 100 de carbonate de sodium pur. Si l'on ne prend que 250 C. C., ceux-ci ne renferment plus que 2,646 gr. de soude brute, et alors chaque C. C. représente 2 pour 100 de carbonate. On peut réaliser les mêmes conditions en prenant d'autres quantités de soude brute et d'autres vases jaugés sans que le résultat change.

Dans une fabrique de soude bien conduite, les liqueurs normales doivent être préparées par le chimiste de l'établissement même et, lorsqu'on s'en sert, il faut faire en sorte que les ouvriers ordinaires n'y touchent pas. L'acide sulfurique normal ou l'acide chlorhydrique peuvent être conservés dans de grands ballons, ou de grands flacons cylindriques, desquels on les fait écouler directement dans la burette au moyen d'un siphon. La burette elle-même est fermée supérieurement au moyen d'un tube en verre étroit fixé dans le bouchon et mis en communication à l'aide d'un tube en caoutchouc avec l'espace vide du ballon. Ce dernier est placé dans une armoire fermée, et ainsi soustrait à l'action de la chaleur, etc. Les tubes passent à travers des ouvertures particulières pratiquées dans le fond ou sur les côtés de l'armoire. Le goulot du vase contenant l'acide est fermé de façon qu'il puisse être ouvert sans le moindre dérangement.

De cette façon, le directeur de l'établissement sera sûr que rien ne sera changé dans la composition des liqueurs titrées. C'est dans tous les cas un grand avantage, et celui qui néglige volontairement ces précautions doit être seul responsable des conséquences qui peuvent en résulter.

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 94.

Analyse d'une lessive de soude brute de la fabrique Rhenenia, à Stolberg, près d'Aix-la-Chapelle (6 août 1858).

1° Densité à 17°,5 : 1,252.

2° 10 C. C. de la lessive évaporés dans une capsule en platine et chauffés au rouge faible laissèrent 3,14 gr. de résidu — 31,1 p. 100, soit 311 grammes de résidu solide pour un litre.

3° Le résidu 2, titré avec l'acide chlorhydrique normal, en exigea 56,2 C. C. Le sulfure de sodium est aussi décomposé dans cette opération.

4° 10 C. C. de lessive brute, neutralisés avec l'acide acétique et titrés avec la solution décime d'iode, en exigèrent 6,82 C. C.

5° 10 C. C. de lessive brute précipités par le sulfate de zinc et traités par l'iode = 2,44 C. C. solution décime d'iode.

6° 10 C. C. de lessive brute presque neutralisés avec l'acide acétique, puis titrés avec le chromate de potassium et la solution décime d'argent, employèrent 11,4 C. C. de cette dernière.

7° 10 C. C. de lessive brute, saturés avec l'acide chlorhydrique, furent additionnés de 13 C. C. de solution normale de chlorure de baryum. Le tout fut précipité par le carbonate d'ammonium, filtré et lavé. Le carbonate de baryum correspondait à 12,6 C. C. d'acide chlorhydrique normal.

Avec ces données, obtenues toutes par les méthodes volumétriques, excepté le dosage de la somme des éléments qui sert de contrôle pour l'analyse, nous pouvons calculer la composition de la lessive de soude ¹ :

D'après 5. 2 équiv. d'hyposulfite de sodium anhydre pèsent 158. Donc 1 C. C. de solution décime d'iode — 0,0158 gr. d'hyposulfite. Les 2,44 C. C. trouvés en 5 correspondent donc à 0,0386 gr. d'hyposulfite de sodium.

D'après 4. Retranchons les 2,44 C. C. trouvés en 5 des 6,82 obtenus en 4 et la différence 4,38 C. C. correspond au sulfure de sodium. Le poids équivalent du sulfure $\text{Na}_2\text{S} = 39$, donc 1 C. C. de solution décime d'iode = 0,0039 gr. de sulfure de sodium; $4,38 \times 0,0039 = 0,0171$ gr. de sulfure.

D'après 3. Les 4,38 C. C. de solution décime d'iode de 4 en représentent 0,438 de solution normale. En les retranchant des 56,2 C. C. d'acide normal de 3, la différence 55,76 C. C. d'acide chlorhydrique normal mesure le carbonate de sodium. En multipliant par 0,053, on trouve 2,9553 gr. de carbonate de sodium.

D'après 6. 11,4 C. C. de solution décime d'argent = $11,4 \times 0,00585 = 0,0667$ gr. de sel marin.

D'après 7. 13 C. C. moins 12,6 = 0,4 C. C. de chlorure de baryum

¹ Les dosages suivants sont reproduits sans changement.

normal représentant le sulfate de sodium anhydre; $0,4 \times 0,071 = 0,0284$ gr. de sulfate de sodium.

Ainsi nous trouvons :

| | |
|---------------------------|------------|
| Carbonate de sodium | 2,9533 gr. |
| Sel marin | 0,0667 — |
| Sulfate de sodium..... | 0,0284 — |
| Hyposulfite de sodium.... | 0,0386 — |
| Sulfure de sodium..... | 0,0171 — |
| | <hr/> |
| | 3,4061 gr. |

L'évaporation donne 3,11 gr. de résidu.

1 litre contient 100 fois les quantités précédentes. En calculant sur 100 parties de la masse saline desséchée, on aura :

| | |
|---------------------------|------------------|
| Carbonate de sodium | 94,972 pour 100 |
| Sel marin | 2,145 — |
| Sulfate de sodium | 0,913 — |
| Hyposulfite de sodium.... | 1,241 — |
| Sulfure de sodium..... | 0,550 — |
| Perte..... | 0,499 — |
| | <hr/> |
| | 100,020 pour 100 |

Une soude brute de la même fabrique (octobre 1885) contenait pour 100 parties de substance sèche :

| | |
|--|----------------|
| Carbonate de sodium | 96,30 pour 100 |
| Chlorure de sodium..... | 1,29 — |
| Sulfate de sodium | 0,83 — |
| Sulfate de sodium correspondant au sulfure et à l'hyposulfite de sodium..... | 2,06 — |

Ordinairement, on ne dose dans la soude brute que les éléments mentionnés précédemment. Parmi les autres éléments, on a quelquefois à doser le ferrocyanure de sodium, ainsi que la silice, l'alumine et le peroxyde de fer, ces trois derniers ensemble.

*Lunge*¹ propose pour le dosage du ferrocyanure de sodium une méthode qui repose sur le principe suivant : En ajoutant peu à peu une solution concentrée de chlorure de chaux, on transforme le ferrocyanure de sodium en ferricyanure et ensuite on précipite ce dernier sous forme de ferricyanure de cuivre. On s'assure de la transformation en ferricyanure de sodium à l'aide d'une solution de perchlorure de fer et de la précipitation complète de la combinaison de cuivre au moyen d'une solution de sulfate de protoxyde de fer. Pour effectuer le dosage, on acidifie environ 20 C. C. de lessive brute avec de l'acide chlorhydrique et, en agitant continuellement, on ajoute goutte à goutte une solution concentrée de chlorure de

¹ *Taschenbuch für Soda-Pottasche-und Ammoniakfabrikation*. Berlin, 1883.

chaux. Pour reconnaître s'il y a encore du ferrocyanure de sodium non décomposé, on dépose sur une plaque de porcelaine une goutte du liquide que l'on touche avec une solution de perchlorure de fer, et l'on ajoute le chlorure de chaux jusqu'à ce que la coloration produite ne soit plus bleue, mais brune. Il faut éviter un excès de chlorure de chaux. Maintenant on ajoute à la solution oxydée de la solution normale décime de sulfate de cuivre, avec 3,159 gr. de cuivre par litre, tant qu'il se sépare du ferricyanure de cuivre jaune, et, à l'aide d'une solution très étendue de sulfate de protoxyde de fer, on s'assure de la présence de ferricyanure de sodium non décomposé. Si enfin il se produit une coloration rougeâtre au contact des deux liquides, la décomposition est achevée. *Lunge* fait remarquer qu'on emploie un peu moins de solution de cuivre que ce qui correspond à la réaction et il admet comme valeur chimique de chaque centimètre cube de solution de cuivre employé 0,0123 gr. Na^4FeCy^6 . Il est par suite convenable de fixer le titre de la solution de cuivre avec du ferrocyanure de sodium pur.

Pour doser la silice, l'alumine et l'oxyde de fer, *Parnell*¹ sursature environ 100 C. C. de la lessive brute avec de l'acide chlorhydrique, il fait bouillir, ajoute un grand excès de chlorure d'ammonium et sursature par l'ammoniaque. On fait bouillir le liquide jusqu'à ce qu'il ne sente plus l'ammoniaque, on filtre le précipité, on le lave complètement à l'eau bouillante et on le calcine. Le résidu se compose de : Al^2O^3 , Fe^2O^3 , SiO^2 .

Eaux mères des fabriques de soude.

Quand on a fait bouillir la première lessive de soude, il se dépose du carbonate de sodium à une molécule d'eau, que l'on enlève de la chaudière. On charge avec une nouvelle lessive et on continue ainsi pendant plusieurs mois. Il en résulte que la soude caustique et le sulfure de sodium s'accumulent dans les eaux mères et qu'il reste fort peu de carbonate de sodium en dissolution, à cause de la grande affinité de la soude caustique pour l'eau. Ces eaux mères ont une couleur rouge brun foncé et renferment surtout de la soude caustique, un polysulfure de sodium qui produit la coloration et une combinaison de sulfure de fer et de sulfure de sodium; en outre, il y a encore du sulfate de sodium et du sel marin. On emploie ces eaux à préparer une soude caustique impure, qu'on appelle soude caustique, en les faisant bouillir avec une quantité convenable d'azotate de sodium, puis en faisant fondre la masse, ce qui change le sulfure de sodium en sulfate. Après ces opérations, la couleur foncée est en grande partie détruite et le sel brut n'est plus que légèrement coloré en jaune par

¹ *Chemische Industrie*, III, 242.

l'oxyde de fer. Il dépend du fabricant de se débarrasser du fer : il peut le séparer préalablement en étendant avec de l'eau et ajoutant du bicarbonate de sodium ou en saturant par l'acide carbonique du gaz de la combustion du coke, dans lequel cas on ne prépare pas de soude caustique, ou bien il peut l'éliminer ultérieurement par dissolution et évaporation.

Voici l'analyse d'une pareille eau mère provenant d'un traitement de deux mois.

La densité était 1,468.

On prit 10 C. C. d'eau mère pour en faire 500 C. C. en étendant d'eau et on opéra chaque fois sur 50 C. C.

1° 50 C. C. (= 1 C. C. d'eau mère naturelle) étendus avec de l'eau bouillie, saturés avec de l'acide acétique et traités par la solution décime d'iode, en employèrent 1,89 C. C. En en retranchant 0,914 C. C. (trouvé en 3) pour l'hyposulfite de sodium, il reste 0,976 C. C. de solution décime d'iode = 0,0038064 gr. de sulfure de sodium dans 1 C. C. ou 3,8064 gr. dans un litre.

2° 50 C. C. traités par l'acide chlorhydrique normal en ont exigé 13,8 C. C. Il faut en retrancher 0,0976 C. C., parce que le sulfure de sodium agit comme un alcali, et parce qu'on a trouvé pour lui 0,976 C. C. de solution décime d'iode, qui font 0,0976 C. C. de solution normale. Il reste donc 13,702 C. C. d'acide chlorhydrique normal pour mesure de la soude caustique. Calculant à l'état d'hydrate $\text{NaOH} = 40^1$ ces 13,702 C. C., on trouve 0,54808 gr. ou 548,08 gr. d'hydrate de sodium par litre.

3° On précipite 50 C. C. avec le sulfate de zinc, on filtre, on traite le liquide filtré par la solution décime d'iode; on trouve 0,914 C. C. pour l'hyposulfite. L'hyposulfite de sodium anhydre pèse 79, et comme 2 équiv. de ce sel = 1 équiv. d'iode, 1 C. C. de solution décime d'iode correspond à 0,0158 gr. d'hyposulfite anhydre; par conséquent, $0,914 \times 0,0158 = 0,0144412$ gr. d'hyposulfite de sodium, soit 14,44412 gr. dans un litre.

4° 10 C. C. de la lessive même furent fondus avec du nitrate de sodium, dissous dans l'eau, et on neutralisa avec de l'acide chlorhydrique une partie de la soude caustique, ce qui précipita tout le peroxyde de fer. On sépara cet oxyde par filtration, on le fit redissoudre dans de l'acide chlorhydrique et après réduction par le zinc on titra avec le caméléon. On employa 1,6 C. C. de caméléon dont 40 C. C. correspondaient à 1 gramme de sel double de fer. Il en résulte que 1,6 C. C. = $\frac{1,6}{40} = 0,04$ gr. de sel de fer = 0,0057 gr. de fer métallique = 0,00896 gr. de sulfure de fer dans 10 C. C. de lessive brute, soit 0,896 gr. dans un litre.

5° La lessive fortement étendue d'eau se troubla à peine avec le chlorure de baryum, il n'y avait donc que des traces de carbonate et de sulfate de

sodium, que l'on pourrait du reste mesurer, ainsi que le chlorure de sodium, par les moyens connus.

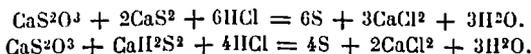
Régénération du soufre des charrées de soude.

Les charrées ou marcs de soude retiennent environ 80 pour 100 du soufre employé à la fabrication, et ce soufre s'y trouve surtout à l'état de sulfure de calcium basique (oxytétrasulfure de calcium, $\frac{1}{2}\text{CaO}$, $\text{CaS}^4 + 18\text{H}^2\text{O}$). Dans 25 C. C. d'une lessive sulfurée, *Stahlschmidt*¹ a dosé les éléments suivants :

| | |
|--|-----------|
| $\frac{1}{2}\text{CaOCaS}^4$, 18 H^2O | 1,106 gr. |
| CaS^3 | 0,309 — |
| CaSO^1 | 0,0333 — |
| CaSO^3 | 0,275 — |
| CaH^2S^2 | 0,0704 — |
| $\text{Ca}^2\text{S}^2\text{O}^3$ | 0,8453 — |
| NaHS | 0,3869 — |
| $\text{S}^{(2)}$ | 0,1213 — |

Ces résidus s'accumulent en quantités considérables, puisque pour chaque tonne de soude fabriquée on a environ une tonne et demie de charrée sèche. Elles vicient l'air atmosphérique en laissant dégager de l'acide sulfhydrique et les eaux de pluie en les lessivant se chargent de sulfures solubles qui vont empoisonner les fontaines, les ruisseaux, les rivières. En outre, elles encombrent des surfaces de terrains considérables, et cela sans aucun profit. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'on ait souvent cherché à s'en débarrasser, et surtout à en extraire le soufre qui s'y trouve. Les nombreux essais tentés dans ce but ont pleinement réussi².

Abandonnées à l'air, les charrées s'oxydent lentement avec dégagement de chaleur, et il se forme de l'hyposulfite de calcium et du sulfure de calcium soluble. A cause du grand excès de chaux, on ne peut pas faire agir directement les acides sur la masse, mais il faut la laver et précipiter le soufre dans la lessive. La quantité de soufre qui peut en être séparée par l'acide chlorhydrique intéresse seule le fabricant :



Lorsque l'oxydation de la lessive n'est pas terminée, l'acide chlorhydrique dégage de l'hydrogène sulfuré et on dit que la lessive est incomplètement oxydée; mais, lorsque l'oxydation a été poussée trop loin, il se

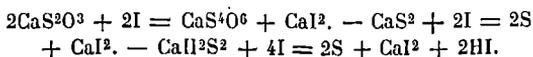
¹ *Dingler's polyt. Journ.*, CCV, 229.

² Extractible par agitation avec du sulfure de carbone.

³ Voy. R. Wagner et L. Gautier, *Nouveau Traité de chimie industrielle*, t. I, p. 411.

dégage de l'acide sulfureux avec de l'acide chlorhydrique. La lessive contient alors plus de CaS^2O^3 que ce qui correspond à la formule $2\text{Ca}^2\text{S}^2\text{O}^3 + (2\text{CaS}^2 + \text{H}^2\text{CaS}^2)$; elle est alors suroxydée ¹.

Quand on titre la lessive avec la solution normale d'iode, il se produit les décompositions suivantes :



1 C. C. de solution d'iode, si sa teneur en iode est égale à 0,012654 gr., correspond par suite à :

| | | | | | |
|----------|-------|------|-------|----|----------------------------|
| 0,006396 | gr. S | sous | forme | de | CaS^2O^3 , |
| 0,003198 | — S | — | — | — | CaS^2 , |
| 0,001599 | — S | — | — | — | CaH^2S^2 . |

Pour doser CaS^2O^3 , c'est-à-dire le soufre correspondant à cette combinaison, on mélange un volume mesuré de la lessive avec de l'acétate de sodium et un excès de sulfate de zinc, on étend le liquide à un volume déterminé et on emploie une partie aliquote du liquide filtré pour le titrage avec la solution d'iode. Si dans un second échantillon de la lessive on détermine par titrage avec la solution d'iode la somme des trois combinaisons désignées plus haut et si l'on en retranche la quantité d'iode correspondant au CaS^2O^3 , on obtient l'iode qui correspond à la somme des CaH^2S^2 et CaS^2 . Si maintenant on dose par titrage avec la solution de potasse l'acide iodhydrique résultant de la décomposition et si l'on calcule CaH^2S^2 , la différence donne la teneur en CaS^2 . Pour effectuer ce dosage, on décolore la lessive sulfurifère. (deuxième échantillon) titrée par l'iode avec quelques gouttes d'hyposulfite de sodium, on ajoute de l'orange de méthyle et on titre avec la solution normale décime de potasse jusqu'à apparition de la réaction finale :



1 C. C. de solution décime de potasse correspond à 0,012654 gr. I = 0,003198 gr. S sous forme de CaH^2S^2 . 1 C. C. de solution de potasse correspond par conséquent à 2 C. C. de la solution décime d'iode qui a été employée pour la décomposition de CaH^2S^2 .

Pour l'examen des lessives, *Jurisch* (*loc. cit.*) pose les règles suivantes : Pour trouver le soufre séparable par l'acide chlorhydrique, on multiplie par 5 les centimètres cubes de solution d'iode employés pour la décomposition de CaS^2O^3 . Si le produit obtenu est plus grand que le nombre des

¹ K. Jurisch, *Chemische Industrie*, III, 159.

centimètres cubes de solution d'iode qui correspondent à la somme de CaS^2O^3 , CaH^2S^2 et CaS^2 , la lessive est suroxydée. Si le produit est plus petit que les centimètres cubes de solution d'iode nécessaires pour l'oxydation des trois combinaisons nommées, la lessive est insuffisamment oxydée.

Hyposulfite de sodium extrait des charrées de soude.

Cette analyse se rattache immédiatement à la précédente. On pousse aussi loin que possible l'oxydation lente des charrées, parce qu'ici on n'a plus besoin d'acide sulfhydrique; il se forme de l'hyposulfite de calcium. On précipite les essais avec l'acétate de zinc, on filtre et on titre l'acide hyposulfureux avec la liqueur d'iode. Plus il faudra d'iode, plus on aura de produit. On laisse l'oxydation marcher, tant que l'on trouve des quantités croissantes d'iode dans les essais successifs sur des quantités égales de matière. A la fin, on précipite la lessive bouillante avec du carbonate de sodium, on filtre et on évapore à cristallisation.

Eaux des usines à gaz.

Ces eaux sont des liquides peu colorés, ayant une odeur ammoniacale désagréable. Elles renferment surtout de l'ammoniaque, qui leur donne leur valeur, et un peu de sulfure, de chlorure et d'hyposulfite d'ammonium, du cyanure et du sulfo cyanure d'ammonium.

L'ammoniaque n'est pas à l'état libre, et même celle qui est volatiles s'y trouve en majeure partie sous forme de carbonate.

Pour doser l'ammoniaque totale, on peut procéder par distillation ou employer la méthode par l'argent. Pour la distillation, on peut se servir de l'appareil représenté par la figure 129. Un exemple fera comprendre la marche de l'opération.

On mélangea 75 C. C. d'une eau d'usine à gaz, fortement jaunâtre, avec un peu de lait de chaux et on distilla. L'extrémité du tube refroidi était réunie au moyen d'un tube en caoutchouc avec un tube recourbé qui conduisait le liquide distillé au fond d'un ballon contenant un peu d'eau distillée. Le liquide distillé fractionné fut additionné de tournesol et titré au rouge avec l'acide oxalique normal.

Voici ce qu'on employa d'acide :

| | | | | | |
|-----------------|------------|--------------|---------|------|--------------------------------|
| 1 ^{er} | produit de | 0 à 26 | C. C. = | 26 | C. C. d'acide oxalique normal. |
| 2 ^e | — | 26 à 27,5 | — = | 1,5 | — |
| 3 ^e | — | 27,5 à 27,6 | — = | 0,1 | — |
| 4 ^e | — | 27,6 à 27,61 | — = | 0,01 | — |

Le cinquième produit fut coloré en rouge par la première goutte d'acide oxalique, par conséquent toute l'ammoniaque était bien chassée. Comme

on avait coloré les liquides avec de la teinture bleue de tournesol, on dut réunir tous les liquides, qui avaient reçu 27,61 C. C. d'acide oxalique normal, et reproduire la couleur bleue. Il fallut pour cela 0,2 C. C. de potasse normale. Donc l'acide oxalique qui mesure l'ammoniaque est égal à 27,41 C. C., qui représentent $27,41 \times 0,017 = 0,46507$ gr. d'ammoniaque dans 75 C. C. d'eau, par conséquent 6,21 gr. par litre.

Comme ces eaux se vendent au volume, il est inutile d'en prendre la densité.

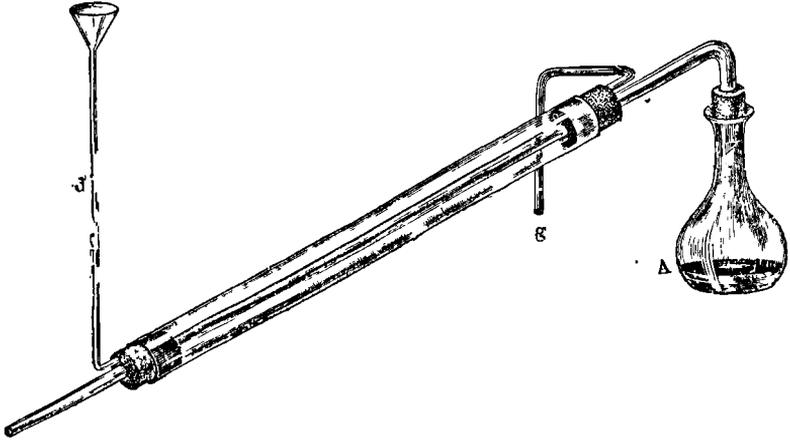


Fig. 129.

Voici comment on procède d'après la méthode par l'argent.

On distille 100 C. C. d'eau du gaz avec un lait de chaux et on recueille le produit de la distillation dans de l'acide chlorhydrique, dont il doit rester un excès après la distillation ; on évapore au bain-marie à une température aussi basse que possible et on chauffe jusqu'à 105°. On dissout dans l'eau distillée, on filtre dans un flacon de 100 à 200 C. C., on remplit jusqu'au trait de jauge, on mélange par agitation et avec la pipette on prend un volume quelconque, dans lequel on dose le chlore avec le chromate de potassium et l'argent ou d'après la méthode de *Volhard*. Comme la chaux retient le soufre, le cyanogène, le sulfocyanogène et l'acide carbonique, on peut aussi peser simplement le chlorure d'ammonium sec.

Le dosage des différents éléments, qui offre surtout un intérêt scientifique, peut être effectué de la manière suivante :

1° *Acide hyposulfureux*. On agite une quantité mesurée avec du blanc de plomb, afin de combiner l'acide sulfhydrique, on filtre et on mesure avec la solution décime d'iode et l'amidon.

2° *Sulfure d'ammonium*. On acidifie une autre quantité avec de l'acide acétique, on mélange avec de l'amidon et on titre avec une solution d'iode décime. Le résultat de 1 retranché de celui de 2 donne le sulfure d'ammo-

nium. On peut aussi séparer le sulfure d'ammonium de l'hyposulfite au moyen de l'acétate de zinc, comme il a été dit précédemment (voy. Soude).

3° *Acide carbonique*. On mélange avec de l'ammoniaque, à cause de la présence du bicarbonate, on ajoute du chlorure de baryum ou de strontium, on laisse reposer jusqu'à dépôt complet du précipité, on filtre et on dose le carbonate de baryum ou de strontium avec l'acide chlorhydrique normal et la solution de potasse.

4° *Acide sulfurique*. On sursature par l'acide chlorhydrique et on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum; il se forme un précipité de sulfate de baryum, dont on détermine le poids.

5° *Acide chlorhydrique*. Dans une capsule en platine on évapore une quantité mesurée avec du carbonate de sodium pur et du salpêtre et en calcinant le résidu sec on détruit les corps organiques. On reprend le reste par l'eau, on filtre et après avoir saturé à peu près le carbonate alcalin on titre avec la solution décime d'argent. Dans certaines eaux du gaz la majeure partie de l'ammoniaque est sous forme de chlorure.

Le sulfure d'ammonium peut aussi être dosé par précipitation à l'aide d'une solution alcaline de zinc décime, jusqu'à ce que le papier de nitroprussiate de sodium ne soit plus coloré en rouge fleurs de pêcher.

On peut doser l'hyposulfite d'ammonium en précipitant le sulfure d'ammonium par le sulfate de zinc, filtrant et déterminant dans le liquide filtré l'acide hyposulfureux avec la solution d'iode et l'amidon. Le titre de la solution d'iode peut être pris avec de l'hyposulfite de sodium pur et la solution d'amidon.

Pierre à chaux.

Dans la pratique, on se préoccupe surtout de l'argile et des éléments qui donnent de l'hydraulicité après la cuisson. La méthode la plus simple pour trouver la somme des éléments étrangers consiste à doser l'acide carbonique en poids, avec un des appareils que nous décrirons plus loin. 21,945 d'acide carbonique correspondent à 49,88 de carbonate de calcium et le reste est la somme des matières étrangères. Si l'on pèse 2,2729 gr. de substance, les centigrammes d'acide carbonique donneront la proportion pour 100 de carbonate de calcium, parce que 2,2729 gr. de carbonate de calcium renferment 1 gr. d'acide carbonique.

On ne peut pas à l'aide de l'analyse seule déterminer si une pierre calcaire donnera une chaux hydraulique, il faut pour cela la calciner et préparer du mortier avec le produit obtenu. Si l'on veut rechercher la présence de l'acide phosphorique, on en dissout une grande quantité (15 à 20 gr.) dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu de perchlorure de fer et on précipite par l'ammoniaque. L'acide phosphorique se trouve dans le

précipité, dans lequel on peut le doser à l'aide de la méthode par le molybdène.

Si la pierre est de nature dolomitique ou contient du fer spathique, la méthode précédente est insuffisante; il faut dans ce cas procéder par la voie analytique ordinaire.

Dolomie.

Analyse en poids : on chasse l'acide carbonique en chauffant avec de l'acide chlorhydrique; dans la liqueur filtrée on précipite le peroxyde de fer et l'alumine avec l'ammoniaque, puis la chaux avec l'oxalate d'ammonium et enfin la magnésie avec le phosphate de sodium et d'ammonium.

Nous décrirons plus loin les appareils pour doser l'acide carbonique.

Baryte, strontiane, chaux.

On les sépare toutes trois d'avec les sels solubles, sous forme de carbonates, en les chauffant pendant longtemps avec du carbonate d'ammonium et de l'ammoniaque.

On pourra séparer la baryte de l'une des deux autres terres ou des deux à la fois, en précipitant la dissolution ammoniacale ou légèrement acétique et très étendue par le chromate neutre de potassium; on pèsera le chromate de baryum (BaCrO_4) ou bien on le dosera avec le caméléon et le sel double de fer. Dans la liqueur filtrée on précipitera la strontiane (ou la chaux) par le carbonate d'ammonium, et l'on pourra peser le carbonate calciné légèrement ou bien le doser alcalimétriquement.

Si les trois terres alcalines sont ensemble, on fait bouillir leur dissolution avec un mélange de 1 partie de sulfate et 2 parties de carbonate de potassium, qui précipite tout le baryum à l'état de sulfate et le strontium et le calcium à l'état de carbonates. On lave le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, qui laisse le sulfate de baryum (qu'on pèsera), et les carbonates de strontium et de calcium restent en dissolution sous forme de chlorures. Dans tous les cas, le dosage séparé de la baryte n'offre aucune difficulté et il ne reste plus qu'à séparer les deux autres corps.

D'après l'ancienne méthode de *Stromeyer*, on traitait les azotates par un mélange d'alcool et d'éther qui dissolvait l'azotate de calcium et laissait celui de strontium. Cette séparation n'est pas commode et de plus elle est incomplète.

On peut précipiter les deux substances avec l'oxalate d'ammonium dans une dissolution chaude neutre ou un peu ammoniacale. L'oxalate de strontium n'est pas tout à fait aussi insoluble que celui de calcium, mais avec un excès d'oxalate de potassium il est presque complètement inso-

luble dans l'eau. En outre, l'oxalate de strontium en présence d'un excès d'oxalate de potassium est complètement décomposé par le carbonate de potassium et transformé en carbonate de strontium, tandis que la même transformation ne s'opère pour l'oxalate de calcium qu'en l'absence de l'oxalate de potassium, et encore est-elle incomplète. Tout revient donc à trouver dans quelle proportion il faut mélanger le carbonate et l'oxalate de potassium pour que le composé calcaire ne soit pas du tout attaqué, tandis que celui de strontium soit complètement décomposé. La condition est remplie avec équivalents égaux de carbonate et d'oxalate neutre de potassium ou mieux avec le mélange de 4 équivalents d'oxalate pour 5 de carbonate de potassium. Voici comment on prépare le réactif : On dissout dans de l'eau chaude parties égales d'acide oxalique cristallisé et de carbonate de potassium, ce qui donne l'oxalate presque neutre; on chasse l'acide carbonique par l'ébullition. On ajoute alors 1 fois 1/2 autant de carbonate de potassium qu'on en avait pris dans la première opération. C'est sur ces faits que *Fleischer*¹ a fondé son procédé de séparation et de dosage du calcium et du strontium. On traite la dissolution neutre des deux terres avec un excès notable de la liqueur préparée plus haut; on fait bouillir, ce qui précipite le strontium à l'état de carbonate, le calcium sous forme d'oxalate. On lave le précipité, on dissout le carbonate de strontium dans l'acide acétique étendu, et on sépare par filtration de l'oxalate de calcium qui ne se dissout pas. On peut doser le dernier avec le caméléon; ou, s'il est en quantité un peu notable, on le transformera par calcination en carbonate ou en oxyde de calcium (CaO) que l'on pèse. On pourra précipiter le strontium de sa solution acétique avec l'acide sulfurique et l'alcool, ce qui paraît plus simple que de précipiter avec l'oxalate d'ammonium, et doser volumétriquement.

**Eaux salées naturelles, eaux salées des bâtiments de graduation,
eaux mères des salines.**

L'analyse des eaux salées naturelles est presque la même que celle des eaux minérales salines. On détermine la densité, puis la somme des parties dissoutes, en évaporant après addition d'un poids connu de carbonate de sodium anhydre, on redissout dans l'eau, ce qui laisse les carbonates de calcium, de magnésium, le peroxyde de fer, etc., que l'on sépare par les méthodes ordinaires.

Dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum en acidulant avec de l'acide chlorhydrique. Le chlore qui est en forte proportion ne sera pas précipité avec l'argent, ou bien on opérera sur une petite quantité d'eau. Tous les éléments *rare*s, tels que potasse,

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, trad. par L. Gautier, p. 215.

brome, iode, ne se peuvent pas doser dans l'eau salée elle-même, mais seulement dans l'eau concentrée des bâtiments de graduation ou dans les eaux mères.

Avec les eaux concentrées on opère de la même façon, seulement sur des quantités moindres. Il y a du reste des sources naturelles qui sont saturées et sont plus chargées que les eaux des bâtiments de graduation.

Les eaux mères concentrées renferment en grande quantité les impuretés de l'eau salée, plus une très forte proportion de sel marin. Dans leur essai on a toujours en vue un but pratique, tel que la préparation des bromures, ou des sels de lithium ou de magnésium.

Pour doser le brome, on distille un certain poids d'eau mère avec de l'acide chlorhydrique et du manganèse, et on recueille le brome qui passe en vapeurs dans un excès d'ammoniaque, ce qui forme du bromure d'ammonium. On évapore à siccité, et on précipite avec la liqueur décime d'argent. On lave le précipité et on le pèse après avoir brûlé le filtre. On calcule le brome avec ce poids et le poids connu de l'argent qu'il renferme, d'après les méthodes décrites précédemment.

Sel marin.

1^o *Teneur en eau.* Le sel réduit en poudre fine est pesé rapidement dans une capsule en platine, et chauffé légèrement (mais non au rouge), le creuset étant couvert, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de décrépitation. La perte de poids représente l'eau.

2^o *Acide sulfurique.* On en dissout une quantité plus grande, on filtre si c'est nécessaire, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum. Avec le précipité lavé et calciné on calcule le sulfate de calcium. $BaSO_4 \times 0,5833 = CaSO_4$.

3^o *Chaux.* La solution est précipitée par l'oxalate d'ammonium et le précipité lavé et titré avec l'acide sulfurique et la solution empirique de caméléon.

4^o *Magnésie.* Le liquide filtré de 3 est précipité par le phosphate de sodium et d'ammonium; le précipité, lavé et calciné, multiplié par 0,3602, donne la magnésie (MgO).

Incrustations des poêles à évaporation.

Ces dépôts sont des mélanges de sel marin, de sulfate de calcium, de sodium et de magnésium, de carbonate de calcium et de magnésium.

De toutes ces substances le sulfate de sodium et celui de magnésium ont seuls de l'importance. On peut les doser tous deux en mesurant la quantité totale d'acide sulfurique et la magnésie dans la partie soluble, en tenant compte toutefois du sulfate de calcium qui se dissout.

On pèse environ 5 gr. de dépôt réduit en poudre fine, on chauffe légèrement dans un creuset en platine et on obtient ainsi par la perte de poids la proportion d'eau.

On prend une nouvelle quantité de matière égale à la première, on la dissout à chaud dans l'eau distillée, on sépare par filtration les carbonates de calcium et de magnésium insolubles, que l'on isolera par la méthode connue, et dans le liquide filtré on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium. On pèse l'oxalate de calcium après l'avoir changé par calcination en carbonate ou en chaux ou bien on le dose avec le caméléon.

Dans la liqueur séparée de l'oxalate de calcium par filtration, on précipite le magnésium avec le phosphate de sodium et d'ammonium et on titre le précipité d'après *Stolba* (voy. Alcalimétrie) ou bien on le transforme en pyrophosphate de magnésium (avec 36,02 p. 100 MgO).

Enfin, dans la dernière liqueur filtrée, fortement additionnée d'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum. On a ainsi l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum. On voit alors, après avoir retranché de la quantité totale d'acide sulfurique la petite quantité correspondant au calcium, si ce qu'il en reste est juste ce qu'il faut pour la magnésie trouvée ou s'il en reste qui représenterait du sulfate de sodium dans le mélange.

C'est ainsi qu'on opère pour un essai simplement technique.

Pour une analyse complète on procède de la manière suivante :

On dose l'eau en calcinant dans un creuset en platine.

On réduit en poudre fine un autre poids de matière, on dissout dans l'eau bouillante, qui laisse les carbonates de calcium et de magnésium. Ceux-ci sont dissous dans l'acide chlorhydrique, puis on sursature avec l'ammoniaque (peroxyde de fer?), on précipite avec l'oxalate d'ammonium et dans la liqueur filtrée on précipite le magnésium avec le phosphate de sodium et d'ammonium.

Dans la dissolution filtrée additionnée de sel ammoniac on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium, et dans la liqueur filtrée on précipite le magnésium avec le phosphate de sodium et d'ammonium.

On prend un nouveau poids de dépôt, on le dissout dans l'eau chaude et on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Enfin, on en fait bouillir un peu avec du carbonate de sodium, on filtre et on dose le chlore avec la solution décime d'argent. On calcule la soude d'après la perte.

Incrustations des chaudières.

Ce sont les matières solides qui se déposent sur les parois des chaudières dans lesquelles on vaporise de l'eau. Elles ne renferment aucun élément

utile et on ne les analyse que pour connaître les éléments nuisibles, lorsqu'on veut s'en préserver. Parmi ces derniers, c'est le sulfate de calcium qui est le plus dangereux, parce que c'est lui qui produit l'agglomération des matières déposées en masses pierreuses.

Pour doser le sulfate de calcium, on fait bouillir une quantité pesée de la substance réduite en poudre fine avec un volume mesuré de solution normale de carbonate de potassium ou de sodium. On reconnaît que le carbonate alcalin est en quantité suffisante lorsque le liquide bleuit le papier rouge de tournesol. Dans le liquide filtré on dose le reste du carbonate de potassium avec l'acide chlorhydrique normal et on calcule la différence en sulfate de calcium. 1 C. C. de potasse normale = 0,06786 gr. CaSO_4 . Un sulfate décomposable par le carbonate de potassium autre que celui de calcium ne peut pas être présent, puisqu'on n'a pas encore rencontré le sulfate de strontium sous cette forme. Le moyen le plus sûr pour doser le carbonate de calcium consiste à déterminer l'acide carbonique dans un des appareils qui seront décrits plus loin.

Salpêtre de potasse.

On ne connaît encore aucune méthode satisfaisante et facile pour le dosage de l'acide azotique; le procédé de mensuration par les sels de protoxyde de fer ne donne pas des résultats toujours identiques, ainsi que cela résulte de nos propres expériences et de celles d'*Abel* et de *Bloxam*¹. Il importe surtout, dans la détermination de la valeur du salpêtre demi-raffiné, de doser les impuretés, telles que chlore, acide sulfurique, chaux.

Si le sel à essayer est complètement soluble dans l'eau, on détermine d'abord la perte de poids par fusion dans un creuset en platine. On pèse 5 ou 10 gr., que l'on fond dans une capsule en platine ou dans un creuset en platine ou en argent; il ne doit pas y avoir de combustion de matières organiques, ni de décrépitation de sel marin.

On dissout la masse fondue dans l'eau bouillante et on essaye sa réaction au tournesol. Elle doit être neutre. On élève à 500 C. C. et on prend pour chaque essai 50 ou 100 C. C., qui représentent 1 ou 2 grammes de sel.

Dans une portion on dose le chlore avec la solution décime d'argent, d'après une des méthodes décrites précédemment. On le calcule en chlorure de sodium. S'il y a de l'acide sulfurique, on le dose par la méthode pondérale.

On précipite la chaux par l'oxalate d'ammonium ou de potassium et on titre avec le caméléon.

¹ *Quarterly Journ. of the chemical Society*, vol. IX.

Si l'hydrogène sulfuré et le carbonate de sodium ne donnent pas de précipité et si l'on a dosé le chlore et l'acide sulfurique, on peut admettre qu'il n'y a que des azotates alcalins. Il n'est toutefois pas indifférent de savoir si l'on a de l'azotate de potassium ou de l'azotate de sodium, et, comme le dosage de l'acide azotique ne suffit pas pour cela, il faut doser la potasse.

Un procédé de dosage de l'acide azotique suffisant pour les besoins industriels, quand la base est alcaline, repose sur la transformation de l'azotate en carbonate que l'on titre alcalimétriquement. La combinaison doit être neutre, et, si elle renfermait des carbonates alcalins, il faudrait d'abord les saturer exactement avec de l'acide chlorhydrique. Le sel desséché et déshydraté par la chaleur est pesé (1 ou 2 grammes) et broyé intimement avec un poids égal de fécule, puis mélangé avec 6 fois son poids de chlorure de sodium ou de potassium décrépité et en poudre bien fine. On chauffe le tout dans un creuset de platine jusqu'à décomposition complète et disparition de toute flamme. Le résidu doit être noir pour qu'on soit certain que tout l'acide azotique est décomposé. On dissout dans l'eau, on filtre, on lave bien le filtre et on titre le liquide avec le tournesol et l'acide chlorhydrique normal. Le résultat est souvent un peu trop faible, parce que pendant la réaction il peut se volatiliser des traces de carbonate alcalin.

1 gr. de salpêtre de potasse, 1 gr. de fécule et 5 gr. de chlorure de potassium ont donné un produit de calcination qui exigea 9,5 C. C. d'acide chlorhydrique pour sa neutralisation; cela correspond à 0,9605 gr. de salpêtre, au lieu de 1 gr.

Un autre essai de 1 gr., avec 1,5 gr. de fécule et 6 gr. de chlorure de potassium, donna 9,6 C. C. d'acide, soit 0,9707 gr. de salpêtre.

Salpêtre raffiné.

Le salpêtre destiné à la fabrication de la poudre est livré dans un état de pureté très grande par les fabriques de produits chimiques. Le procédé d'analyse le plus exact est le suivant, qui a été indiqué par *R. Frésenius*¹:

1° *Dosage de l'eau*. On pulvérise une quantité pesée et on la chauffe fortement dans une capsule en platine, placée dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se condense plus rien sur une plaque de verre. La perte de poids représente l'humidité. On peut chauffer presque jusqu'à fusion.

2° *Éléments insolubles*. On dissout dans l'eau bouillante 100 gr. de salpêtre. On rassemble le résidu insoluble sur un filtre desséché à 100° et on le lave; on dessèche à 100° et on pèse.

¹ *Traité d'analyse chimique quantitative*, 5^e édit. française, p. 821.

3° *Chlore*. La solution filtrée de 100 gr. de salpêtre est acidifiée avec un peu d'acide azotique, mélangée avec de l'azotate d'argent et abandonnée à elle-même dans un lieu sombre. Le précipité de chlorure d'argent est pesé comme à l'ordinaire, ou dissous encore humide dans de l'ammoniaque et pesé sur un verre de montre. Avec d'aussi faibles quantités le dosage volumétrique ne réussit pas.

4° *Chaux*. On dissout à l'ébullition, dans 100 C. C. d'eau, 100 gr. de salpêtre et 1,5 gr. de chlorure de potassium et on verse en agitant dans environ 500 C. C. d'alcool pur (à 95-96 p. 100); on rassemble le précipité cristallin sur un filtre bien lavé et on lave avec le même alcool. On distille ce dernier, on dissout le résidu dans un peu d'eau, on verse encore dans l'alcool et on recommence ainsi plusieurs fois. Le liquide filtré est maintenant une solution alcoolique de tous les sels de calcium, de magnésium et de sodium, en admettant que le salpêtre ne contienne pas de sulfates, comme cela a lieu généralement. On distille l'alcool et avec de l'acide chlorhydrique on transforme les azotates en chlorures, en évaporant plusieurs fois avec cet acide. De la solution du résidu on précipite la chaux par l'oxalate d'ammonium et on la dose comme à l'ordinaire.

5° *Magnésie*. Dans le liquide filtré précédent on précipiterait le magnésium par le phosphate d'ammonium, si ce métal était présent, ce qui arrive rarement.

Salpêtre de soude (salpêtre du Chili).

Le salpêtre de soude qui est expédié en Europe a déjà été raffiné sur le lieu même de son extraction. Le produit naturel est très impur et ne contient souvent que très peu d'azotate de sodium. On ne le rencontre pas dans le commerce. Ce que nous nommons salpêtre du Chili brut est le produit qui a subi au Pérou et au Chili un premier raffinage. L'essai doit ici avoir également pour but la recherche des impuretés. On détermine d'abord l'humidité en chauffant une grande quantité (50 gr.) jusqu'à fusion commençante dans une capsule en porcelaine ou en platine et déterminant la perte de poids. On prend la même quantité de 50 gr. pour l'analyse. Dans une capsule en porcelaine on dissout cette quantité dans l'eau bouillante, on filtre sur un filtre double en recevant le liquide dans un ballon de 250 C. C. et on lave le résidu à l'eau bouillante. Après refroidissement et remplissage du ballon jusqu'au trait, on prend avec une pipette 10 C. C. = 2 gr. du sel et on titre le chlore à l'aide de la solution décime d'argent. On prend avec une autre pipette 100 C. C., on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum et on calcule l'acide sulfurique avec le poids du précipité barytique; en outre, on précipite 100 C. C. par l'oxalate d'ammonium et on titre l'oxalate de calcium avec la solution

empirique de caméléon; dans le liquide filtré on essaye si le phosphate de sodium et d'ammonium précipite du magnésium, et, s'il en est ainsi, on dose le précipité comme il a été indiqué précédemment. L'iode et l'acide iodique ne peuvent se trouver que dans les eaux mères.

Exemple : 50 gr. de salpêtre de soude brut chauffés jusqu'à fusion commençante ont perdu 0,101 gr. = 0,202 p. 100 d'humidité; reste sur deux filtres de même poids = 0,097 gr. = 0,194 p. 100. Le sel fut dissous dans 250 C. C. 10 C. C. de solution = 2 gr. de sel = 14,5 C. C. de solution décime d'argent = 0,094767 gr. de chlorure de sodium = 4,738 p. 100 NaCl. 100 C. C. = 20 gr. de sel ont donné 0,115 gr. de sulfate de baryum = 0,039441 gr. SO^3 = 0,1972 p. 100 SO^3 . 100 C. C. = 20 gr. de sel ont donné une quantité d'oxalate de calcium équivalente à 3,9 C. C. de solution empirique de caméléon = 0,039 gr. Fe; $0,039 \times 0,5 = 0,0195$ CaO = 0,0975 p. 100 CaO. Les 0,0975 p. 100 CaO exigent 0,140 gr. SO^3 et forment avec ce dernier 0,2375 p. 100 CaSO^4 ; en retranchant 0,140 p. 100 de l'acide sulfurique total, qui est égal à 0,1972 p. 100, il reste 0,057 gr. SO^3 combiné au sodium = 0,131 p. 100 de sulfate de sodium; nous obtenons donc :

| | |
|-------------------------|----------|
| Humidité..... | 0,202 |
| Résidu insoluble..... | 0,192 |
| Chlorure de sodium..... | 4,738 |
| Sulfate de calcium..... | 0,2375 |
| — de sodium..... | 0,131 |
| Azotate de sodium..... | 94,4995 |
| | <hr/> |
| | 100,0000 |

Aluns.

Les aluns d'alumine à l'état cristallisé n'ont pas besoin d'être analysés complètement; si s'agit seulement de savoir s'ils renferment du potassium ou de l'ammonium, combien ils contiennent de chaque élément et si leur pureté est altérée par du fer.

On détermine la teneur en ammoniacque d'après les méthodes connues par distillation et titrage alcalimétrique du produit distillé.

Pour doser la potasse, on dissout dans l'eau bouillante une quantité pesée d'alun et on mélange avec de l'ammoniacque jusqu'à réaction alcaline faible. On laisse déposer le précipité, on filtre et on lave complètement à l'eau bouillante. On dissout encore une fois le précipité sur le filtre même avec de l'acide chlorhydrique et on précipite la liqueur filtrée pour la seconde fois avec de l'ammoniacque, on lave, on évapore à siccité les deux liquides, on calcine pour expulser le sulfate d'ammonium et l'acide sulfurique libre. Le résidu est du sulfate de potassium, avec lequel on calcule la potasse, ou que l'on inscrit tel quel, puisque celle-ci se trouve dans l'alun à l'état de sulfate.

Si le liquide est fortement acide, comme la lessive brute, il est nécessaire de doser l'alumine pour savoir quelle quantité de précipitant, sulfate de potassium ou d'ammonium, il faut ajouter. La détermination de l'acide en excès n'a dans ce cas aucune valeur, parce qu'il est éliminé après la cristallisation de l'alun. Le phosphate de sodium et d'ammonium recommandé par *Elenmeyer* et *Löwinstein* (p. 157) pour neutraliser l'acide n'est pas convenable; il faut, sans tenir compte de tout l'excès d'acide, précipiter l'alumine et en déterminer le poids. Voy. page 158 pour le dosage volumétrique de l'alumine.

L'alun cristallisé ne peut pas contenir d'acide libre, mais il n'en est pas de même pour le sulfate d'alumine commercial en pains et les solutions aqueuses. *Fleischer*¹ recommande pour le dosage de l'acide sulfurique libre le procédé suivant :

On ajoute à la solution du sulfate d'alumine du sulfate neutre de potassium, à peu près la moitié de son poids, on fait dissoudre le tout et on réduit par évaporation à 20 ou 30 C. C. ; on laisse refroidir et on ajoute un double volume d'alcool. Après un repos prolongé, on porte l'alun formé sur un filtre, on lave à l'alcool et dans le liquide filtré on dose l'acide libre avec un alcali normal ou l'eau de baryte titrée.

Poudre d'os, phosphorites, superphosphates, coprolithes.

Dans les analyses des matériaux phosphatés on doit surtout chercher un procédé prompt et exact pour doser l'acide phosphorique, parce que c'est ce dernier presque seul qui est important comme amendement dans ces produits naturels ou artificiels. Tous les autres éléments ne sont qu'accessoires et se réduisent en général à de la chaux, de la magnésie, du peroxyde de fer et de l'alumine. Ces deux derniers se rencontrent surtout dans les produits naturels et compliquent désagréablement l'analyse. Dans les os, la poudre d'os et les préparations qu'on en retire, il n'y a que fort peu de peroxyde de fer et pas du tout d'alumine. Nous procéderons donc du plus facile au plus difficile.

a. POUDRE D'OS.

L'analyse complète des os n'a ici aucun intérêt; on en a fait du reste de nombreuses qui donnent des résultats peu différents. On ne peut les employer qu'en poudre en agriculture et ce n'est qu'à cet état qu'on peut les falsifier avec des substances inertes et sans valeur. La vapeur d'eau ramollit facilement les os et permet de les désagréger. La finesse du grain intéresse plus l'agriculteur que le chimiste; on peut comparer

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, trad. par L. Gautier, p. 327.

les poudres sous ce rapport avec des tamis dont les toiles ont des trous de dimensions connues.

On dessèche d'abord la poudre entre 100 et 105°, on la pèse et l'on détruit la matière organique, qui troublerait les réactions chimiques. Il faut chauffer au blanc dans un creuset en platine incliné, en remuant

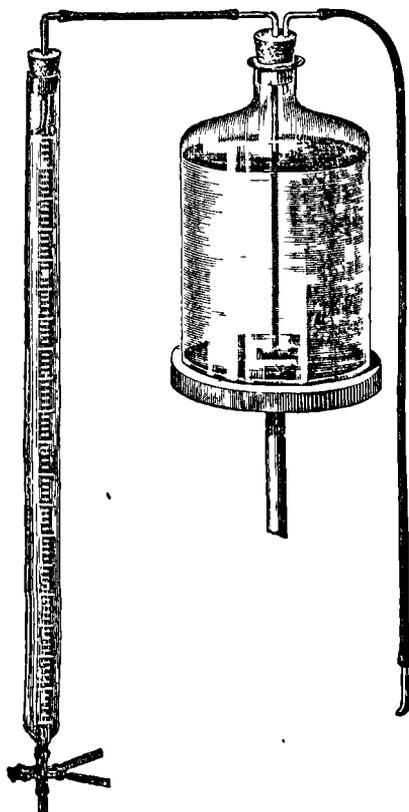


Fig. 130.

souvent avec un gros fil de platine ou une spatule, pour renouveler la surface en contact avec l'air. En prenant le poids quand tout est détruit, on aura par différence la proportion de matière organique. Si l'on veut mesurer la quantité d'azote, il faudra brûler avec de la chaux sodée et doser l'ammoniaque produite. On dissout dans le moins d'acide chlorhydrique possible la cendre d'os, on filtre, et dans la liqueur filtrée on titre l'acide phosphorique avec la solution d'uranium ou on le précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et après calcination on pèse le pyrophosphate ($Mg^2P^2O_7$). Si l'on a pris 3 gr. de substance et filtré dans un ballon de 300 C. C., on peut effectuer l'analyse avec 100 C. C. = 1 gr. de substance.

Dans les stations agricoles on peut se servir du dispositif représenté par la figure 130. En soufflant par le tube en caoutchouc dans le flacon contenant la solution d'uranium, la burette se remplit,

parce que le bouchon qui la ferme porte une rainure latérale qui laisse sortir l'air. Le bout du tube qui plonge dans le haut de la burette affleure au zéro, en sorte que, lorsqu'on cesse de souffler, le tube fait siphon et la liqueur au-dessus du zéro repasse dans le flacon.

Pour titrer l'acide phosphorique d'après la méthode de *J. Bongartz* (voy. p. 150), il faut d'abord carboniser la substance, fondre le résidu avec du carbonate de sodium et du salpêtre et séparer la silice par évaporation de la solution azotique. L'analyse fait connaître :

L'humidité, la matière organique ou son azote, la proportion de cendres d'os et sa teneur en acide phosphorique.

Pour faire une analyse en poids, on pourra choisir un des procédés que nous indiquerons pour les phosphorites.

6. PHOSPHORITES NATURELS DE LA LAHN, DE SOMBRERO, DE L'ÎLE DE BAKER,
DE MEJILLONES, DE L'ESTRAMADURE, ETC.

Les phosphorites naturels se trouvent dans les roches calcaires, qui renferment de petites quantités de phosphate de calcium provenant des coquilles des mollusques fossiles. Outre le phosphate de calcium, ils contiennent encore du peroxyde de fer, de l'alumine, du fluor, de l'iode et les éléments minéraux qu'on rencontre ordinairement. Ils sont tous tellement durs qu'on ne peut les employer tels quels comme engrais, ni même après les avoir réduits en poudre, mais il faut les désagréger par l'acide sulfurique et les transformer en superphosphates. Pour les employer, le fabricant doit connaître exactement leur composition et surtout leur teneur en acide phosphorique combiné au calcium. Comme il s'agit toujours d'achats considérables de matériaux bruts, il faut que le dosage de l'acide phosphorique soit très bien fait et, en général, on procédera par pesées. Il faut aussi opérer sur un échantillon qui représente bien la richesse moyenne, et cette opération, le choix de l'échantillon, regarde le négociant et non le chimiste.

L'analyse des phosphorites est compliquée par la présence du peroxyde de fer, qui ne manque jamais; il y a aussi d'autres substances tout à fait sans valeur, mais dont la présence peut facilement altérer les résultats de l'analyse: tels sont le fluorure de calcium, la silice, l'alumine. La silice à l'état d'hydrate se dépose très facilement avec les précipités que l'on forme dans les liqueurs qui renferment de l'acide silicique; le fluorure de calcium dans une dissolution chlorhydrique peut aussi s'ajouter aux autres précipités et en augmenter le poids. Mais rappelons surtout que le phosphate de calcium est soluble dans l'acide acétique ou qu'il n'est pas précipité dans les dissolutions acétiques acides et étendues, tandis que les phosphates de fer et d'alumine sont insolubles dans l'acide acétique, mais tous se dissolvent dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique.

Pour désagréger les phosphorites, on peut prendre un des trois acides minéraux; celui qui convient le mieux est l'acide chlorhydrique, dans lequel tout se dissout, sauf le quartz. La transparence du liquide jaune foncé est un indice de la dissolution complète. Avec l'acide azotique il faut que le minéral soit en poudre très fine et il faut plusieurs fois décanter et renouveler l'acide. Cet acide ne dissout pas tout l'oxyde de fer, mais bien tous les phosphates, ce qui fera connaître s'il y a de l'oxyde de fer tel quel, et non à l'état de phosphate. Dans la partie qui reste non dissoute on ne peut pas savoir s'il ne reste pas encore de l'acide phosphorique, ce qui nécessite un essai ennuyeux. L'acide sulfurique presque à tous les degrés de concentration dissout les phosphorites en chauffant et il se forme du sulfate de calcium.

Deux méthodes peuvent être employées pour le dosage de l'acide phosphorique : 1° la méthode pondérale, dans laquelle l'acide phosphorique est séparé sous forme de pyrophosphate de magnésium avec 63,976 p. 100 P^2O^5 ; 2° la méthode volumétrique, dans laquelle on emploie presque exclusivement la solution d'uranium. Le procédé de *Bongartz*, mentionné p. 150, mérite cependant aussi d'attirer l'attention, parce qu'il est applicable même en présence de plus de 1 p. 100 d'acide phosphorique combiné au fer et à l'aluminium.

Comme dans la préparation des superphosphates l'acide phosphorique combiné au calcium se comporte tout autrement que celui qui est combiné à l'oxyde de fer et à l'aluminium, une détermination en bloc de l'acide phosphorique est tout à fait sans valeur, si cette opération ne peut pas faire connaître la quantité combinée au calcium. C'est pour cela que je suis d'avis de ne doser dans l'analyse principale que l'acide phosphorique combiné au calcium et au magnésium, et, si l'acide combiné au fer doit aussi être déterminé, d'en faire l'objet d'une opération particulière. D'après cela, l'analyse doit être conduite de façon à éliminer en même temps le calcium et l'oxyde de fer, ce dernier avec l'acide phosphorique combiné au calcium.

Voici, d'après les différentes modifications qui ont été successivement apportées, la manière dont l'analyse peut être faite très facilement.

1. Dans une capsule en porcelaine à bec on désagrège avec de l'acide chlorhydrique pur 3 gr. de phosphorite réduits en poudre fine, en chauffant le mélange, le vase étant couvert, de façon à le faire bouillir légèrement. On ajoute ensuite une quantité un peu plus que suffisante d'oxalate d'ammonium¹ ou de potassium, on étend un peu et on fait bouillir quelque temps; on ajoute de l'acétate de sodium, afin de transformer l'acide chlorhydrique libre en chlorure de sodium et d'introduire de l'acide chlorhydrique libre dans le liquide. De cette façon, l'oxalate de calcium est précipité complètement et le fer avec la quantité correspondante d'acide phosphorique. Pour reconnaître si la précipitation est complète, on verse avec précaution une petite quantité du liquide clair dans un verre de montre et on y ajoute quelques gouttes d'oxalate d'ammonium et d'ammoniaque. Si le liquide ne se trouble pas, la précipitation est achevée. À l'aide de la fiole à jet, on fait tomber l'essai dans le liquide principal, on étend un peu et on filtre dans le ballon de 300 C. C. en lavant complètement le filtre, on remplit jusqu'au trait de jauge, on mélange et avec la pipette on prend 100 C. C. = 1 gr. de phosphorite, que l'on verse dans un gobelet de verre; on ajoute 1/3 du volume d'ammoniaque et ensuite, *goutte*

¹ Pour 3 gr. de phosphate de calcium tribasique pur, 3,5 gr. d'oxalate d'ammonium seraient suffisants. Il suffira par conséquent dans la plupart des cas, suivant la richesse du phosphite, d'ajouter 2 à 2,5 gr. d'oxalate d'ammonium.

à goutte en agitant continuellement, un léger excès de solution de chlorure de magnésium ¹. Après avoir laissé reposer le liquide pendant deux ou trois heures à la température ordinaire, on sépare par filtration le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, on le lave avec de l'ammoniaque à 2,5 p. 100, jusqu'à ce que le liquide filtré, additionné d'acide azotique, ne soit plus troublé par l'azotate d'argent, et par calcination on transforme le précipité en pyrophosphate de magnésium.

Schumann ² repousse le dosage très simple de l'acide phosphorique dans les phosphorites par séparation préalable du calcium avec l'acide oxalique et précipitation subséquente de l'acide phosphorique au moyen de la solution de chlorure de magnésium, parce qu'on n'a pas de cette façon séparé l'acide silicique, et qu'en outre l'oxalate de calcium est un peu soluble dans l'acide acétique et que le pyrophosphate de magnésium obtenu contient un peu d'acide sulfurique. Mais ces objections n'ont pas de raison d'être. Des phosphorites de la Lahn, désagrégés par l'acide chlorhydrique, puis filtrés et évaporés à siccité, ne laissèrent pas de trace de silice. Il n'y a donc que du quartz dans ces phosphorites; de l'acide silicique soluble ne pourrait provenir que de zéolithes. Mais dans ce dernier cas une seule évaporation à siccité avec un peu d'acide chlorhydrique est un petit travail. L'oxalate de calcium ne se dissout pas dans l'acide acétique, lorsqu'il y a un petit excès d'oxalate d'ammonium, qu'il est impossible d'éviter. L'oxalate de calcium traité par l'acide acétique donne par filtration un liquide qui n'est pas précipité par l'ammoniaque, mais par l'oxalate d'ammonium. Si l'on fait digérer de l'oxalate de calcium avec de l'acide acétique et de l'oxalate d'ammonium, la liqueur filtrée n'est pas non plus troublée par l'ammoniaque. Maintenant, en ce qui concerne la présence de l'acide sulfurique dans le pyrophosphate de magnésium, on peut l'éviter complètement en employant de l'acide chlorhydrique et une solution de chlorure de magnésium, à la place de sulfate du magnésium.

Le titrage par l'uranium est généralement exclu de ces analyses, qui ne se font que rarement et seulement lorsqu'il s'agit de l'achat de quantités

¹ On dissout dans l'eau 101,5 gr. de chlorure de magnésium cristallisé et 200 gr. de chlorure d'ammonium, on ajoute 400 gr. d'ammoniaque à 0,96 de densité et avec de l'eau on étend à 1 litre. *Loges* recommande, à la place de $MgCl_2$, une quantité correspondante de la combinaison double inaltérable à l'air $MgCl_2 \cdot 2AzH_4Cl \cdot 4H_2O$. Si le phosphate contient 33 p. 100 P_2O_5 , 2 p. de ce produit renferment 0,66 gr. P_2O_5 , qui exigent $(71 : 202,44 = 0,66 : 1,88)$ 1,88 gr. de chlorure de magnésium ou en nombre rond 2 gr., autant qu'on a employé de phosphate. 20 C. C. du mélange précédent contiennent juste 2 gr. de chlorure de magnésium; en en prenant 25 C. C., on a donc tout ce qu'il faut. Lorsqu'on a de fréquentes analyses à faire, il est avantageux de ne pas dépasser ce maximum, afin de ne pas employer inutilement une grande quantité de substances. Le mélange préparé avec le sulfate de magnésium donne généralement un peu trop, puisqu'en même temps il se précipite facilement de l'acide sulfurique.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XI, 394.

considérables. Le phosphate de calcium dissous dans l'acide chlorhydrique peut cependant, si le liquide est très étendu et en présence de beaucoup d'acide acétique, rester en dissolution dans ce dernier; mais, si l'on chauffe doucement et si la dilution est insuffisante, il se sépare facilement un peu de phosphate de calcium, que plus tard on ne peut plus faire entrer en solution acétique. Il semble qu'à cause de la forte dilution, qui est ici nécessaire, il ne serait pas convenable de précipiter l'acide phosphorique avant de séparer la chaux, car la réaction de l'uranium avec le prussiate jaune de potasse dans les solutions étendues a une signification tout autre que dans les liqueurs concentrées. Pour cette raison, il est donc préférable de séparer la chaux par une opération préliminaire.

Si l'on doit doser le peroxyde de fer, la marche de l'analyse doit être un peu modifiée. Que l'oxyde de fer soit ou ne soit pas combiné à l'acide phosphorique, ces corps réagissent toujours l'un sur l'autre dans la préparation des superphosphates, et, si nous séparons l'oxyde de fer pendant le cours de l'analyse, il se précipite à l'état de phosphate de fer, $\text{Fe}^3(\text{PO}^4)^2$.

On dissout 3 gr. de phosphorite dans l'acide chlorhydrique et on filtre; la gangue reste sur le filtre et on peut la peser après calcination. En ajoutant de l'acétate de sodium, le fer se sépare sous forme d'un précipité légèrement coloré. Ce dernier offre la composition constante indiquée plus haut, si la liqueur contenait un excès d'acide phosphorique. Pour doser le fer, on dissout le précipité dans l'acide sulfurique, on réduit par le zinc et on titre avec la solution empirique de caméléon; $\text{Fe} \times 1,268 = \text{P}^2\text{O}^5$. L'acide phosphorique est ici dosé par le fer, ce qui ne peut se faire que lorsqu'il est en excès. C'est pour cela que la méthode décrite à propos du caméléon n'a pas été présentée comme un procédé de dosage de P^2O^5 . Relativement au titrage de l'acide phosphorique dans le précipité de fer d'après *Bongartz*, voy. p. 150.

Dans le liquide filtré résultant de la séparation du phosphate de fer on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium et on peut alors avec l'oxalate calcaire, qui est maintenant pur, doser aussi la chaux, soit par calcination sous forme de carbonate ou d'oxyde, soit immédiatement par le caméléon (voy. p. 210).

Dans l'édition précédente de cet ouvrage, j'avais recommandé la précipitation du peroxyde de fer par le ferrocyanure de potassium sans l'acide phosphorique combiné avec lui, mais j'y ai renoncé, parce que cet acide phosphorique est tout à fait sans valeur pour le fabricant de superphosphates, il peut plutôt lui occasionner des différences désagréables par suite de la rétrogradation. S'il ne s'agissait que de la teneur en acide phosphorique, une analyse de vivianite, de vavellite, de limonite, etc., pourrait donner une richesse en cet acide exactement égale à celle des phosphorites vrais.

On pourrait suivre un grand nombre d'autres procédés, mais au point de vue de la commodité et de l'exactitude ils ne présentent pas beaucoup d'avantages sur celui que nous avons décrit en premier lieu.

Voici quelques résultats d'analyses.

Un bel échantillon de phosphorite, dont on prit chaque fois 2 gr., donna :

1. Désagrégé par l'acide chlorhydrique; chaux et fer précipités ensemble :

$$1,081 \text{ gr. Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 34,592 \text{ p. } 100 \text{ P}^2\text{O}^5.$$

2. Désagrégé avec l'acide sulfurique; le peroxyde de fer précipité d'abord par le ferrocyanure de potassium, puis la chaux précipitée dans le liquide filtré :

$$1,085 \text{ gr. Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 34,724 \text{ p. } 100 \text{ P}^2\text{O}^5.$$

3. Désagrégé avec l'acide chlorhydrique; le peroxyde de fer réduit par le sulfite de sodium et la chaux précipitée par l'oxalate d'ammonium :

$$1,090 \text{ gr. Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 34,88 \text{ p. } 100 \text{ P}^2\text{O}^5.$$

4. Désagrégé par l'acide azotique, puis le fer et la chaux précipités ensemble, comme en 1 :

$$1,065 \text{ gr. Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 34,08 \text{ p. } 100 \text{ P}^2\text{O}^5.$$

Si le phosphate de calcium était plus facile à laver, on pourrait effectuer simplement le dosage en dissolvant dans l'acide azotique, ajoutant du chlorure de calcium et précipitant par l'ammoniaque. On aurait ainsi évité la séparation de la chaux. Le phosphate tribasique de plomb est également très difficile à laver, sans cela il serait très commode à cause de son poids équivalent élevé et parce que la séparation de la chaux serait inutile.

Voici comment on fera une analyse complète d'un phosphorite.

1° Humidité : par pesée après calcination convenable.

2° Acide carbonique : par perte de poids après traitement par l'acide chlorhydrique étendu, dans un des appareils que nous décrirons plus loin.

3° Désagrégation par l'acide chlorhydrique et dosage de la partie insoluble (quarz) par pesée, après incinération du filtre avec le résidu.

4° Précipitation de la solution 3 très étendue avec l'acétate de sodium et beaucoup d'acide acétique libre. Le précipité lavé et calciné donne le peroxyde de fer et l'acide phosphorique d'après la formule $\text{Fe}^2(\text{PO}^4)^2$.

5° Le liquide filtré obtenu en 4 précipité par l'oxalate d'ammonium

donne la chaux à l'état d'oxalate, que l'on calcine et l'on pèse à l'état de carbonate ou d'oxyde.

6° Le liquide filtré de 5 donne par l'ammoniaque seul la magnésie sous forme de sel double, et le liquide filtré qu'on en obtient;

7° précipité par la solution de chlorure de magnésium, donne l'acide phosphorique combiné au calcium et au magnésium.

2. *Méthode par l'acide molybdique.* — Elle est fortement recommandée par *Frésenius*¹ comme analyse normale et elle donne aussi des résultats très exacts. Mais elle est très compliquée et beaucoup plus longue que l'analyse volumétrique. On dissout 0,5 gr. de phosphorite en poudre fine dans un petit ballon avec environ 8 C. C. d'acide chlorhydrique fumant, en chauffant une heure au bain-marie. La dissolution est complète, sauf un résidu siliceux. On évapore à siccité au bain-marie dans une capsule en porcelaine le liquide jaune, on humecte le résidu avec 2 C. C. d'acide chlorhydrique, au bout de quelque temps on ajoute 12 C. C. d'acide azotique de densité 1,2, on étend d'eau, on filtre, on évapore au bain-marie, presque à siccité, le liquide et les eaux de lavage, on redissout le résidu dans 5 C. C. d'acide azotique et on précipite dans un vase à fond plat avec la quantité suffisante de molybdate d'ammonium². On abandonne le liquide pendant environ 1 ou 2 heures à la température d'environ 80°. Comme le précipité jaune de phospho-molybdate d'ammonium renferme 1 partie d'acide phosphorique pour 24 parties d'acide molybdique, et qu'en outre il faut encore ajouter un notable excès de la solution molybdique pour que le précipité ne se dissolve pas en partie, il faudra employer de 150 à 200 C. C. de la solution molybdique, parce que les phosphorites renferment de 25 à 35 p. 100 d'acide phosphorique.

Après avoir laissé complètement déposer le précipité, on prend un peu du liquide limpide, on y ajoute un volume égal de molybdate d'ammonium. Si la liqueur reste claire, c'est que tout l'acide phosphorique est bien précipité; si, au contraire, elle se trouble, on reverse tout ensemble, on ajoute de nouveau du molybdate d'ammonium et on laisse encore reposer quelques heures dans le bain de sable. On rassemble le précipité jaune sur un filtre, on le lave par décantation avec de la solution molybdique étendue ou avec une solution d'azotate d'ammonium acidifiée par l'acide azotique (20 gr. de sel dans 100 C. C. d'eau). On redissout ensuite le précipité dans de l'ammoniaque à environ 2,5 p. 100, on mélange la solution avec une quantité d'ammoniaque étendue suffisante pour que le volume total

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 403.

² On obtient la solution molybdique en dissolvant 150 gr. de molybdate d'ammonium dans un litre d'eau. On verse cette solution dans 1 litre d'acide azotique pur de concentration ordinaire. 100 C. C. de cette liqueur correspondent à 0,1 gr. d'acide phosphorique.

s'élève à environ 100 C. C. et on ajoute goutte à goutte en agitant continuellement de la solution de chlorure de magnésium (10 à 15 C. C.). Au bout de deux ou trois heures de repos dans un lieu froid, on filtre pour séparer le phosphate ammoniaco-magnésien, on lave complètement le précipité avec de l'ammoniaque à 2,5 p. 100 et on le transforme par calcination en pyrophosphate de magnésium ¹.

Ce précipité molybdique peut cependant, comme l'a montré *von der Pforten* (voy. p. 226), être titré facilement et exactement. Les résultats des déterminations volumétriques et pondérales comparées qu'il donne ne laissent rien à désirer relativement à leur concordance.

La méthode décrite précédemment offre une certaine analogie avec le procédé par le prussiate jaune décrit dans la quatrième édition de cet ouvrage. Dans ce procédé, l'oxyde de fer est séparé sous forme d'une combinaison insoluble dans les acides; dans la méthode par l'acide molybdique, c'est l'acide phosphorique qui est séparé sous cette forme. C'est à cause de l'oxyde de fer que l'acide molybdique a été pris pour la précipitation, car, s'il n'y avait que du calcium et du magnésium, on n'aurait pas besoin de ce détour. Comme dans les deux méthodes on aboutit à la même combinaison, le phosphate ammoniaco-magnésien, il vaut mieux précipiter les substances étrangères. D'après *Frésenius*, l'acide phosphorique est précipité avec beaucoup de précaution et on le fait ensuite rentrer dans l'analyse. Tout ce qui n'a pas été précipité, ou s'est dissous lors du lavage, constitue une perte. D'après ma méthode, l'acide phosphorique reste intact

¹ Pour extraire l'acide molybdique des résidus, on peut employer le moyen suivant, indiqué par Muck (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, VIII, 377, et XX, 204 et 207). On réunit dans un vase particulier tous les liquides qui renferment l'acide molybdique, savoir les liqueurs filtrées acides séparées du précipité jaune, et les liqueurs ammoniacales séparées du phosphate ammoniaco-magnésien. On acidifie avec de l'acide azotique et on précipite à chaud sous forme de sel jaune tout l'acide molybdique en versant peu à peu du phosphate double de sodium et d'ammonium. On laisse déposer, on filtre, on lave bien, on dissout le précipité dans le moins possible d'ammoniaque, et on ajoute la solution de chlorure de magnésium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, ce dont on s'assure en prenant de temps en temps des essais du liquide éclairci. On filtre et on élimine ainsi tout l'acide phosphorique. On dissout alors de l'acide tartrique dans le liquide filtré, on y ajoute de l'acide azotique en excès et le réactif est de nouveau propre à faire de nouvelles analyses.

W. Venator (communication inédite) a indiqué pour l'extraction de l'acide molybdique des résidus un procédé qui repose sur la décomposition de la solution du précipité jaune dans l'ammoniaque par le perchlorure de fer. On précipite d'abord par le phosphate de sodium tout l'acide molybdique qui se trouve encore en dissolution, on laisse reposer quelques jours dans un lieu chaud et l'on filtre. On lave complètement par décantation le précipité avec une solution à 40 p. 100 d'azotate d'ammonium et on le dissout ensuite dans l'ammoniaque. On mélange la solution dans une capsule avec du perchlorure de fer et on fait bouillir en remplaçant l'ammoniaque qui se volatilise, jusqu'à ce qu'une partie du liquide filtré ne donne plus de précipité avec la solution de chlorure de magnésium. On filtre et on concentre le liquide filtré jusqu'à ce que le molybdate d'ammonium commence à se déposer.

jusqu'à la dernière précipitation, qui est la même dans les deux méthodes, et une perte dans les liquides acides est tout à fait impossible. Un lavage prolongé ne peut que rapprocher de la vérité, mais il ne peut pas occasionner de perte, excepté dans le dernier lavage, ce qui est la même chose pour les deux méthodes. Mais ce qui rend préférable la méthode par l'acide molybdique, c'est qu'on n'a pas à s'occuper de la présence de l'alumine; toutes les autres substances étrangères peuvent être facilement éliminées d'une autre manière.

Comme on peut aujourd'hui doser le précipité molybdique tel quel et que sa transformation en sel double de magnésium n'est pas nécessaire, la méthode par l'acide molybdique, abstraction faite de l'avantage que nous venons de signaler, occupe certainement sous cette forme le premier rang.

Nous ferons encore remarquer que *C. Meinecke*¹ est parvenu à transformer le précipité molybdique jaune de façon qu'il puisse être pesé. Si on le chauffe à une température de 400 à 500°, il perd de son ammoniacque et de l'eau, l'acide molybdique est partiellement réduit et il reste finalement un résidu noir de phosphomolybdate d'oxyde de molybdène. Cette combinaison contient en moyenne, d'après un certain nombre d'expériences, 4,018 p. 100 d'acide phosphorique (P²O⁵). La formule 4 (Mo⁶O¹⁷), P²O⁵ exige :

| | | Trouvé (en moyenne). |
|-------------------------------------|--------------|----------------------|
| P ² O ⁵ | 4,018 p. 100 | 4,042 p. 100 |
| Mo..... | 65,493 — | 65,244 — |
| O..... | 30,787 — | 30,714 — |

Meinecke effectue la précipitation du phospho-molybdate d'ammonium à une température comprise entre 50 et 60°; sans plus chauffer le liquide, on filtre au bout de quelques heures pour séparer le précipité. Afin d'obtenir dans tous les cas le dépôt complet de ce dernier, on chauffe à 50-60° la solution de l'acide phosphorique, dont le volume s'élève à 400 C. C. environ, puis on ajoute la quantité nécessaire de solution molybdique, 100 à 150 C. C., non chauffée préalablement. On agite de temps en temps le liquide avec une baguette de verre, on filtre au bout de quelques heures et on lave le précipité avec la solution acidifiée d'azotate d'ammonium mentionnée précédemment, jusqu'à ce qu'une partie du liquide filtré ne donne plus de réaction ni avec l'hydrogène sulfuré, ni (en présence de fer) avec le ferrocyanure de potassium. On fait tomber le précipité aussi complètement que possible dans une capsule en platine plate, on incinère le filtre séparément dans un creuset en platine et on ajoute la cendre au précipité. Pour transformer ce dernier en phospho-molybdate d'oxyde de molybdène, on chauffe doucement la capsule avec un bec de *Maste* à

¹ *Repertorium der anal. Chem.*, V, 453.

triple courant d'air, jusqu'à ce que le précipité soit noir. Lorsqu'on a une grande quantité de la combinaison, il est avantageux d'écraser le précipité déjà chauffé à l'aide d'une baguette de verre renflée à une extrémité, afin d'assurer la décomposition complète du précipité, et au besoin on peut recommencer le chauffage. En général, la décomposition est achevée au bout d'un quart d'heure. On laisse refroidir la capsule dans un exsiccateur et on en détermine le poids.

Si le précipité a été trop fortement chauffé, ce que l'on reconnaît à sa nuance gris clair, on humecte le résidu avec de l'ammoniaque étendue, on dessèche et chauffe de nouveau.

Les différents résultats analytiques donnés par *Meinecke* sont tout à fait satisfaisants.

Pour déterminer l'*acide phosphorique total*, on peut aussi recommander la méthode suivante, applicable à tous les cas.

Le phosphorite est désagrégé par l'acide chlorhydrique et évaporé presque à siccité, afin de séparer la silice. On redissout dans l'acide chlorhydrique et on ajoute de l'acide tartrique ou du tartrate de sodium en quantité suffisante pour maintenir l'oxyde de fer et l'aluminium en dissolution; on ajoute ensuite de l'oxalate d'ammonium et de l'acétate de sodium et on fait bouillir, jusqu'à ce que toute la chaux soit séparée et qu'il n'y ait comme acide libre que de l'acide acétique. La filtration et le lavage, la précipitation avec la solution de chlorure de magnésium et le titrage du phosphate ammoniaco-magnésien avec l'acide chlorhydrique normal sont effectués d'après *Stolba* (voy. Alcalimétrie).

3. *Séparation par l'alcool*. — On peut employer l'alcool avec avantage pour séparer les matières étrangères dans les phosphorites.

Dans une capsule en porcelaine on dissout à l'ébullition 1 ou 2 grammes de phosphorite avec de l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi une solution colorée en jaune par du perchlore de fer. Après refroidissement, on ajoute de l'acide sulfurique, qui épaisit le tout par suite de formation de sulfate de calcium hydraté. On chauffe, ce qui rend la masse plus fluide, en faisant déposer du sulfate de calcium déshydraté. En continuant de chauffer, il se volatilise d'abord de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique; la couleur jaune disparaît, le perchlore de fer étant remplacé par du sulfate de peroxyde de fer incolore.

On élimine la majeure partie de l'acide sulfurique, et après refroidissement on ajoute de l'alcool à 90°, on couvre avec une lame de verre, on abandonne pendant quelque temps et on filtre. On lave le précipité de CaSO_4 avec de l'alcool, jusqu'à ce que le liquide n'ait plus de réaction acide.

On distille l'alcool dans un petit ballon en y adaptant, si l'on a de fréquentes opérations à effectuer, un petit tube réfrigérant.

Au résidu on ajoute de l'eau, puis $1/3$ de volume d'ammoniaque et on précipite par la solution de chlorure de magnésium, comme il a été indiqué précédemment. Le phosphate ammoniaco-magnésien est transformé par calcination en pyrophosphate ou dosé alcalimétriquement.

En prenant de l'alcool à 90° on ne dissout pas trace de chaux, de fer, ni d'alumine, parce que leurs sulfates sont insolubles dans l'alcool. On a donc éliminé d'un coup toutes les substances gênantes et l'on n'a dissous que l'acide phosphorique et l'acide sulfurique en excès et ce dernier n'a aucune influence si l'on précipite par la solution de chlorure de magnésium. La distillation alcoolique, qui rend environ les $3/4$ de ce que l'on a employé d'alcool, est la seule opération nouvelle, mais n'est faite que pour de grandes quantités et rarement.

Une modification à ce procédé consiste à faire passer un courant d'ammoniaque gazeuse dans la dissolution alcoolique, ou bien à y ajouter de l'alcool saturé d'ammoniaque; il se précipite alors du phosphate et du sulfate d'ammonium. Après dépôt on décante l'alcool, on dissout les sels dans l'eau et l'on peut doser avec la solution d'uranium ou bien précipiter avec la solution de chlorure de magnésium et procéder comme il a été dit.

C. SUPERPHOSPHATES.

Les phosphorites naturels réduits en poudre fine sont désagrégés par l'acide sulfurique; il se forme du sulfate de calcium hydraté, qui fait que tout se prend en une masse solide et sèche. Comme il importe ici surtout de connaître la quantité de l'acide phosphorique mis en liberté, on se sert généralement de la méthode par lixiviation froide. Lorsqu'au moment du labourage des champs il s'est accumulé une grande quantité de superphosphates dans les stations agronomiques, un dosage rapide de l'acide phosphorique est nécessaire, et l'on doit alors pouvoir l'effectuer en une heure environ. C'est pourquoi on ne s'occupe pas de l'élimination préalable de la chaux.

On broie 10 grammes de superphosphate dans un mortier avec de l'eau, on épuise par lixiviation en versant le liquide trouble encore dans un flacon d'un demi-litre ou d'un litre, jusqu'à ce que le mortier soit vide ou ne renferme plus que des grains de sable. On remplit jusqu'au trait, on agite et on laisse déposer; 100 C. C. de la liqueur renferment la partie soluble de 2 ou 1 gramme du superphosphate. On prend donc 100 C. C. du liquide clair et on y ajoute immédiatement une quantité de solution d'uranium déterminée par expérience et ensuite de l'acétate de sodium, afin de précipiter d'abord la majeure partie de l'acide phosphorique avec l'oxyde d'uranium. On termine ensuite le dosage sous la burette à uranium, après avoir chauffé un peu, jusqu'à ce qu'on obtienne avec la goutte

de solution de prussiate jaune la première coloration légère tirant sur le brunâtre.

Pour éviter l'erreur provenant de ce que le dépôt occupe un certain volume dans le ballon jaugé, on mesure exactement 500 C. C. d'eau et on les emploie pour laver 10 grammes de superphosphate, en rejetant le liquide dans un autre ballon non jaugé, où l'on prend les 100 C. C. après éclaircissement, ou bien on remplit exactement jusqu'au trait le ballon de 500 C. C. ou d'un litre avec de l'eau, on lave avec l'eau de ce ballon les 10 gr. de superphosphate en versant le liquide dans le ballon jusqu'à ce qu'on ait traité les 10 gr. comme précédemment. On colle au niveau où s'élève maintenant le liquide une petite bande de papier gommé sur laquelle on écrit : 10 gr. superphosphate, et cette marque sert pour toutes les analyses.

Si le superphosphate contient de grandes quantités de peroxyde de fer et d'alumine, on doit préférer le procédé suivant pour l'extraction de l'acide phosphorique soluble. On broie environ 10 gr. de superphosphate dans un mortier de porcelaine, en ajoutant de l'eau distillée froide, jusqu'à ce que la masse soit bien divisée, on filtre et on continue l'extraction du résidu avec de petites quantités d'eau sur le filtre même en employant une pompe à succion, jusqu'à ce que le liquide filtré n'offre plus de réaction acide. On porte la liqueur filtrée à un volume déterminé, 500 C. C. environ, et on emploie une partie aliquote pour le titrage avec la solution d'uranium.

Les superphosphates perdent avec le temps une partie de leur acide phosphorique soluble; on donne à ce phénomène le nom de *rétrogradation*. Il se produirait alors la décomposition suivante : $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2 \times \text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2 = 4\text{CaHPO}^4$. D'après les expériences de *J. Post*¹, le processus de la rétrogradation consiste en ce que l'acide phosphorique libre du superphosphate entre en réaction avec le peroxyde de fer et l'alumine, et le phosphate de calcium tribasique non encore désagrégé. Il se forme alors du phosphate de fer et d'alumine soluble dans l'acétate d'ammonium, ainsi que du phosphate de calcium soluble dans l'eau. A mesure que l'acide phosphorique libre diminue, il se sépare des phosphates de fer, d'aluminium et de calcium du groupe des phosphates qui forment l'acide phosphorique soluble.

C'est un désavantage pour le fabricant dont le produit perd de son titre par le seul fait de rester en magasin. D'autant plus qu'une fois dans le sol tout l'acide phosphorique doit se modifier ainsi avant d'être absorbé par les plantes et alors le superphosphate rétrogradé a tout autant de valeur. Il était donc à désirer qu'on trouvât une méthode qui permit de doser le

¹ *Chemische Industrie*, V, 217.

phosphate rétrogradé à part ou tout au moins avec le phosphate soluble. Il fallait pour cela trouver un dissolvant pour ainsi dire sans action sur le phosphorite naturel, mais agissant fortement sur le phosphate rétrogradé. Des essais dirigés dans ce but, dans le laboratoire de *Frésenius*¹, ont conduit à ce résultat que la plupart des dissolvants, tels que l'acide azotique à 1 pour 100, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, etc., ne dissolvent pas complètement le phosphate tribasique de calcium précipité et ne laissent pas intacts non plus les phosphorites naturels. Le meilleur moyen de séparation, bien qu'il soit encore incomplet, c'est le citrate d'ammonium qui ne dissolvait que 0,54 pour 100 d'acide phosphorique d'un phosphorite en renfermant 32 pour 100, tandis qu'il enlevait 38,42 pour 100 de l'acide phosphorique d'un phosphate de calcium précipité à 40,33 pour 100 d'acide phosphorique; l'analyse est un peu longue et ennuyeuse.

2 grammes de superphosphate sont arrosés avec 100 C. C. d'une dissolution de citrate d'ammonium de densité 1,09²; on laisse digérer une demi-heure entre 30 et 40°. On filtre et on lave le résidu sur le filtre deux ou trois fois avec une solution étendue de citrate d'ammonium. On évapore tout le liquide à siccité dans une capsule en platine et on calcine au rouge vif en ajoutant du carbonate de sodium calciné et du salpêtre. Après refroidissement, on arrose la masse fondue avec de l'eau, on acidifie avec de l'acide azotique et l'on chauffe jusqu'à dissolution complète. On précipite l'acide phosphorique qui se trouve en dissolution avec la solution molybdique ou bien on le titre.

Cette méthode prend beaucoup de temps; on ne peut même l'appliquer que dans un laboratoire bien monté, à cause de l'incinération à faire dans une grande capsule en porcelaine. Comme elle est d'autre part coûteuse, on ne devra guère l'appliquer que lorsqu'il s'agira de marchés importants ou de livraisons contestées. La présence de l'acide citrique nécessite seule la combustion ennuyeuse d'une substance organique, qui serait gênante sans cela pour les opérations ultérieures.

Pour éviter la destruction de l'acide citrique, on peut doser indirectement l'acide phosphorique rétrogradé. On mesure en une fois la somme totale de l'acide phosphorique (avec l'acide chlorhydrique, etc.); on détermine l'acide phosphorique soluble dans l'eau (*a*) à la manière ordinaire, et enfin, en désagrégeant par l'acide chlorhydrique, on dose l'acide phosphorique (*c*) restant dans le résidu insoluble après traitement par

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 131.

² Herzfeld et Feuerlein emploient du citrate d'ammonium à 1,105 de densité. 300 gr. d'acide citrique sont dissous dans 400 gr. d'eau distillée et la solution est mélangée avec 325 gr. de carbonate d'ammonium en poudre fine. On laisse reposer pendant environ une heure en agitant et l'on étend avec de l'eau à la densité indiquée.

l'eau d'abord, puis par le citrate d'ammonium. On a donc $S = a + b + c$; a acide soluble dans l'eau, b acide dans le phosphate rétrogradé, et c acide phosphorique dans la partie qui n'est soluble que dans l'acide. On en déduit $b = S - (a + c)$. On a donc toujours trois dosages à faire.

Suivant *Drewsen*¹, l'évaporation de la solution citrique et la calcination du résidu ne sont pas nécessaires, si l'on fait bouillir pendant longtemps la solution avec de l'acide azotique et si ensuite on précipite par la solution molybdique.

Nous avons cité plus haut l'acide acétique étendu parmi les dissolvants qui ne donnent pas de bons résultats. J'ai trouvé cependant que l'acide acétique concentré pouvait très bien conduire au but, et, comme il ne nécessite pas une incinération, l'opération est plus facile.

Le phosphate de calcium tribasique récemment précipité est presque complètement dissous par l'acide acétique; mais, quand il est desséché, il prend de la cohésion et il reste des grains qui refusent de se dissoudre. Cependant ils finissent par disparaître, si l'on broie dans un mortier. La poudre sèche broyée dans un mortier en porcelaine avec de l'acide acétique officinal (25 à 28 p. 100 d'acide acétique cristallisable) se dissout complètement par une longue digestion au bain de sable.

Le phosphorite naturel en poudre fine est à peine attaqué par l'acide acétique. Le carbonate de calcium se dissout complètement, et dans la liqueur filtrée on trouve beaucoup de chaux et fort peu d'acide phosphorique. Un échantillon de phosphorite très riche, de couleur jaune clair, chauffé avec de l'acide acétique, donna un liquide filtré qui, débarrassé d'abord de la chaux, ne se troubla pas tout d'abord avec le chlorure de magnésium et ne donna qu'un dépôt insignifiant au bout d'un certain temps. Un autre morceau, plus foncé en couleur, traité de même, ne fournit qu'un faible précipité. L'acide acétique n'enlève donc pas le phosphorite non désagrégé, et il vaudra mieux, d'après cela, traiter le superphosphate de suite par l'acide acétique et non pas par l'eau; on évitera ainsi la recherche ultérieure de l'acide phosphorique rétrogradé.

Pour connaître complètement la valeur d'un superphosphate, deux analyses suffisent :

- 1). Dosage de l'acide phosphorique enlevé par l'acide acétique.
- 2). Dosage de la quantité totale d'acide phosphorique en attaquant par l'acide chlorhydrique, comme dans les phosphorites naturels, d'après la méthode indiquée plus haut.

La quantité totale diminuée de celle trouvée dans la solution acétique donne l'acide phosphorique du phosphate non désagrégé. La première analyse se fait de suite avec la dissolution d'uranium. Pour la seconde, on

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 54.

précipite la chaux et le peroxyde de fer avec l'acide oxalique et le prussiate jaune, puis on précipite avec le chlorure de magnésium, on redissout le phosphate ammoniaco-magnésien dans l'acide acétique et on mesure avec la liqueur d'uranium.

Voici les résultats fournis par un superphosphate préparé avec du noir animal épuisé d'une sucrerie :

| | |
|---|--|
| 1. 2 gram. épuisés par l'eau donnèrent 0,360 gr. de pyrophosphate de magnésium..... | = 11,52 p. 100 P ² O ⁵ . |
| 2. 2 gram. épuisés par l'acide acétique donnèrent 0,480 gr. de pyrophosphate..... | = 15,36 — |
| 3. 2 gram. désagrégés par l'acide chlorhydrique donnèrent 0,641 gr. de pyrophosphate..... | = 20,05 — |

Nous avons donc :

| | |
|---|---|
| D'après 1. Phosphate soluble dans l'eau.... | 11,52 p. 100 P ² O ⁵ . |
| Phosphate rétrogradé (2 moins 1)..... | 3,84 — |
| Phosphate non désagrégé (3 moins 1)..... | 4,69 — |
| Total..... | 20,05 p. 100 de P ² O ⁵ . |

Dans la pratique il suffira de faire les essais 2 et 3 et de donner comme résultats :

| | |
|---------------------------------------|--------------|
| Acide phosphorique disponible..... | 15,36 p. 100 |
| Acide phosphorique non désagrégé..... | 4,69 — |

Si l'on voulait doser l'acide phosphorique de la partie insoluble dans l'eau, on recueillerait sur un filtre le dépôt qui s'est formé dans le ballon d'un litre, on le laverait et l'on y doserait l'acide phosphorique comme dans les phosphorites naturels.

L'acide phosphorique rétrogradé crée aux fabricants de superphosphate de grandes difficultés lorsque les consommateurs et les stations agronomiques n'admettent que de l'acide phosphorique soluble dans l'eau. Un pareil acide est toujours libre et il ne peut être absorbé par aucune plante, il ferait même périr toute semence et toute plante, s'il n'y avait pas dans le sol du carbonate de calcium pour le transformer en acide rétrogradé. Il est donc évident que l'acide phosphorique ne peut être employé en agriculture qu'à l'état combiné (au calcium, au fer, à l'aluminium, etc.). La désagrégation avec l'acide sulfurique n'a pas d'autre but que de détruire la cohésion naturelle du phosphate ou de la cendre d'os, et de produire par la précipitation ultérieure avec le carbonate de calcium un phosphate de calcium contenant un acide phosphorique hydraté, dans un état de division extrême et facilement absorbable. Cela est en parfait accord avec ce fait montré par l'expérience que la poudre d'os très fine et le phosphate de

calcium provenant de la fabrication de la colle d'os sont tout aussi fertilisants que les superphosphates, bien que les premiers ne renferment pas de traces d'acide phosphorique soluble. Il serait par suite rationnel d'analyser les superphosphates en dosant ensemble l'acide phosphorique déjà rétrogradé et celui qui est destiné à subir ultérieurement la rétrogradation, c'est-à-dire l'acide libre. Le fabricant est maintenant forcé d'employer 25 à 30 p. 100 d'acide sulfurique en plus de ce qui est nécessaire pour la désagrégation des phosphates et leur transformation en phosphate acide de calcium, et cela seulement pour obtenir l'acide phosphorique libre exigé lors de l'analyse. Cette condition est désavantageuse aussi bien pour le fabricant que pour le consommateur, car le premier ne peut pas donner pour rien l'acide sulfurique et le dernier ne doit pas le payer. Mais l'acide sulfurique libre est beaucoup moins cher que lorsqu'il est en combinaison dans le sulfate de calcium. Se basant sur ces faits, on devrait chercher dans la fabrication des superphosphates à n'employer que la quantité d'acide sulfurique qui est nécessaire pour former le phosphate acide de calcium, mais pas d'acide phosphorique libre, et un pas de plus conduirait à précipiter dans la fabrique même le phosphate acide de calcium par la chaux. Cela aurait encore cet autre avantage que les masses seraient plus faciles à dessécher et les sacs ne seraient plus détériorés par l'acide, et on n'aurait pas à s'occuper d'acide phosphorique rétrogradé. Mais la chimie analytique devrait trouver un moyen pour séparer le phosphate de calcium sec précipité de la poudre du phosphate naturel et le doser à part.

Sans aller aussi loin, les fabricants *Albert* et *Siegfried* ¹ proposent de doser l'acide phosphorique libre et l'acide rétrogradé en une seule opération, et ils se servent dans ce but d'une solution alcaline de tartrate d'ammonium, obtenue en saturant 240 gr. d'acide par l'ammoniaque, ajoutant ensuite 14 C. C. de cette dernière et étendant à un litre. Pour dissoudre le superphosphate, on prend pour 1 gr. de ce dernier 40 C. C. de la liqueur précédente, et, après avoir trituré dans un mortier à bec jusqu'à division aussi compétè que possible, on verse le tout dans un ballon de 100 C. C. ; au bout d'une heure on achève de remplir jusqu'à la marque, on filtre et on précipite 50 C. C. du liquide filtré (= 0,5 gr. de superphosphate) avec la solution de chlorure de magnésium, puis on titre le sel double après lavage à l'aide de la solution d'uranium.

Comme on le sait, *R. Frésenius* ² a recommandé le citrate d'ammonium pour l'extraction de l'acide phosphorique rétrogradé, mais il repousse l'extraction simultanée des acides soluble et désagrégé par le même moyen, parce qu'il se forme du citrate acide d'ammonium, qui attaque aussi le

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVI, 182.

² *Ibid.*, X, 154.

phosphate pur. Cet inconvénient serait évité par l'emploi de tartrate alcalin d'ammonium.

Cependant, dans une communication subséquente, *Albert et Siegfried*¹ renoncent à l'emploi du tartrate d'ammonium et ils déclarent que le citrate d'ammonium proposé par *Frésenius* mérite la préférence, parce qu'il précipite les phosphates de calcium, tandis que le tartrate d'ammonium donne naissance à du tartrate de calcium insoluble, qui enveloppe les phosphates de calcium et empêche leur dissolution complète.

*C. Glaser*² emploie, à la place du citrate d'ammonium, pour le dosage de l'acide phosphorique rétrogradé, une solution saturée à froid d'oxalate d'ammonium. Après l'extraction de l'acide phosphorique soluble, on introduit le filtre avec le résidu dans un gobelet de verre et on le fait bouillir pendant 10 minutes avec 100 C. C. de cette solution, on filtre et on lave le résidu à l'eau bouillante. Pour doser l'acide phosphorique dans la solution filtrée, on fait bouillir avec de l'acide azotique et on procède d'après une des méthodes décrites précédemment. Cette méthode donnerait des résultats assez satisfaisants pour la fabrication, lorsque la teneur en fer du superphosphate est faible.

*Petermann*³ a modifié la méthode de *Frésenius* pour le dosage de l'acide phosphorique rétrogradé. Relativement à la quantité de substance à employer, *Petermann* se base sur la teneur de l'objet soumis à l'essai et il prend, par exemple, 10 gr. pour l'analyse des engrais mixtes, des superphosphates ammoniacaux, etc., 5 gr. pour celle des superphosphates et seulement 2 gr. pour les phosphates précipités. Pour préparer la solution de citrate d'ammonium, on neutralise de l'acide citrique par l'ammoniaque et avec de l'eau on étend la solution jusqu'à la densité 1,09. On ajoute à cette liqueur 50 C. C. d'ammoniaque par litre. On ne peut pas éviter l'emploi de la solution ammoniacale surtout lorsqu'on veut doser en une seule opération l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide soluble dans le citrate d'ammonium, parce qu'avec une solution neutre l'acide phosphorique libre formerait un citrate acide, qui attaquerait aussi le triphosphate de calcium non désagrégé.

Pour effectuer le dosage, on introduit 100 C. C. de la solution ammoniacale de citrate dans une petite fiole à jet et avec ce liquide on fait tomber la quantité pesée de superphosphate dans un petit mortier de porcelaine, on broie la masse avec le pilon et on la jette avec toute la solution de citrate dans un ballon de 500 C. C. On chauffe maintenant pendant une heure au bain-marie à 35° le contenu du ballon, on étend avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite et on filtre. Lorsque le liquide a com-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 220.

² *Ibid.*, XXIV, 281.

³ *Ibid.*, XIX, 141, 374.

mencé à filtrer clair (les premières portions sont généralement troubles), on recueille 50 à 100 C. C. du liquide filtré et on précipite l'acide phosphorique par la solution de chlorure de magnésium. Pour séparer le précipité, ainsi que pour le transformer en pyrophosphate de magnésium, on procède comme il a été dit précédemment. A cause de la présence de l'acide citrique, il faut abandonner à un long repos le liquide mélangé avec la solution de chlorure de magnésium.

D'après les expériences de *Herzfeld* et *Feuerlein*¹, la méthode de *Petermann* donne des résultats un peu trop forts, parce qu'il se précipite toujours avec le phosphate ammoniaco-magnésium une petite quantité d'un sel double de calcium de la composition $\text{CaAzH}^4\text{PO}^4 + x \text{H}^2\text{O}$, qui est d'autant plus grande que la solution citrique est plus riche en phosphate tricalcique. C'est pour cela que *Herzfeld* et *Feuerlein* recommandent de redissoudre le précipité et de le précipiter de nouveau. Pour doser l'acide phosphorique rétrogradé, ils déterminent l'acide phosphorique total et l'acide phosphorique *insoluble* dans le citrate d'ammonium; l'acide phosphorique assimilable se déduit par différence. Ils emploient la solution de citrate mentionnée précédemment (p. 520, note). Lorsque l'acide phosphorique soluble est éliminé, on verse sur le résidu 100 C. C. de la solution citrique, on filtre au bout d'une heure et on lave le résidu avec 150 C. C. de la même solution. Maintenant on incinère le filtre dans une capsule en platine, on fait digérer pendant 10 minutes environ avec de l'acide azotique, on filtre, on lave le résidu à l'eau bouillante et on neutralise le liquide filtré avec une lessive de potasse, jusqu'à ce que le précipité de phosphate de calcium ne disparaisse plus que lentement. On étend le liquide à 100 C. C. et on y ajoute 25 C. C. d'acétate de sodium (100 gr. d'acétate de sodium, 100 C. C. d'acide acétique et 1000 C. C. d'eau). On étend le liquide à un volume déterminé et l'on en prend une partie aliquote pour le titrage avec la solution d'uranium.

Suivant *C. Mohr*², la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, dans la méthode de *Petermann*, en présence d'acide citrique, ne serait pas complète, et il propose, comme le fait *Chevron*³, d'oxyder une partie aliquote de la solution avec un égal volume d'acide azotique fumant et de séparer l'acide phosphorique à l'aide de la solution molybdique. *Petermann*⁴ repousse cette complication et cherche à démontrer que les nombres de *Mohr* sont encore moins concordants que les résultats obtenus d'après sa méthode.

Nous avons déjà dit précédemment que le titrage de l'acide phosphorique

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XX, 191.

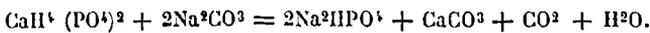
² *Ibid.*, XXXIII, 487.

³ *Bulletin de l'Académie de Belgique*, 1879, 98.

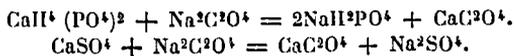
⁴ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 175.

avec la solution d'uranium en présence de grandes quantités de fer est inapplicable. Pour pouvoir se servir de la méthode en pareils cas, *C. Mohr*¹ précipite le fer avec une solution à 5 p. 100 de ferrocyanure de potassium, que l'on ajoute goutte à goutte jusqu'à ce qu'une goutte produise avec la solution d'uranium une légère coloration rougeâtre ou brune, et ensuite on titre avec l'uranium comme à l'ordinaire.

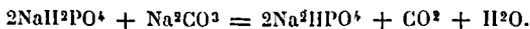
Nous avons déjà parlé du dosage alcalimétrique du phosphate acide de calcium. *A. Mollenda*² titre la solution du superphosphate à l'aide d'une liqueur normale de carbonate de sodium. Il se produit alors la décomposition suivante :



Cependant comme les solutions des superphosphates contiennent toujours du sulfate de calcium, qui avec le carbonate de sodium se transforme en carbonate de calcium, la chaux est généralement séparée tout d'abord. Le réactif le plus convenable est l'oxalate de sodium, qui transforme le phosphate acide de calcium en phosphate acide de sodium et le sulfate de calcium en oxalate de calcium :



On ajoute l'oxalate de sodium en léger excès et, avec le carbonate de sodium, on titre le phosphate acide de sodium, sans séparer le précipité :



Mollenda emploie comme indicateur de la réaction finale la teinture de tournesol. On chauffe à l'ébullition le liquide à titrer et on ajoute le carbonate de sodium, jusqu'à ce que la couleur reste bleue même après refroidissement.

1 C. C. de solution demi-normale de carbonate de sodium correspond à 0,03543 gr. d'acide phosphorique ($\text{P}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}$).

d. COPROLITHES.

Ce sont des excréments d'animaux fossiles, qui ont été fortement altérés par des infiltrations de toutes sortes. Ils sont durs comme de la pierre et ne peuvent servir qu'à la préparation des superphosphates. Ils renferment toujours de la matière organique, qui fait mousser les liquides ; on y trouve aussi des combinaisons du fluor. Il est donc nécessaire, avant

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIX, 150; XXI, 217.

² *Ibid.*, XXII, 155.

l'analyse, de les chauffer légèrement au rouge dans un creuset de platine. La masse pesée, puis calcinée, est attaquée par l'acide chlorhydrique; on évapore, on précipite la chaux et le fer et on opère comme avec des phosphorites. Quand le liquide filtré forme avec l'acétate de sodium un abondant précipité de couleur claire, il y a à présumer la présence de l'alumine et il faut alors séparer l'acide phosphorique avec le molybdate d'ammonium, ou d'après une des méthodes décrites précédemment.

Outre les méthodes que nous venons de décrire, on en a encore indiqué d'autres, mais elles ne sont pas généralement employées. Ainsi on pourrait désagréger le phosphorite ou la poudre d'os avec de l'acide azotique ou chlorhydrique et précipiter avec l'ammoniaque après addition de chlorure de calcium. Le phosphate de calcium est alors précipité de nouveau tel quel. La présence du fer a ici peu d'influence, parce que le poids équivalent du phosphate tribasique de calcium étant 154,665, celui du phosphate de fer est 150,68. Le sel de chaux renferme 45,815 pour 100 d'acide phosphorique, celui de fer 47,027 p. 100. Comme il passe très peu de fer dans la solution azotique, l'erreur provenant de cette légère différence ne porte que sur cette petite quantité.

L'emploi de la solution d'uranium n'est pas d'une grande netteté; il y a toujours quelque incertitude à la fin de l'opération, la réaction avec le prussiate jaune sur l'assiette en porcelaine n'est pas assez rapide, et si, après chaque essai, on n'attend pas assez longtemps, on remarque souvent que deux ou trois gouttes essayées auparavant et qui n'avaient rien donné, ont fini cependant par se colorer; il en résulte donc une certaine incertitude. On ne peut guère compter sur plus de 1/2 p. 100. La méthode par l'uranium est bonne pour la poudre d'os à cause de sa promptitude, et parce qu'elle n'exige pas la précipitation de la chaux, mais elle convient peu pour des dosages très exacts. On peut sans doute terminer de cette façon en une heure un dosage d'acide phosphorique.

Guano.

Pour connaître la valeur du guano comme engrais, il suffit de doser les éléments les plus importants, savoir : l'acide phosphorique combiné au calcium, l'azote et la potasse.

Il faut d'abord prendre un bon échantillon. Si le guano est mélangé avec des pierres, des parcelles de bois, etc., on en fait passer une assez grande quantité à travers un tamis à mailles un peu larges et on pèse les pierres, etc., qui ne passent pas. Après avoir bien mélangé ce qui a été tamisé, on en prend une portion assez notable que l'on pulvérise finement et c'est dans cette poudre fine que l'on prend l'essai. On détermine l'humidité en étalant 2 à 4 grammes de guano dans une capsule en porcelaine

sous une cloche avec du chlorure de calcium; ou bien on mesure la perte de poids après dessiccation dans une étuve à 100°. On chasse toujours ainsi un peu d'ammoniaque. Si l'on veut la doser, on place l'essai de guano dans une nacelle, dans un tube chauffé extérieurement avec de la vapeur d'eau. On fait passer dans le tube un courant d'air au moyen d'un aspirateur et on fait barboter l'air sortant dans un appareil à absorption, contenant un volume connu d'acide normal rougi avec du tournesol. *Stohmann*¹ a décrit un appareil fort commode pour cela².

On dose les parties fixes en calcinant un poids connu dans un creuset de platine ouvert et en pesant le résidu. Un bon guano du Pérou renferme jusqu'à 35 p. 100 de parties fixes. On a cependant découvert dans ces derniers temps d'autres guanos qui, sans être plus mauvais pour cela, offrent une teneur en cendre beaucoup plus grande. Un guano désigné sous le nom de *Guanillos* renferme 54 p. 100 de cendre avec 17,28 p. 100 d'acide phosphorique, tandis que les guanos du Pérou ne contiennent généralement que 10 p. 100 d'acide phosphorique; un autre guano, *Punta de Lobos*, donna 44,2 p. 100 de cendre avec 15,4 p. 100 d'acide phosphorique, et un guano de Mejillones laissa même 86,4 p. 100 de cendre avec 36,9 p. d'acide phosphorique. Cela dépend de l'âge, sous l'influence duquel il disparaît une quantité plus ou moins grande de matières organiques, tandis que les phosphates subissent une augmentation relative, mais en général le guano acquiert plus de valeur.

En dissolvant le résidu dans un acide, il ne doit pas y avoir une trop vive effervescence; sans quoi, cela indiquerait une falsification avec de la marne ou du calcaire en poudre. Si cela avait lieu, on pourrait doser le carbonate de calcium à l'aide de la méthode par perte. Si l'effervescence est faible, elle provient de la petite quantité de carbonate de calcium que contient ordinairement le guano et dont le dosage n'offre aucun intérêt.

L'acide sulfurique peut être extrait du guano naturel par le carbonate de sodium pur. Après avoir sursaturé le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum et on pèse le précipité.

Suivant l'âge et la provenance, le guano est un mélange en proportions très variables de substances solubles et insolubles. Il contient l'acide phosphorique, partie à l'état soluble dans l'eau, partie à l'état de combinaison avec le calcium et en très faible quantité avec le peroxyde de fer. Par suite de la formation graduelle d'acide oxalique, qui préexiste dans le guano, une partie de l'acide phosphorique s'est séparée de la chaux et est entrée en combinaison avec de l'ammoniaque et un peu de potasse.

¹ Classen, *Analyse quantitative*.

² Voy. Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, édit. française, par L. Gautier, p. 526.

L'azote se trouve sous trois formes différentes : 1° sous forme d'ammoniaque ; 2° sous forme d'acide azotique ; 3° sous forme de substance organique (acide urique, etc.). En outre, le guano renferme de l'acide sulfurique, de la soude, du chlore, de la magnésie et du sable. Les rognons qu'on y rencontre se sont produits par cristallisation et ils consistent en phosphate de calcium bibasique. Lorsque pour les besoins de l'analyse on les calcine, ils se transforment en pyrophosphate de calcium, qui dissous dans l'acide chlorhydrique ne peut pas, après séparation du calcium, être complètement précipité par la mixture magnésienne, à moins qu'on ne l'ait fait digérer pendant très longtemps avec une grande quantité d'acide libre. C'est pourquoi il vaut mieux, si le guano doit être calciné, humecter préalablement ce dernier avec une solution de carbonate de sodium et un peu de salpêtre et effectuer la calcination après dessiccation de la masse.

Au point de vue pratique, il n'y a aucune importance à doser séparément les trois formes de l'azote, parce qu'elles ont la même valeur. On dose donc l'azote total, d'après *Will-Varrentrapp*, sous forme d'ammoniaque par calcination avec de la chaux sodée, et dans ce cas on peut employer les méthodes décrites pour le dosage de l'ammoniaque ; on peut aussi recueillir l'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique, évaporer à siccité et doser le chlore avec la solution décime d'argent, comme il a été indiqué précédemment.

Mais le dosage de l'azote d'après *Kjeldahl* est beaucoup plus simple ; voy. p. 117.

Dosage de l'acide phosphorique. — Dans l'analyse commerciale du guano, on dose en une seule opération l'acide phosphorique combiné au calcium et l'acide soluble dans l'eau, tandis qu'on néglige celui qui peut être combiné au fer. Une calcination préalable du guano n'est pas nécessaire et cette opération peut être évitée dans ce cas.

On dissout complètement à chaud 3 gr. de guano avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'eau, on ajoute 1 à 1,5 gr. d'oxalate d'ammonium, que l'on fait dissoudre en agitant, puis 2 à 2,5 gr. d'acétate de sodium et l'on chauffe le liquide pendant longtemps presque jusqu'à l'ébullition. De cette façon l'oxalate de calcium se sépare plus facilement, et il entraîne avec lui une quantité notable de matière colorante. Il faut maintenant essayer si toute la chaux est précipitée. A cet effet, on laisse déposer, on verse un peu du liquide clair sur un verre de montre et l'on ajoute quelques gouttes d'oxalate d'ammonium. S'il ne se produit plus de précipité, la séparation de la chaux est complète et l'on filtre le liquide dans un ballon de 300 C. C., on lave et après refroidissement on remplit le ballon jusqu'au trait. Il arrive fréquemment que le liquide filtré donne encore un précipité ; mais ce dernier est formé d'une matière organique qui n'a pour ainsi dire aucune influence sur le résultat. Avec une pipette, on

prend 100 C. C. du liquide, on ajoute 1/3 de volume d'ammoniaque et l'on précipite l'acide phosphorique avec la solution de chlorure de magnésium, comme il a été dit p. 508. Le phosphate ammoniaco-magnésien est transformé par calcination en phosphate de magnésium ou bien dosé alcalimétriquement d'après *Stolba* (voy. Alcalimétrie).

La séparation de la chaux est nécessaire dans ce procédé; mais elle n'exige pas de travail particulier, puisqu'il faut toujours effectuer une filtration; on arrive donc à une précision plus grande sans plus de temps ni de peine. Le titrage avec la solution d'uranium avant la précipitation de la chaux doit être rejeté pour les mêmes raisons indiquées à propos des phosphorites. Mais on peut l'effectuer ici, si au lieu de calciner le précipité lavé on le dissout dans l'acide acétique et si ensuite on mesure avec la solution d'uranium. Tous les sels étrangers, qui peuvent exercer une influence sur la séparation du phosphate d'uranium, sont alors éliminés, et les liquides sont concentrés lorsqu'on porte sous la burette à uranium le précipité avec le filtre après l'avoir mélangé dans un gobelet de verre avec de l'acide acétique.

Si l'on veut déterminer seul l'acide phosphorique soluble dans l'eau, on prend 10 gr. de guano, on fait bouillir avec de l'eau et on filtre en lavant, jusqu'à ce que la solution de chlorure de magnésium ne produise plus de trouble. Cet extrait ne contient pas de chaux; il peut par conséquent être précipité immédiatement par le chlorure de magnésium. Le précipité lavé est transformé par calcination en pyrophosphate et pesé.

Pour doser la *chaux*, il faut d'abord calciner le guano, et en y ajoutant du carbonate de sodium et un peu de salpêtre, si l'on veut déterminer en même temps l'acide phosphorique. *Gilbert* emploie un mélange de 2 parties de carbonate de sodium et 1 partie de chlorate de potassium, et il ajoute à la substance quatre fois son poids de ce mélange. On dissout à l'ébullition la masse calcinée dans l'acide chlorhydrique et on filtre; on ajoute de l'oxalate d'ammonium et de l'acétate de sodium comme précédemment, puis on sépare l'oxalate de calcium par filtration. Après lavage, on dose la chaux à l'aide de la solution empirique de caméléon (voyez p. 210).

On peut déterminer la *magnésie* en sursaturant par l'ammoniaque la solution acétique séparée par filtration de l'oxalate de calcium, et dosant le précipité obtenu comme il a été dit précédemment.

Potasse. — On calcine avec un peu de carbonate de sodium et de salpêtre, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu de chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique, on précipite par le carbonate d'ammonium, on filtre, on évapore à siccité la solution saline, on calcine pour expulser le chlorure d'ammonium, et l'on précipite la potasse par le chlorure de platine. Du reste, en présence du bas prix des sels potas-

siques de Stassfurt, le dosage de la potasse, toujours en très faible quantité, n'indemnise pas de la peine qu'il exige.

Dans l'analyse du guano on peut encore avoir à doser les éléments suivants.

Acide carbonique. — On le dose par perte à l'aide de l'un des appareils qui seront décrits plus loin.

Carbone total. — On prend un échantillon préalablement desséché à 100° et on dose le carbone soit par calcination dans un courant d'oxygène, soit par oxydation par les acides chromique et sulfurique. Voyez, pour les détails : *Classen*, Analyse quantitative.

Acide azotique. — On épuise par l'eau une quantité pesée, on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline, on laisse déposer le précipité et l'on emploie une partie du liquide filtré pour le dosage de l'acide azotique d'après une des méthodes mentionnées précédemment.

Acide chlorhydrique. — On épuise à froid un échantillon avec de l'acide azotique très étendu, on neutralise le liquide filtré par le carbonate de sodium et on titre d'après la méthode de *Volhard*.

Acide oxalique. — Le dosage repose sur la transformation de cet acide en acide carbonique par chauffage avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, et la détermination de l'acide carbonique.

Acide urique. — On le dissout en faisant digérer le guano avec une lessive de soude très étendue. On concentre le liquide filtré par évaporation, on acidifie par l'acide chlorhydrique et au bout de vingt-quatre heures de repos on sépare l'acide urique par filtration sur un filtre desséché à 100° et pesé. On lave le précipité avec aussi peu d'eau que possible en se servant d'un appareil à succion et on dessèche à 100° jusqu'à poids constant.

L'*ammoniaque* ne peut pas être dosée par distillation avec de la potasse ou de la soude, parce que les matières protéiques contenues dans le guano sont alors décomposées avec dégagement d'ammoniaque libre. Cependant cela n'a pas lieu, si l'on emploie un lait de chaux. On peut effectuer la décomposition sous la cloche bien close d'un exsiccateur et se servir pour l'absorption d'un acide titré, acide chlorhydrique, sulfurique ou oxalique. On n'ajoute le lait de chaux que lorsque tout est préparé pour l'absorption et on couvre rapidement avec la cloche. Au bout de quarante-huit heures, la décomposition est achevée. A la place du lait de chaux, on peut aussi employer de la magnésie calcinée, mais dans ce dernier cas il est nécessaire d'effectuer la décomposition à chaud, ce que l'on peut faire dans un ballon muni d'un réfrigérant.

Pour doser l'ammoniaque dans le guano, les superphosphates et autres produits analogues, on se sert fréquemment aujourd'hui du procédé de *Knop-Wagner*, qui repose sur l'emploi d'un appareil construit spécialement pour cet usage et désigné sous le nom d'*azotomètre*. Le principe de

la méthode a déjà été indiquée précédemment (voy. Arsénite de sodium et solution d'iode) : l'ammoniaque est transformée en azote à l'aide d'une solution d'hypobromite de sodium et le gaz formé est mesuré. Pour préparer l'hypobromite de sodium (lessive de brome), on dissout 100 gr. d'hydrate de sodium (NaOH) dans 1250 C. C. d'eau et après refroidissement on mélange peu à peu en agitant 25 C. C. de brome.

L'azotomètre est représenté par la figure 131. Le vase A est destiné à

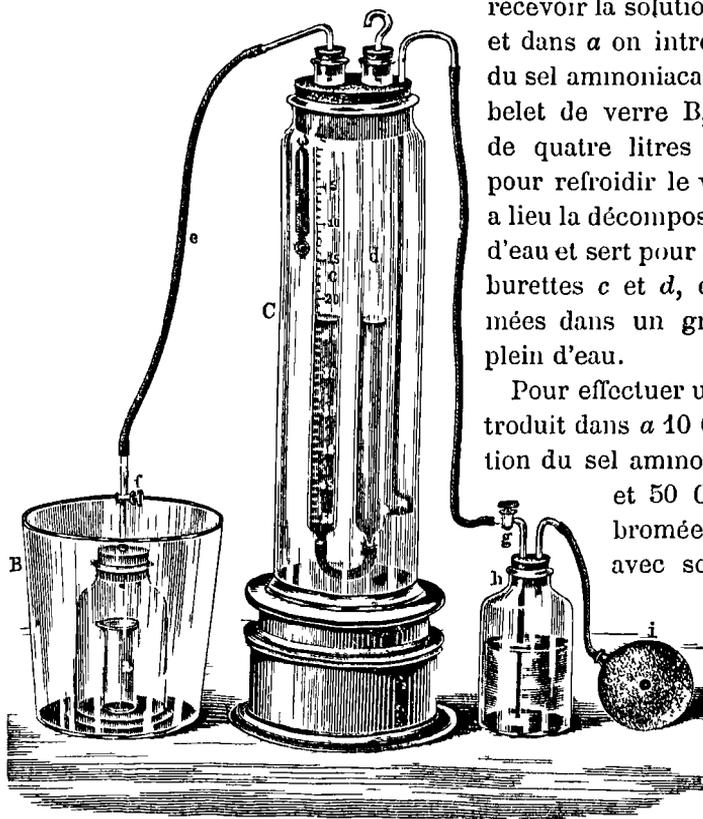


Fig. 131. — Azotomètre.

recevoir la solution d'hypobromite et dans *a* on introduit la solution du sel ammoniacal à doser. Le globelet de verre B, d'une capacité de quatre litres au moins, sert pour refroidir le vase dans lequel a lieu la décomposition ; *h* est plein d'eau et sert pour remplir les deux burettes *c* et *d*, qui sont renfermées dans un grand cylindre C plein d'eau.

Pour effectuer un dosage, on introduit dans *a* 10 C. C. de la solution du sel ammoniacal à essayer et 50 C. C. de lessive bromée. On ferme A avec soin à l'aide de son bouchon en caoutchouc et on l'introduit dans le vase réfrigérant B, rempli d'eau. Maintenant on ouvre

le robinet *f* ; à l'aide de *i* on remplit les deux burettes avec de l'eau et on arrive de nouveau au zéro. Au bout de dix minutes environ, on ferme le robinet *f* et on observe si après cinq ou dix autres minutes le niveau s'est élevé dans la burette *c*. S'il en est ainsi, il faut encore ouvrir le robinet *f* et observer de nouveau, jusqu'à ce que le niveau s'arrête définitivement au zéro. Maintenant on ouvre *g* et on laisse couler de *c* environ 40 C. C. de liquide, on retire A de B et, en inclinant et faisant tourner A, on déverse d'abord une petite portion de la solution du sel ammoniacal dans la lessive bromée, et on finit par l'y faire tomber tout entière par petites quantités, de façon que les deux liquides se mélangent. En agitant

vivement le liquide de A, on produit facilement la transformation de l'ammoniaque en azote en procédant comme il suit : on ferme d'abord le robinet *f*, puis on agite, on ouvre *f* et on recommence ainsi jusqu'à ce que le niveau du liquide en *c* ne s'abaisse plus. Lorsqu'il en est ainsi, on place A dans le réfrigérant B et, après que le contenu de ce dernier a pris la température ordinaire, au bout de dix minutes environ, on fait couler, en ouvrant le robinet *g*, une quantité du liquide des burettes suffisante pour que le niveau soit à la même hauteur dans les deux. Maintenant, on lit le volume du gaz azote, on observe la température et la hauteur barométrique et l'on calcule le poids de l'azote.

Dans le calcul il faut tenir compte de la quantité d'azote absorbée par la lessive bromée. *Dietrich* a dressé pour ce cas spécial deux tables, que nous donnons à la fin de cet ouvrage.

Si par exemple on a obtenu 22 C. C. d'azote à 16° de température et 756^{mm} de pression barométrique, il est resté dissous dans la lessive bromée, d'après la table I, 0,58 C. C. d'azote. D'après la table II, le poids de

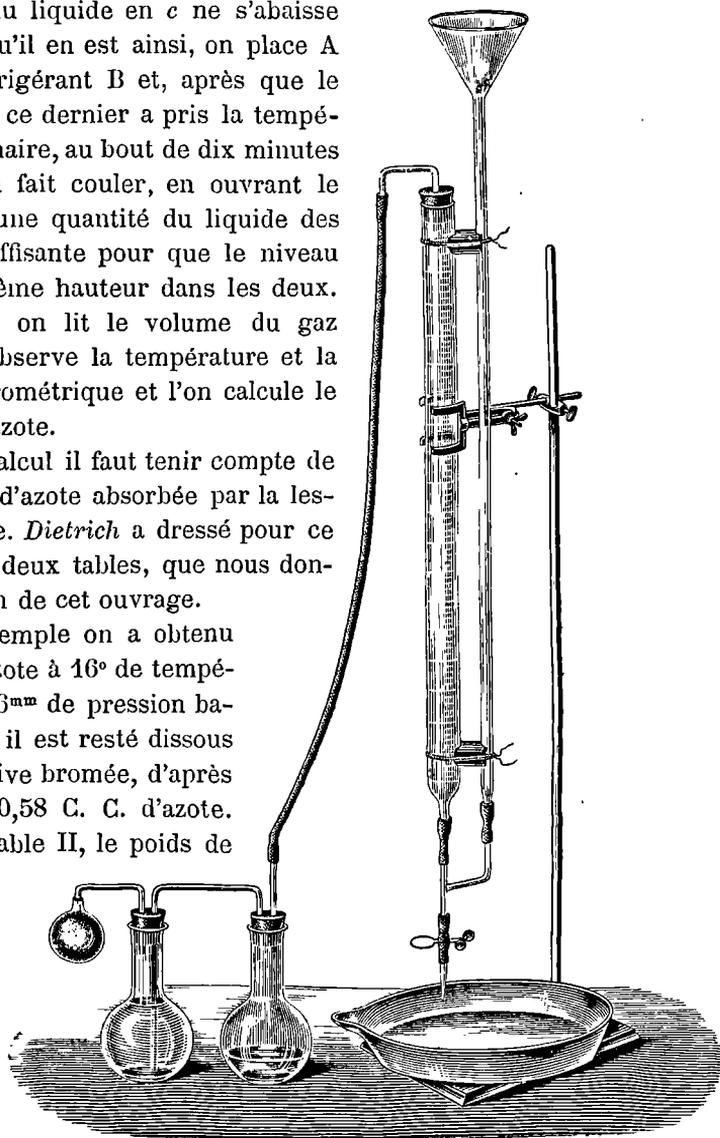


Fig. 132.

1 C. C. d'azote est égal à 1,15969 milligr. ; il y a par conséquent dans la substance $22 + 0,58 = 22,58$ C. C. ou 26,19 milligr. d'azote.

On peut aussi se servir comme azotomètre de l'appareil représenté par la figure 132 et destiné au dosage de l'acide carbonique (voy. Acide car-

bonique). Le sel ammoniacal à doser est introduit dans le premier ballon, qui au moyen d'un tube en caoutchouc est en communication avec le tube mesureur. Le second ballon renferme la lessive bromée et un ballon en caoutchouc fermé sert pour faire passer le liquide du ballon de gauche dans celui de droite. Le ballon se gonfle de nouveau et l'air du flacon de droite est aspiré dans celui de gauche, sans que pour cela le volume total du gaz soit changé. On fait couler de l'eau par le robinet à pince jusqu'à ce que les deux niveaux liquides soient égaux et on lit.

Le *nitromètre* perfectionné de *Lunge* peut également très bien servir d'azotomètre ¹.

Il n'est pas possible dans un chargement de guano de prendre un échantillon même seulement approximativement exact, qui donne la teneur moyenne. On ne peut pas non plus le faire dans un sac de guano du Pérou, si ce dernier renferme des rognons, des pierres, des fragments de bois ou de paille et d'autres impuretés. C'est pour cela que les négociants en gros de Hambourg repoussent toute garantie de la teneur, lorsque l'achat est fait sur le navire. Un mélange intime ne serait possible que si l'on séparait par tamisage les parties grossières pour les broyer et ensuite mélanger le tout. Mais cela est presque impraticable à cause de la consistance pulvérulente du guano et des quantités sur lesquelles il faudrait opérer. Les méthodes analytiques que nous suivons maintenant sont encore loin d'être bonnes pour des échantillons pris dans ces circonstances. Nous déterminons l'acide phosphorique à 1/10 p. 100 près dans l'échantillon, celui du sac pas même à 1 p. 100 et celui d'un chargement à peine à 3 p. 100 près.

Les analyses suivantes montrent les différences que présentent les différents guanos :

| | CENDRE P. 100 | ACIDE PHOSPHORIQUE SOLUBLE P. 100 | ACIDE PHOSPHORIQUE INSOLUBLE P. 100 | ACIDE PHOSPHORIQUE TOTAL P. 100 |
|-----------------------------|------------------|--|--|--|
| Guano du Pérou (moyenne)... | 33-35 | 3 | 7,5 | 10,5 |
| Guanilla..... | 53,3 | 8,2752 | 9,1008 | 17,370 |
| Punta de Lobos..... | 44,2 | 9,9344 | 5,4896 | 15,424 |
| Pavellon de Pica..... | 39,0 | 6,0928 | 8,3712 | 14,464 |
| Mejillones..... | 86,4 | 0,0832 | 34,368 | 34,284 |

¹ Voy. *Chemische Industrie*, 1885, p. 161.

Le guano de Mejillones se présente sous forme d'une poudre fine brunnâtre, avec une teneur très élevée en acide phosphorique, et il doit plutôt être placé à côté des phosphorites naturels et être analysé comme ces derniers.

Le guano désagrégé par l'acide phosphorique est une découverte calculée pour la bourse du cultivateur. Le guano naturel, après avoir été finement divisé, n'a pas besoin de désagrégation comme les phosphorites compacts. Tout ce qu'il contient est dans un état de division extrême et sous une forme très facilement assimilable. Le fabricant a l'avantage d'augmenter notablement le poids du guano par formation de sulfate de calcium hydraté, et le cultivateur paye l'acide sulfurique dont il n'a pas besoin ou qu'il peut avoir à un prix beaucoup plus bas dans le plâtre moulu.

L'analyse des excréments humains et des engrais qu'on en fabrique, tels que poudrette, urates, urinates, etc., lesquels sont souvent falsifiés, se réduit au dosage de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque. Ce que nous avons dit suffit pour faire connaître la marche à suivre. Si l'engrais doit servir à une plante particulière, il y a certains éléments qu'il faut doser à part, telle serait la potasse dans un engrais destiné à la vigne.

Gypse.

En faisant digérer du gypse en poudre fine avec du carbonate de sodium, il est décomposé et il se forme du carbonate de calcium. 85,825 parties de gypse hydraté exigent 52,925 parties de carbonate de sodium. Il ne reste donc qu'à titrer alcalimétriquement la quantité de carbonate de sodium non décomposée.

α. MÉTHODE PAR RESTE.

On pèse 3 grammes de gypse, on y ajoute 2,646 gr. de carbonate de sodium chimiquement pur, desséché et récemment chauffé, on laisse digérer assez longtemps avec de l'eau dans le ballon jaugé de 300 C. C. et on laisse déposer. On prend 100 C. C. du liquide et on titre alcalimétriquement avec l'acide chlorhydrique normal.

Dans notre système, 2,646 gr. de carbonate de sodium correspondent à 50 C. C. d'acide normal. On retranche donc de 50 C. C. le triple des C. C. employés au titrage des 100 C. C. de la liqueur essayée et on calcule la différence en gypse, en la multipliant par 0,0858; en multipliant par 0,06786, on aura le sulfate de calcium anhydre, et par 0,03993 on aura l'acide sulfurique.

b. DOSAGE DIRECT.

On fait digérer un poids connu de gypse avec un excès de carbonate de sodium, on filtre, on lave le résidu sur le filtre et on titre alcalimétriquement le carbonate de calcium.

Dans le liquide filtré on pourra précipiter l'acide sulfurique avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de baryum, ou le mesurer alcalimétriquement. On sature exactement le carbonate de sodium par l'acide azotique. On fait digérer le liquide avec du carbonate de baryum en y faisant passer un courant d'acide carbonique (p. 134), on filtre et on dose le carbonate alcalin avec l'acide chlorhydrique normal.

Sulfate de sodium.

Le sulfate de sodium brut calciné est livré au commerce pour la fabrication du verre. Le sulfate qui est employé pour la soude est obtenu par le fabricant lui-même et les matières étrangères qui sont nuisibles pour la fabrication du verre n'ont aucune importance pour les fabricants de soude. Pour l'obtenir à bas prix, on traite une seule fois le sel marin par l'acide des chambres de plomb.

Voici les points essentiels à examiner :

1. La partie insoluble, provenant généralement de la sole du four. On dissout de 5 à 10 grammes dans de l'eau chaude, on filtre et l'on pèse le résidu.

2. L'acide libre. Le liquide filtré en 1 est titré avec la potasse normale décime et le tournesol.

3. Le chlore. Dans le liquide 1 on dose le chlore avec la liqueur décime d'argent et on le calcule en chlorure de sodium.

4. Le peroxyde de fer. On précipite par l'ammoniaque ou le sulfure d'ammonium la dissolution légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique. On dissout le précipité lavé dans de l'acide sulfurique étendu, on réduit avec le zinc dans une capsule en platine et on titre avec le caméléon. C'est un dosage que le fabricant de verre tient à connaître très exactement. Pour cette raison, la précipitation du peroxyde de fer et son dosage séparé doivent être préférés au procédé plus simple, dans lequel l'oxyde est dosé dans la solution chlorhydrique.

Pour doser le sulfate de sodium dans le sulfate, *Bertrand*¹ dissout 1 gr. du sel dans l'eau bouillante, précipite par l'eau de baryte en excès et filtre après refroidissement. On élimine l'excès de baryte dans le liquide filtré

¹ *Moniteur scientifique*, II, 491.

en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur chauffée à l'ébullition, on filtre après refroidissement pour séparer le carbonate de baryum et à l'aide d'un acide normal on dose le carbonate de sodium formé, qui correspond au sulfate de sodium.

Chlorure de potassium et chlorure de sodium.

Le chlorure de potassium du commerce renferme toujours du chlorure de sodium qui en diminue la valeur. Le dosage des deux est toujours assez long; ce qu'il y a de mieux à faire est encore de doser alcalimétriquement la potasse, en la transformant en bitartrate. *Anthon*¹ a proposé de doser le chlore avec la solution d'argent et d'en déduire, connaissant le poids du mélange, le poids du chlorure de sodium. Il a calculé pour cela des tables, d'après les formules d'analyses indirectes. On pèse 2,71 gr. du mélange des sels légèrement chauffé au rouge, on les dissout dans 40 C. C. et on titre le chlore dans 4 C. C. Voici le tableau des rapports du chlorure de sodium, correspondant aux C. C. de solution décime d'argent, rapportés aux 40 C. C. de la dissolution :

| NOMBRE DE C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT EMPLOYÉS | QUANTITÉ P. CENT DE CHLORURE DE SODIUM | NOMBRE DE C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT EMPLOYÉS | QUANTITÉ P. CENT DE CHLORURE DE SODIUM |
|---|--|---|--|
| 36,3 | 0 | 39,3 | 30 |
| 36,4 | 1 | 39,8 | 35 |
| 36,5 | 2 | 40,3 | 40 |
| 36,6 | 3 | 40,8 | 45 |
| 36,7 | 4 | 41,3 | 50 |
| 36,8 | 5 | 41,8 | 55 |
| 37,3 | 10 | 42,3 | 60 |
| 37,8 | 15 | 42,8 | 65 |
| 38,3 | 20 | 43,8 | 70 |
| 38,8 | 25 | | |

Rien qu'à l'inspection de ce tableau on voit que la méthode n'est pas exacte; 1/10 de C. C. de solution décime d'argent correspond déjà à plus de 1 pour 100 de chlorure de sodium. De plus, il ne doit pas y avoir de substances étrangères, pas de sulfate, car alors on ne connaît plus la somme du poids des chlorures, et il ne suffirait pas de précipiter l'acide sulfurique par un sel de baryum, car ce n'est pas l'acide sulfurique en lui-même qui

¹ *Dingler's polyt. Journ.*, LXXI, 286.

gène, mais sa présence ne permet pas de connaître la somme des poids de chlorures. *Frésenius*¹ avait déjà rejeté ce procédé en montrant que 2 p. 100 de sulfate ou d'azotate entraînent une erreur de 7 p. 100 dans l'évaluation du chlorure de sodium. Il n'y a donc pas d'autre moyen que de doser la potasse comme nous l'avons dit plus haut.

Poudre à tirer.

Toutes les analyses de poudres ont perdu presque toute leur importance depuis que de nombreuses recherches ont démontré que les conséquences déduites de la composition n'étaient pas en accord avec les résultats réels de la combustion. En admettant la composition théorique de 1 équivalent de salpêtre, 1 équiv. de soufre et 3 équivalents de carbone, on calculait sur le papier qu'il devait en résulter 3 équivalents d'acide carbonique et 1 équivalent d'azote, formant ensemble le produit gazeux, et 1 équivalent de sulfure de potassium (K^2S) comme résidu. En outre, 1 gramme de cette poudre normale devait fournir 330,9 C. C de gaz à 0° et à la pression 760 mm. Mais, au lieu de cela, le gaz de la poudre renferme, outre l'acide carbonique, une quantité notable d'oxyde de carbone; une partie du charbon ne brûle pas et le résidu ne contient que des traces de sulfure de potassium, mais beaucoup de sulfate de potassium, et moitié du poids de ce dernier en carbonate de potassium; enfin les gaz, au lieu d'occuper 330,9 C. C., ont un volume de 226,5 C. C. seulement. Les produits de la combustion sont dans certaines limites tout à fait indépendants du grain de la poudre et le fait de l'explosion fait en quelque sorte disparaître les différences sous ce rapport, de telle sorte que des poudres de différentes compositions donnent les mêmes produits dans la même proportion, et produisent les mêmes effets². On ne gagne donc pas grand'chose à faire des analyses exactes, puisqu'on n'en peut pas tirer de conséquences.

On dose l'humidité en séchant au bain-marie jusqu'à 60 ou 70° pour éviter une perte de soufre par sublimation; plus simplement on opère sous une cloche à côté de chlorure de calcium, en y plaçant sur du sable chauffé à 60 ou 70° une capsule de porcelaine contenant la poudre, et on laisse refroidir. On place alors la poudre sans la broyer sur un filtre pesé et desséché sous la même cloche. Avec la fiole à jet on fait passer dans le filtre sur la poudre un filet d'eau bouillante et on reçoit le liquide filtré dans une petite capsule en platine ou en porcelaine. On épuise complètement la poudre, on évapore la solution de salpêtre et on pèse celui-ci

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, I, 110.

² Voy. *Frésenius, Analyse quantitative*, 5^e édit. française, p. 823, et J. Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, édit. française par L. Gautier, p. 512.

après l'avoir chauffé jusqu'à commencement de fusion. La différence avec le poids total de la poudre donne le charbon plus le soufre.

Quand le filtre et son contenu sont de nouveau desséchés, on enlève le soufre avec le sulfure de carbone ou le sulfure d'ammonium et on a pour reste le charbon que l'on pèse après l'avoir séché à 100°. On peut avoir le soufre par différence ou en évaporant sa dissolution.

On peut aussi doser le soufre par oxydation. On mélange 1 partie de carbonate de sodium sec, 1 part. de salpêtre pur et 6 ou 8 part. de chlorure de potassium. On chauffe le mélange avec précaution dans un creuset de platine, jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille et soit devenue blanche. Après refroidissement, on dissout dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum. On traite le sulfate de baryum calciné par l'acide chlorhydrique et on pèse après nouvelle calcination et refroidissement.

Ou bien, suivant *Link* : on enlève d'abord le soufre avec le sulfure de carbone, puis le salpêtre avec l'eau et on les dose chacun séparément; on a le charbon qui reste ou bien on le dose par la méthode de combustion, ce qui cependant ne vaut pas la peine.

Dans le salpêtre retiré on peut chercher le chlore et l'acide sulfurique.

Zéolithes.

Les zéolithes sont des silicates naturels qui renferment de l'eau parmi leurs éléments, et en outre de l'alumine, des alcalis et des terres. L'eau y joue le rôle de base; ce sont des silicates très basiques, qui, réduits en poudre, se laissent tous décomposer par un simple traitement par l'acide chlorhydrique, les uns à froid, d'autres à chaud. Avec ceux qui renferment peu de silice, celle-ci se dépose en gelée ou reste dissoute dans l'acide étendu; ceux qui sont riches en silice l'abandonnent à l'état de sable.

Par la chaleur on peut chasser l'eau de tous les cristaux; cette eau y est contenue chimiquement, et par l'action de la chaleur, qui agit de l'extérieur à l'intérieur, il se forme dans le même sens des canaux par lesquels l'eau s'échappe. Elle se distingue ainsi essentiellement de la petite quantité d'eau que renferment l'augite, la hornblende, les feldspaths, les granits, etc., et qui, renfermée à l'état liquide dans de petites cavités ou des pores, ne peut s'échapper que par la rupture de ces petits espaces clos, rupture occasionnée par la chaleur ou la fusion. Lorsque l'on a chassé l'eau des zéolithes, leur composition est complètement changée. Les bases fixes restent combinées avec l'acide silicique, pour former des silicates qui ne sont plus décomposés par l'acide chlorhydrique. C'est pour cela que, pour faire leur analyse, il faut avoir une certaine quantité de matière. On dose ordinairement l'eau par la perte de poids de la substance calcinée dans un

creuset de platine fermé; on peut aussi peser l'eau que l'on arrêtera dans un tube à chlorure de calcium. Dans ce dernier cas, on chauffe la matière réduite en poudre dans une nacelle placée dans un tube à combustion, à travers lequel on fait passer un courant d'air sec à l'aide d'un aspirateur.

Pour faire l'analyse, on réduit le minéral en poudre, on le traite par l'acide chlorhydrique et l'on évapore à siccité au bain-marie, en chauffant à la fin un peu plus fort, à 170° environ, pour chasser toute l'eau. Sans cette précaution, il se dissout toujours un peu de silice et on en retrouve alors dans tous les précipités. On évapore ordinairement deux fois avec de nouvel acide. On lave la silice éliminée, on la dessèche, on la calcine avec précaution en couvrant d'abord le creuset et on la pèse après refroidissement en présence de chlorure de calcium.

Dans le liquide filtré, on précipite l'alumine et le peroxyde de fer par l'ammoniaque à l'ébullition, et on les sépare et on les dose par les méthodes connues.

Dans le liquide séparé de l'alumine, on précipite la chaux avec l'oxalate d'ammonium, et dans le liquide séparé de ce dernier par filtration on dose la magnésie avec le phosphate de sodium et d'ammonium, s'il n'y a pas d'alcalis.

En présence de grandes quantités de calcium, le précipité produit par l'ammoniaque n'est pas tout à fait pur. On acidifie le liquide précipité par l'ammoniaque avec de l'acide acétique et on neutralise l'excès d'acide avec de l'ammoniaque très étendue, de façon que le liquide conserve encore une légère réaction acide. Ou bien on verse sur un filtre le liquide clair surnageant le précipité, on dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique et on recommence la précipitation dans la solution fortement étendue d'eau.

S'il y a des alcalis, mais pas de terres (mésotype), on évapore le liquide séparé de l'alumine par filtration, et on pèse les alcalis à l'état de chlorures, après avoir éliminé le sel ammoniac par la chaleur. S'il y a de la potasse, on ne peut la doser qu'avec le chlorure de platine.

S'il y a des alcalis et des terres, on évapore à siccité le liquide séparé de l'alumine, on chasse le sel ammoniac par vaporisation, et l'on traite le résidu par du carbonate d'ammonium solide et la dissolution d'ammoniaque. On précipite ainsi la chaux et la magnésie, cette dernière à l'état de sel double, et les alcalis restent seuls dans la dissolution. On lave avec une dissolution saturée de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque. On sépare les deux terres avec l'oxalate d'ammonium et on calcine les chlorures alcalins que l'on pèse.

La séparation du calcium et du magnésium peut aussi être effectuée de la manière suivante : On précipite d'abord le premier par l'oxalate d'am-

monium, on évapore le liquide filtré à environ 25 C. C., on ajoute de l'oxalate d'ammonium, on chauffe à l'ébullition et on ajoute à peu près un volume égal d'acide acétique concentré. On précipite ainsi de l'oxalate de magnésium. Après six heures de repos dans un lieu chaud, on filtre le précipité, on le lave avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'alcool et d'eau et l'on évapore à siccité le liquide filtré. Après élimination des sels ammoniacaux par la chaleur, on humecte le résidu avec de l'acide sulfurique, on le calcine et l'on détermine le poids des sulfates alcalins. Pour doser le potassium à côté du sodium, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et l'on précipite le potassium par le chlorure de platine.

Augite. — Hornblende.

Ce sont presque des monosilicates de protoxyde de fer, de calcium, de magnésium, avec ou sans alumine. Les augites et les hornblendes qui se rencontrent dans les roches primitives (basalte, dolérite, syénite, etc.) renferment toutes de l'alumine. Ces minéraux ne renferment pas d'eau chimiquement combinée, mais seulement interposée dans leurs pores. Avant la fusion, ils ne sont pas décomposés par leur digestion dans l'acide chlorhydrique, bien qu'on puisse ainsi leur enlever un peu de fer sous forme de peroxyde et de protoxyde; il n'est pas bien certain non plus qu'après la fusion ils soient complètement décomposés par l'acide chlorhydrique. *Mitscherlich* a fondu du basalte sur un fil de platine dans la flamme du gaz oxy-hydrogène et il l'a trouvé ensuite complètement décomposable par les acides; il en est de même du basalte fondu dans un fourneau à manche et moulé. Leur densité diminue notablement après la fusion, comme cela arrive avec tous les silicates.

Comme ils ne contiennent pas d'alcalis, à moins qu'ils ne soient mélangés avec du feldspath, on peut les désagréger avec les alcalis. On opère dans un creuset de platine avec un mélange de carbonate de potassium et de sodium, dont on peut encore augmenter la fusibilité par une addition de chlorure de potassium et de chlorure de sodium.

L'absence d'alcalis rend alors l'analyse fort simple. Après avoir séparé la silice, on précipite par l'ammoniaque, on sépare le peroxyde de fer de l'alumine par la potasse, et dans la liqueur filtrée on dose la chaux et la magnésie par la méthode connue.

Pour doser directement le protoxyde de fer, on effectue la décomposition du minéral dans une atmosphère d'acide carbonique ou de vapeur d'eau. *Cooke* ¹ a construit pour cela un appareil particulier. Pour décomposer le minéral, on l'arrose dans un creuset de platine avec un mélange

¹ Voy. Classen, *Analyse quantitative*.

d'acide sulfurique concentré et d'acide fluorhydrique. Ce dernier ne doit pas contenir de substances organiques oxydables par le caméléon; avant de s'en servir, il faut le distiller avec un peu de permanganate de potassium dans une cornue en platine. La décomposition achevée, on titre le protoxyde de fer avec le caméléon. *A. R. Leeds*¹ évite la préparation à l'état pur de l'acide fluorhydrique et effectue la décomposition dans une cornue en plomb avec chapiteau.

Dans une capsule en platine on arrose le minéral en poudre fine avec 10 C. C. d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'eau, on introduit dans la cornue de plomb une quantité convenable de spath fluor (environ 15 gr.), puis la capsule en platine, on élimine l'air au moyen d'acide carbonique et maintenant on ajoute au spath fluor par la tubulure de la cornue, à l'aide d'une pipette, de l'acide sulfurique concentré. On chauffe en faisant passer à travers la cornue un courant faible d'acide carbonique, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide fluorhydrique par le col de la cornue, et on laisse agir l'acide sur le minéral. La décomposition est généralement complète au bout d'une heure. On retire la capsule de platine de la cornue, on étend avec de l'eau bouillie et on titre avec le caméléon.

Feldspaths.

On désigne ainsi, en général, un des éléments exempt de fer des roches silicatées cristallines, comme le granit, la syénite, le basalte, la dolérite, etc. Parmi les feldspaths on trouve les composés naturels les plus siliceux, ainsi des trisilicates dans l'orthoclase et l'albite, et aussi les composés les moins siliceux, tels que la labradorite et l'oligoclase. Tous les feldspaths renfermant beaucoup d'acide silicique ne sont pas attaqués par les acides, ainsi que quelques modifications de la labradorite. Comme ils contiennent tous des alcalis, leur analyse est assez compliquée et exige deux désagré- gations : une avec l'acide fluorhydrique pour doser les alcalis, l'autre avec les alcalis pour doser tous les autres éléments. Ou bien, si l'on veut tout connaître en une seule opération, il faut attaquer par le carbonate de baryum et un peu de chlorure de baryum.

Comme dans la plupart des cas il y a à la fois de la potasse et de la soude, il faut les séparer ou au moins doser la potasse seule.

La désagré- gation par le carbonate de potassium et de sodium se fait à la manière ordinaire : séparation de la silice, précipitation de l'alumine avec un peu de peroxyde de fer, dosage du fer dans le précipité pesé et évaluation de l'alumine par différence.

Pour doser les alcalis et l'alumine, on opère dans une capsule en pla-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVI, p. 323.

tine avec l'acide fluorhydrique en dissolution, ou le fluorure d'ammonium, ou le fluorure de baryum avec l'acide sulfurique. Tout silicate, qui doit être attaqué par un fluorure, doit être d'abord réduit en poudre très fine et soumis à une haute température. On met la poudre pesée dans un petit creuset en platine à parois épaisses, on place celui-ci dans un creuset de Hesse en entourant le creuset de platine de magnésie ou d'amiante, on lute le couvercle du creuset en terre et on porte au rouge cerise assez longtemps dans un fourneau à vent, sans cependant chauffer au point de fondre la poudre. Sous l'action de la chaleur, la silice passe de l'état cristallin qu'elle possède dans le feldspath à l'état amorphe, et la densité du minéral diminue de 0,250, tandis que le volume augmente dans la même proportion ¹. La raison pour laquelle la désagrégation par l'acide fluorhydrique des silicates cristallisés, tels que le grenat, l'idocrase, la tourmaline, l'axinite et d'autres, est si souvent incomplète, c'est que ces minéraux sont trop compacts; on détruit cet état physique en maintenant longtemps la substance au rouge faible, ou bien en portant moins longtemps au rouge vif.

Sans doute, on agirait mieux encore en fondant, mais alors on ne peut pas détacher la masse du creuset sans en perdre et souvent on a de grandes difficultés pour l'en retirer. Dans tous les cas, la première pesée est perdue, ou bien on ne peut en déduire que la perte de poids par calcination, due à de l'eau expulsée. On peut toujours effectuer cette détermination et noter le résultat obtenu. La teneur en eau varie ordinairement entre 1 et 2 p. 100. On broie de nouveau la poudre frittée et on la soumet à l'acide fluorhydrique, qui agit maintenant très facilement et très énergiquement. La décomposition par l'acide fluorhydrique et le fluorure d'ammonium se fait dans une capsule en platine, soit à l'air libre, soit dans une étuve fermée à évaporation, dont les carreaux peuvent alors être facilement attaqués et dépolis. On évapore ensuite à siccité avec de l'acide sulfurique pour chasser tout l'acide fluorhydrique, on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique; avec l'ammoniaque on précipite l'alumine (et le peroxyde de fer) et enfin on évapore le liquide filtré qui contient du sulfate de potassium et de sodium. Pour doser la potasse et la soude, on emploie ordinairement l'analyse indirecte, en neutralisant par le carbonate d'ammonium, chauffant au rouge et dosant l'acide sulfurique.

La méthode indirecte par les sulfates suppose que le sulfate de sodium est en quantité plus grande que le sulfate de potassium. Si ce dernier prédomine ou si la proportion du sulfate de potassium est égale à celle du sulfate de sodium, les résultats sont inexacts.

Si le feldspath renferme de la chaux, il se forme du sulfate de calcium,

¹ Voy. Fr. Mohr, *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, VII, 294.

dont une partie se dissout, tandis que la majeure partie reste insoluble. Dans ce cas, on décompose le résidu par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium; les alcalis seuls sont dissous à l'état de sulfates. Le résidu insoluble est repris par l'acide chlorhydrique et l'on y dose à la manière ordinaire l'alumine et la chaux.

L'opération est beaucoup plus simple quand on reprend les fluorures par l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide sulfurique; ou bien, suivant *Mitscherlich*, on attaque la poudre calcinée par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, on reprend par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium et on a les alcalis à l'état de chlorures; on peut traiter le résidu comme plus haut.

On pourrait analyser comme les feldspaths les roches siliceuses cristallines, tels que granits, mélaphyres, phonolithes. Mais ces analyses en bloc n'ont aucun intérêt scientifique, car ces roches sont des mélanges d'espèces minérales dont le nombre va souvent jusqu'à six, et les éléments chimiques, tels que chaux, oxyde de fer, etc., viennent de ces divers minéraux associés dans la roche. Cependant il est souvent utile de connaître la quantité de potasse, pour savoir si la désagrégation de la roche peut céder au sol des principes utiles à l'agriculture. Dans ce cas, on dirige l'analyse dans ce but et on choisit la méthode la plus simple; on fond avec l'hydrate et le chlorure de calcium, on reprend par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque caustique, on élimine la silice et on dose la potasse par le chlorure de platine.

Acide carbonique.

| I | | II | |
|-------------------------------|---|--------------------------------------|--|
| GRAMMES D'ACIDE CARBONIQUE | VOLUME EN C. C. à 0° ET A 760 ^{mm} . | C. C. DE SOLUTION DÉCIME D'ARGENT | C. C. D'ACIDE CARBON. A 0° ET A 760 ^{mm} . |
| 1 | 508,48 | 1 | 1,119 |
| 2 | 1016,96 | 2 | 2,237 |
| 3 | 1525,45 | 3 | 3,356 |
| 4 | 2033,92 | 4 | 4,475 |
| 5 | 2542,40 | 5 | 5,593 |
| 6 | 3050,88 | 6 | 6,712 |
| 7 | 3559,36 | 7 | 7,830 |
| 8 | 4067,84 | 8 | 8,949 |
| 9 | 4576,32 | 9 | 10,068 |

1. DOSAGE EN POIDS DE L'ACIDE CARBONIQUE COMBINÉ.

Dans les laboratoires on a deux méthodes différentes dans leur principe pour doser l'acide carbonique en poids :

1° La méthode par *perte de poids*, en chassant l'acide carbonique desséché ;

2° La méthode par *augmentation de poids* ou *directe*, en absorbant l'acide carbonique avec un corps convenable.

Ces deux procédés ont leurs avantages et leurs inconvénients.

Le dosage par perte de poids est le plus facile et la multiplicité des appareils imaginés pour le mettre à exécution prouve qu'on en fait un fréquent et bon usage. Ces appareils sont un peu plus lourds et offrent une plus grande surface que ceux qui servent dans le dosage par la seconde méthode.

Dans le procédé par absorption, l'appareil de dégagement est séparé des tubes à absorption, que l'on pèse seuls. C'est ce moyen qui a été repris par *Kolbe* et remis en faveur par *Frésenius*.

Les deux méthodes donnent des résultats également exacts, mais celle par perte de poids offre plus de garantie qu'on ne sera pas exposé à commettre une grande erreur. Il est, en effet, plus facile et plus sûr de chasser tout l'acide carbonique d'un vase, que d'être certain qu'on l'a recueilli sans perte dans un autre récipient. Si, soit par diffusion, soit par fermeture incomplète, le gaz s'est échappé par un autre endroit que celui par lequel il devait passer, l'erreur qui en résulte en opérant par perte de poids ne porte que sur la vapeur d'eau qui n'a pas été arrêtée, tandis que dans l'autre méthode on perd tout l'acide carbonique. De même, dans le premier cas, s'il reste de l'acide carbonique dans la partie vide de l'appareil, l'erreur ne correspond qu'à la différence entre la densité de l'acide carbonique et celle de l'air; dans la méthode par absorption, on commet une erreur égale au poids total de l'acide carbonique non chassé. Si l'on réfléchit que la méthode par perte de poids appliquée de la manière la plus primitive, tout simplement dans un gobelet à fond plat dans lequel on verse l'acide et sans faire aucune correction relative à la vapeur d'eau ¹, donne cependant des résultats encore fort acceptables, on ne saurait hésiter à regarder cette méthode comme possédant les meilleures garanties d'exactitude, d'autant que le commerce nous livre maintenant des balances d'une grande sensibilité même avec des charges assez fortes.

Nous n'indiquerons ici que les appareils les plus commodes qu'on pourrait employer pour appliquer la méthode par perte de poids. Dans tous on

¹ 4 gr. de marbre de Carrare traités de cette façon ont donné 1,771 gr. CO₂, au lieu de 1,795 qu'exige la formule.

cherche surtout à débarrasser le mieux possible l'acide carbonique de son humidité avant qu'il quitte le vase à dégagement.

L'appareil de *Frésenius* et *Will* est très répandu. Il est représenté par la figure 133. Dans le ballon à fond plat A on met le carbonate avec de l'eau, et dans le ballon B de l'acide sulfurique concentré. Dans l'origine,

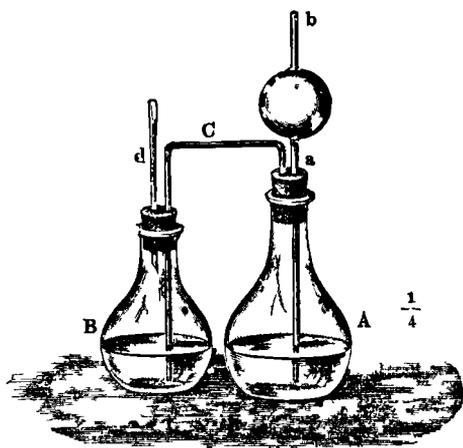


Fig. 133. — Appareil de Frésenius et Will.

le tube *a* ne portait pas de boule; il était coupé court et on le fermait avec un petit bouchon en cire. En aspirant l'air du ballon B par le tube *d*, on diminuait la pression en A, et, en abandonnant le tube *d*, la pression atmosphérique en B faisait monter l'acide sulfurique par le tube C; il arrivait en A, décomposait le carbonate, et l'acide carbonique, passant à travers l'acide sulfurique de B, se desséchait avant de s'échapper par *d*. D'abord, on ne pouvait faire usage d'acide sulfu-

rique que pour décomposer les carbonates de sodium ou de potassium, et de plus l'échauffement produit en A rendait le dégagement de gaz tellement tumultueux, qu'il passait trop vite à travers l'acide sulfurique. Il vaut mieux adapter une boule au tube *a*, terminer le tube par un bout de tube en caoutchouc que l'on fermera avec une pince ou un morceau de baguette de verre. On remplit par aspiration la boule *a* avec de l'acide chlorhydrique, on ferme l'ouverture supérieure et l'on s'assure que l'acide ne peut pas couler seul. On chauffe un peu l'air restant dans la boule pour chasser quelques gouttes du liquide; par le refroidissement, un peu d'air entre au bas du tube *a* et empêche qu'une goutte d'acide tombe dans A. avant la pesée. On fait alors la tare de tout l'appareil. En pinçant obliquement le bout de caoutchouc qui ferme le tube *a*, l'air pénètre dans la boule et l'on peut laisser couler l'acide peu à peu dans le ballon A et régler à volonté le dégagement du gaz. Lorsque tout le tube *a* est vide, on l'ouvre tout à fait et l'on aspire par le tube *d*, pour faire passer un courant d'air dans l'appareil et enlever tout l'acide carbonique. On détermine alors la perte de poids.

Dans les analyses de dolomie, de calamine, de fer spathique, il faut chauffer le liquide du ballon A, et alors il ne faut pas faire les pesées avant qu'il soit complètement refroidi à la température de la chambre. Après la pesée, on fera de nouveau passer un courant d'air, pour s'assurer que le

poids ne change plus. L'appareil est un peu lourd, à cause de la grande quantité d'acide sulfurique qu'il renferme; on peut le rendre plus léger en mettant l'acide dans un tube long en verre mince, ou dans un tube à chlorure de calcium, comme dans la figure 134. Ce dernier appareil est fort léger et donne de très bons résultats, quand il ne faut pas chauffer. Le seul inconvénient, c'est que quelques gouttes d'acide peuvent tomber dans le ballon, avant qu'on ait fait la tare et sans qu'on s'en aperçoive. Pour éviter cela, j'ai construit l'appareil suivant, fort simple et fort com-

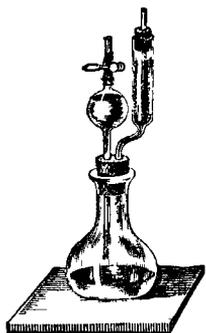


Fig. 134.

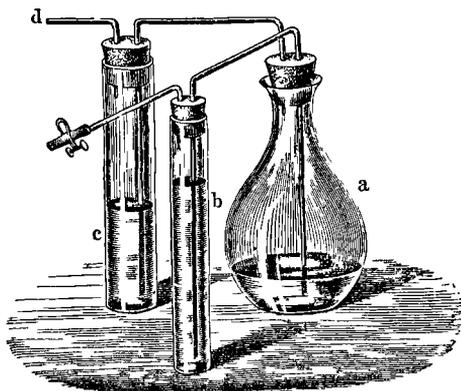


Fig. 135.

mode. *a* (fig. 135) est un petit ballon de 100 C. C., d'environ 95^{mm} de hauteur et 55^{mm} de diamètre à la panse. Le tube de verre *b* a 95^{mm} de haut et 15^{mm} de diamètre extérieur, il sert à contenir l'acide chlorhydrique. Le tube *c* a 95^{mm} de hauteur, 20^{mm} de diamètre extérieur et renferme de l'acide sulfurique concentré, qui le remplit seulement à moitié. Le tube, entre *a* et *b*, plonge presque jusqu'au fond de chaque vase, tandis que le tube, entre *a* et *c*, plonge jusqu'au fond de l'acide sulfurique et s'arrête au-dessous du bouchon de *a*. On ferme avec des bouchons en caoutchouc. Après avoir mis la substance pesée dans *a* avec un peu d'eau, on tare l'appareil. On aspire en *d*, à l'aide d'un bout de tube en caoutchouc, en même temps qu'on ouvre la pince de *b*. L'acide chlorhydrique passe de *b* en *a*. On abandonne la pince *b*, pour fermer. L'acide carbonique se dégage, en passant à travers l'acide sulfurique de *c*. Lorsque tout l'acide de *b* est passé en *a*, on achève la décomposition en chauffant un peu *a*, tant qu'on voit se dégager des bulles de gaz; puis on aspire en *d* pour faire passer un courant d'air, *b* étant, bien entendu, ouvert, et l'on fait la pesée. L'aspiration se fera le mieux avec un aspirateur, ou un gazomètre analogue à celui que nous décrirons en parlant des météorites. On peut adapter, à la place de la pince de *b*, un tube à chlorure de calcium

pour dessécher l'air. Il ne faut peser que quand le ballon *a* est revenu à la température ambiante, ce qui exige environ une heure.

L'appareil de *H. Rose* (fig. 136) est aussi fort commode et offre tous les avantages. On peut lui donner telles dimensions que l'on voudra et on le suspendra facilement au crochet de la balance. Le tube *b* est rempli avec de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, *a* est le ballon qui contient la substance et *c* est un tube à chlorure de calcium. On réunit *d* à un aspirateur, en même temps qu'on fixe au tube à boule de *b* un tube à

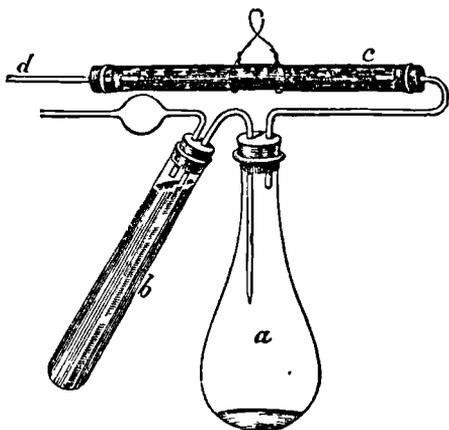


Fig. 136. — Appareil de *H. Rose*.

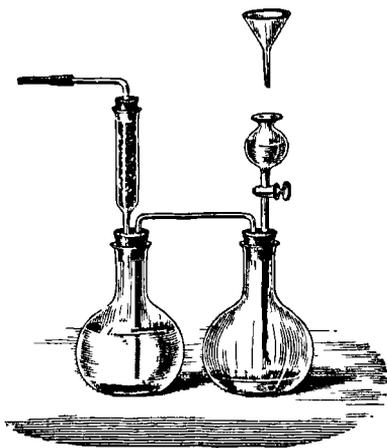


Fig. 137. — Appareil de Mohr.

chlorure de calcium, pendant qu'on fait passer le courant d'air. L'appareil de *Bunsen*¹ n'est qu'une modification de celui de *H. Rose*.

Les appareils qui viennent d'être décrits ont un défaut commun. L'introduction de l'acide dans le vase à décomposition n'a pas lieu tranquillement et avec une sûreté suffisante, surtout dans ceux où on le fait arriver par aspiration. Le dégagement de l'acide carbonique est alors trop tumultueux et sa dessiccation incertaine. Afin d'éviter ces inconvénients, j'ai adapté un robinet de verre à l'appareil de *Frésenius* et *Will*, de sorte que maintenant il répond à toutes les exigences.

Deux petits ballons de 50 millim. de diamètre et de 60 millim. de hauteur, réunis par un tube de verre, sont représentés par la figure 137. La boule qui renferme l'acide chlorhydrique est munie d'un robinet de verre, qui permet de faire couler l'acide goutte à goutte. Le deuxième ballon contient de l'acide sulfurique concentré, mélangé avec un peu d'acide de Nordhausen, ou de ce dernier seulement; et il est en outre surmonté d'un tube contenant du sulfate de cuivre déshydraté. Pour faire une expérience, on verse d'abord de l'eau dans la boule à l'aide d'un petit enton-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, X, 403.

noir, et on la laisse couler de façon à remplir la portion de tube qui se trouve au-dessous du robinet; on ferme ce dernier et on verse de l'acide sulfurique concentré, non fumant, en léger excès.

Cela fait, on introduit la substance pesée dans le petit ballon avec un peu d'eau, on place l'appareil tout entier sur la balance et on lui fait équilibre sur le plateau de gauche avec des grenats ou du sable de mer sec. On tourne ensuite très peu le robinet, de façon qu'il ne coule d'abord que de l'eau et ensuite de l'acide chlorhydrique, qu'on laisse tomber goutte à goutte à des intervalles assez éloignés. Dès que le dégagement de l'acide carbonique a lieu assez tranquillement pour que les bulles passent une à une à travers l'acide sulfurique, on abandonne l'appareil à lui-même sans y toucher. Au bout d'une heure au plus, on trouve que l'acide s'est complètement écoulé et que la décomposition est achevée. Il faut maintenant éliminer l'acide carbonique absorbé par le liquide et contenu dans l'espace vide de l'appareil. Dans ce but, on fait communiquer le petit tube coudé du tube à sulfate de cuivre avec un aspirateur et la boule à acide avec un tube à chlorure de calcium ou un flacon contenant de l'acide sulfurique et on fait passer lentement à travers l'appareil un courant d'air sec. En chauffant le ballon où a lieu la décomposition, on obtient toujours des résultats un peu trop forts, parce que l'état hygroscopique de la surface extérieure du vase change. Lorsqu'il est nécessaire de chauffer pour produire la décomposition, comme pour le fer spathique, la magnésite, les basaltes, etc., on chauffe le petit ballon avec la substance et l'eau avant de faire la tare. Lorsqu'on a fait passer un courant d'air sec à travers l'appareil pendant une demi-heure, on détermine la perte de poids.

Pour faire une nouvelle analyse, il suffit de nettoyer le ballon où s'est faite la décomposition; les autres parties peuvent servir pour un très grand nombre d'analyses sans y rien changer. On peut dessécher le tube à sulfate de cuivre en le chauffant, ce qui est impossible avec le chlorure de calcium, parce qu'il fond.

Le petit ballon a une capacité de 55 C. C.; il peut contenir des quantités de substances plus grandes qu'on le croirait au premier abord; la capacité de la boule est de 27 à 28 C. C., et tout l'appareil monté avec les substances et l'acide pèse de 140 à 150 gr. Voici quelques résultats :

4 gr. de spath d'Islande. Perte de poids avant l'aspiration : 1,680 gr.; après l'aspiration sans chauffer : 1,760 gr. (exact); après l'aspiration en chauffant : 1,776 gr.

4 gr. de bicarbonate de sodium ont donné après aspiration sans chauffer 2,095 gr. CO_2 ; le calcul donne autant.

3,153 gr. de carbonate de sodium calciné ont donné 1,303 gr. CO_2 ; calculé, 1,308 gr.

La méthode de dosage de l'acide carbonique par perte de poids à l'aide

du bichromate de potassium fondu, recommandée autrefois par *Persoz*¹ et plus tard par *Vollhard*, est beaucoup moins bonne que celle décrite en dernier lieu. Si l'on doit opérer dans un creuset en platine, on ne peut pas l'employer pour tous les corps qui ne sont pas absolument secs, pour tous ceux qui se trouvent sur un filtre, et la décomposition des carbonates des terres alcalines est très incertaine ; si l'on doit se servir d'un tube de verre comme dans l'analyse organique, l'opération est beaucoup plus compliquée et plus longue que la décomposition par l'acide chlorhydrique, qui n'exclut aucun cas, et on n'a besoin de faire ultérieurement aucun essai pour savoir si la décomposition est complète, essai qui doit toujours être effectué dans le procédé de *Persoz*, et, s'il a donné un résultat négatif, l'objet ne peut plus servir.

Pour doser l'acide carbonique en le pesant directement, *Kolbe* a recom-

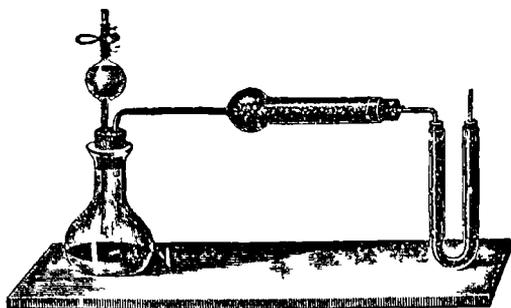


Fig. 138. — Pesée directe de l'acide carbonique.

mandé l'appareil représenté par la figure 138. Le ballon avec le tube à boule rempli d'acide chlorhydrique est disposé comme plus haut. Le gaz passe d'abord dans le tube horizontal, rempli de chlorure de calcium, puis dans le tube en U contenant de la chaux sodée. L'analyse terminée, tout l'appareil ne doit pas

avoir changé de poids. L'augmentation de poids du tube à chaux sodée donne la quantité d'acide carbonique.

En somme, le dosage en poids de l'acide carbonique dans les combinaisons solides offre des avantages sur toutes les méthodes volumétriques, à cause de la simplicité et de la rapidité de l'opération. Pour se faire la main, on fera un essai avec 3 ou 4 grammes de carbonate de calcium pur, spath d'Islande, ou marbre de Carrare ; on fera bien attention au temps que dure l'opération, aux soins à prendre pour trouver juste 43,995 p. 100 d'acide carbonique. On essayera ensuite avec moins de matière, 0,2 à 0,3 gr. L'exactitude des résultats est d'autant plus douteuse que la quantité d'acide carbonique à doser est moindre, parce que les erreurs inévitables dépendent du volume et de la surface de l'appareil.

Le dosage indirect de l'acide carbonique donne des résultats suffisamment exacts dans tous les cas où la substance se décompose facilement sans le secours de la chaleur ; s'il n'en est pas ainsi, il faut avoir recours

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, I, 83 ; *Comptes rendus*, XXXIII, 239 ; *Dingl. polyt. Journ.*, LXI, 440.

au dosage direct. Mais l'appareil décrit plus haut n'est guère convenable pour cela. La figure 139 représente un dispositif construit par *Classen*¹. Pour condenser la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique, on se sert d'un tube de 2,5 à 3 centimètres de diamètre, sur l'extrémité inférieure duquel est soudé un tube de 1,5 centimètre de diamètre et dont l'extrémité infé-

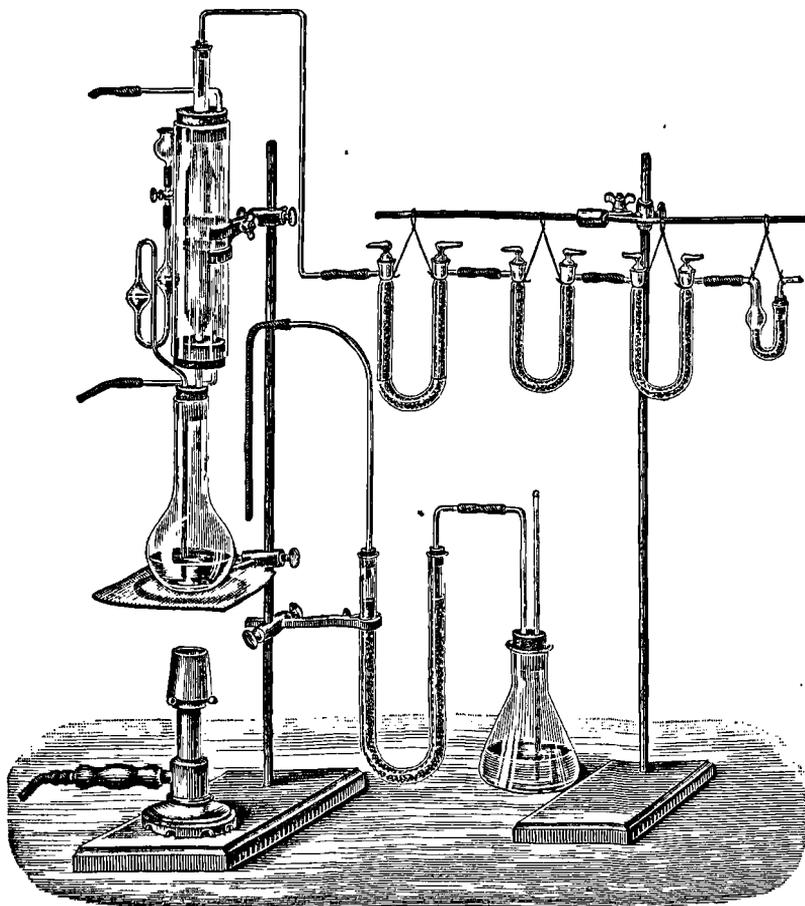


Fig. 139. — Appareil de A. Classen.

rieure est également munie d'un autre tube de 6 à 7^{mm} de diamètre. Ce tube est entouré d'un manchon en verre de 25 centimètres de hauteur et de 4,5 centimètres de diamètre. En refroidissant le tube intérieur comme à l'ordinaire, on peut faire bouillir pendant plusieurs heures l'acide chlorhydrique très étendu (densité, 1,1) contenu dans le ballon, sans qu'on puisse découvrir une trace d'acide ou des quantités notables de vapeur d'eau à l'extrémité inférieure du tube condensateur. Pour dessécher l'acide carbo-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 221, et *Analyse quantitative*.

nique, il suffit d'un seul tube rempli de perles de verre et dans lequel on verse de l'acide sulfurique concentré en quantité juste suffisante pour qu'on puisse observer la marche du dégagement gazeux. Un pareil tube peut servir pour un grand nombre de dosages, sans qu'on soit obligé de renouveler l'acide. L'acide carbonique est absorbé par de la chaux sodée. Pour plus de sûreté, on peut mettre à la suite des deux tubes à chaux sodée un petit tube rempli de fragments de potasse, mais cela n'est pas absolument nécessaire.

2. ACIDE CARBONIQUE COMBINÉ DOSÉ EN VOLUME.

Le dosage en volume de l'acide carbonique, chassé d'une combinaison par un acide, est tellement simple avec la disposition d'appareil que nous allons décrire, qu'on peut presque le comparer aux analyses volumétriques pour les services qu'il peut rendre dans la pratique. En chassant l'acide carbonique, nous l'avons saturé d'humidité, à une température et à une pression que l'on peut mesurer. La physique nous apprend, il est vrai, comment on peut ramener ce volume à 0° et à la pression de 760^{mm}. Mais ces calculs sont longs et prennent plus de temps presque que l'opération elle-même. Nous nous en affranchissons en décomposant, avant ou après l'analyse à faire, dans le même appareil et dans les mêmes conditions, un poids connu d'un carbonate pur et en mesurant l'acide carbonique qu'il dégage. Si nous voulons déterminer la teneur d'un corps en acide carbonique, nous prenons pour la contre-expérience et comme substance servant à fixer le titre une quantité de carbonate de calcium pur, telle qu'elle renferme à peu près autant de CO² que l'échantillon pris pour l'essai.

Nous décrirons tout d'abord l'appareil à décomposition et à mensuration représenté par la figure 140.

Pour la mensuration, on se sert d'une burette de 150 à 200 C. C. de capacité, divisée en cinquièmes de centimètre cube. Son extrémité supérieure communique par un tube de verre deux fois recourbé fixé dans un bouchon en caoutchouc avec un tube en caoutchouc, qui est fixé lui-même sur l'appareil à dégagement. Ce dernier, dans sa forme la plus simple, est un petit vase en verre cylindrique de 35 C. C. de capacité et avec un col de 20^{mm} de diamètre. Par le col on peut introduire un petit tube de verre de 19^{mm} de diamètre extérieur, qui porte une marque indiquant une capacité de 4 C. C. Ce tube est rempli jusqu'à la marque 4 C. C. avec de l'acide chlorhydrique et il peut être placé verticalement dans le vase cylindrique. La substance à essayer, préalablement desséchée, est déposée sur le fond de l'appareil à dégagement. L'appareil à dégagement qui se trouve dans la figure 140 est surtout employé lorsque l'appareil doit servir comme azo-

tomètre, mais il peut aussi servir pour le dosage de l'acide carbonique, si les ballons sont suffisamment petits.

Lorsque la substance et l'acide ont été introduits et que les communications avec l'appareil mesureur rempli d'eau ont été établies, on essaye si les fermetures sont bien hermétiques. Par le robinet, on laisse couler l'eau jusqu'à ce qu'elle descende assez bas dans le tube à entonnoir étroit, on referme le robinet et on observe si l'eau monte dans le tube étroit. Si cela n'a pas lieu, l'appareil ferme bien. On ajoute de l'eau par l'entonnoir et on en laisse couler par le robinet jusqu'à ce que le niveau soit le même dans les deux tubes, par conséquent jusqu'à ce que l'air inclus soit à la pression actuelle. Le tube à entonnoir doit avoir un diamètre intérieur de 10 mm. au moins, afin que l'air et l'eau puissent passer en même temps. On note d'abord le niveau de l'eau dans le tube mesureur, et l'on renverse le vase à décomposition, afin que l'acide se déverse sur la substance. Le dégagement du gaz se fait rapidement et l'eau monte facilement jusque dans l'entonnoir. On ouvre le robinet

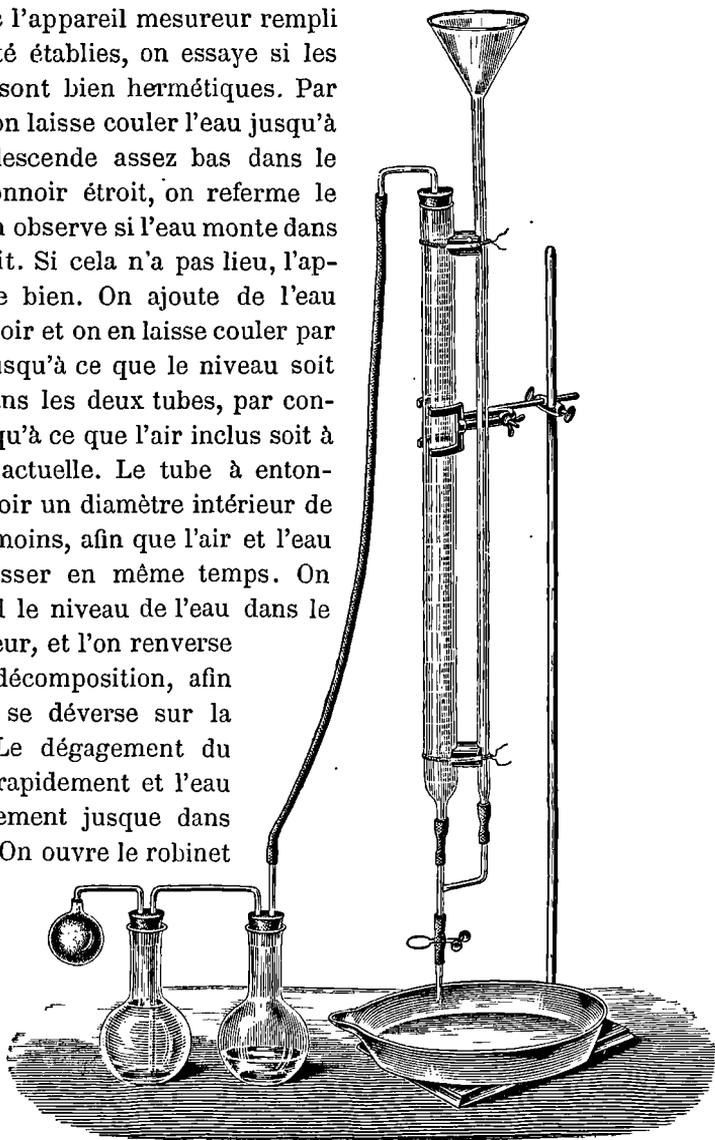


Fig. 140. — Appareil pour le dosage de l'acide carbonique en volume.

et on laisse couler l'eau du tube à entonnoir jusqu'à ce que les deux surfaces se trouvent de nouveau sur la même ligne horizontale, et on note le niveau dans le tube mesureur, qui, déduction faite du premier niveau, donne le volume de l'acide carbonique. Seulement la solution

chlorhydrique reste saturée d'acide carbonique, et cela occasionne une petite erreur, qui peut être éliminée de la manière suivante. Comme le vase à décomposition est complètement rempli d'acide carbonique, le gaz absorbé forme toujours la même quantité, qui dépend de la température, de la pression et du volume du liquide. Si nous prenons toujours la même quantité d'acide chlorhydrique et si nous maintenons la température égale, on peut négliger l'influence de la pression atmosphérique. Pour trouver l'erreur constante, on essaye des quantités inégales de carbonate de calcium, et avec les résultats obtenus on calcule cette erreur.

Exemple: 0,2 gr. de carbonate de calcium ont donné 44,2 C. C. CO_2 ; 0,5 gr. ont donné 116,2 C. C. Si nous posons l'erreur constante = x , nous avons :

$$\frac{44,2 + x}{116,2 + x} = \frac{0,2}{0,5}$$

d'où .

$$0,5 (44,2 + x) = 0,2 (116,2 + x),$$

ou :

$$\begin{aligned} 22,1 + 0,5 x &= 23,24 + 0,2 x \\ 0,3 x &= 1,14, \text{ d'où } x = 3,8. \end{aligned}$$

Il faudrait donc ajouter à chaque volume trouvé pour l'acide carbonique 3,8 C. C.; si on le fait, on a $44,2 + 3,8 = 48$ et $116,2 + 3,8 = 120$, et $48 : 120 = 0,2 : 0,5$, la proportion est donc exacte. En général, si l'on désigne par p le poids le plus petit et par m le plus grand, et si l'on appelle K et G les quantités correspondantes d'acide carbonique, on a :

$$x = \frac{p G - m K}{m - p}.$$

Un autre jour, l'erreur constante était 4,5 C. C. et 0,5 gr. de spath d'Islande dégagèrent 118 C. C. d'acide carbonique.

Avec ces indications, on dut doser 0,3 gr. de spath d'Islande, qui dégagèrent 69 C. C. CO_2 .

$118 + 4,5 = 122,5$ C. C.; et les 69 C. C. + 4,5 donnent 73,5 C. C. Maintenant $122,5 : 0,5 = 73,5 : x$; d'où

$$x = \frac{36,75}{122,4} = 0,3,$$

par conséquent exactement la quantité prise.

On pèse préalablement dans des tubes de verre, comme substance pour fixer le titre, 0,5 gr. de spath d'Islande ou de marbre de Carrare granulés. On réduit le marbre en poudre fine dans un mortier et on le passe sur un petit tamis en laiton jusqu'à ce qu'il ne reste plus rien sur ce dernier. On

passé ensuite cette poudre sur un tamis plus fin ne laissant passer que la poussière. Ce qui reste sur le tamis a le même grain que la poudre à tirer fine et glisse sur un papier noir ou sur la nacelle à peser sans laisser de trace. Cette poudre ne doit pas contenir de gros grains, qui exigent plus de temps pour se dissoudre, et donneraient lieu à une absorption dans le tube mesureur. Dès qu'une quantité pesée de l'échantillon en poudre fine est décomposée par l'acide et que l'eau est en équilibre dans les deux tubes, il s'écoule 5 à 6 minutes avant que l'on remarque la première trace d'absorption, c'est-à-dire l'ascension du liquide dans le tube mesureur. Il faut donc lire aussitôt que le liquide est immobile. Pour éviter l'absorption, j'ai recouvert l'eau avec une couche de pétrole, j'ai aussi employé des solutions salines, mais sans beaucoup d'avantage, parce qu'on a largement le temps de noter le niveau avant qu'il y ait une absorption notable.

Il y a encore un moyen très simple pour assurer l'exactitude de l'analyse. Suivant le résultat de la première expérience, on prend de l'échantillon une quantité telle qu'elle dégage à peu près autant d'acide carbonique qu'un demi-gramme de marbre. 1 gr. de marbre a donné 118 C. C. CO_2 ; 1 gr. de loess, dans lequel on devait doser le carbonate de calcium, a donné 36,6 C. C. CO_2 ; nous avons donc $36,6 : 1 = 118 : x$, d'où $x = \frac{118}{36,6} = 3,2$ gr. On pèse donc 3,2 gr. de loess, on dégage l'acide carbonique et on calcule la petite différence des deux nombres pour le titre du marbre.

La plupart de ces analyses ont pour objet le dosage du carbonate de calcium dans la marne, le loess, la terre arable, le noir animal, la calamine, les incrustations des chaudières, et l'on obtient immédiatement le carbonate de calcium tel quel, si l'on a pris le titre avec le marbre ou le spath d'Islande. Les minéraux décomposables à chaud, comme le fer spathique, la magnésite, la dolomie, sont plus convenablement essayés par l'analyse pondérale avec l'un des appareils décrits précédemment.

Pinkus a proposé une méthode basée sur un autre principe pour doser l'acide carbonique dans les calcaires naturels, les terres, la marne et autres substances analogues. Il mesure la force élastique du gaz dégagé, en maintenant le volume du mélange constant, tandis que dans l'appareil qui vient d'être décrit le volume est mesuré sous pression constante.

L'appareil de *Pinkus* (fig. 141) se compose d'un flacon à une tubulure presque horizontale et pouvant fermer hermétiquement avec un bouchon à l'émeri. Dans le col est mastiquée une garniture en métal portant un tube barométrique en S à boule, ouvert aux deux bouts et contenant du mercure. Sur le flacon se trouve tracé un trait horizontal jusqu'auquel on versera de l'acide chlorhydrique ou azotique. L'appareil est alors prêt pour 15 à 20 essais.

La figure 142 représente une disposition qui remplit le même but. Au fond du flacon se trouve le mercure qui monte dans le tube vertical

latéral sous l'influence de la pression du gaz dégagé. Sur le mercure on verse, jusqu'à un trait de repère, de l'acide chlorhydrique assez concentré, mais non fumant. On mesure en millimètres la colonne mercurielle à partir du niveau dans le flacon jusqu'au point où elle s'élève dans le tube, et l'on obtient ainsi la pression du gaz. L'essai pesé est enveloppé dans un peu de

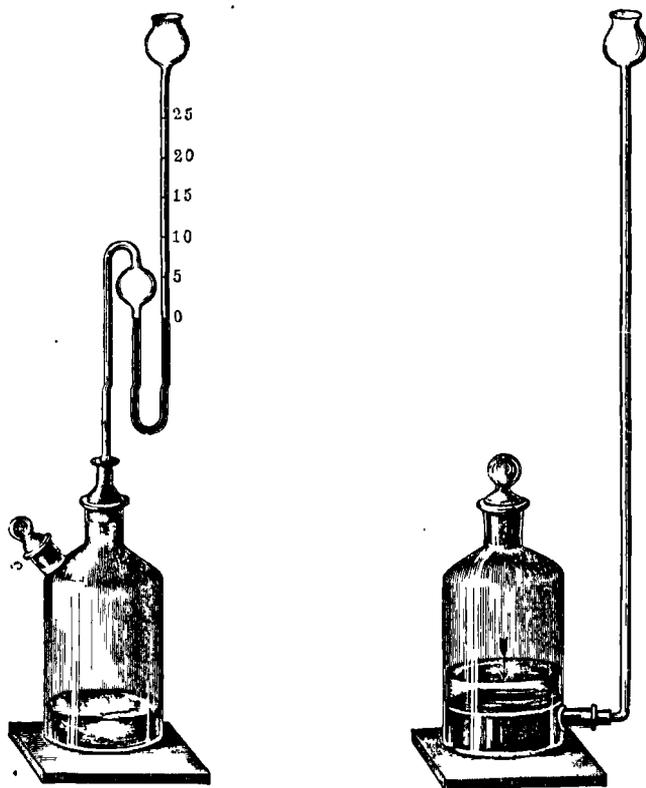


Fig. 141 et 142. — Appareil de Pinkus.

papier à filtre, et introduit dans le goulot du flacon, que l'on ferme aussitôt en faisant tomber le papier et son contenu dans l'acide. Le gaz se dégage, le mercure monte dans le tube et atteint bientôt une hauteur maximum; la colonne baisse alors un peu, par suite de l'absorption du gaz par le liquide. L'opération est simple, mais il y a une cause d'incertitude résultant de la solubilité du gaz dans le liquide, solubilité dont on ne peut pas tenir compte parce qu'elle dépend de la nature du dissolvant. Pour diminuer cette cause d'erreur, *Pinkus* recommande de mélanger l'acide avec du sable quartzeux.

La colonne de mercure soulevée est la mesure de la pression de l'air dans l'appareil. Comme ce tube est très petit par rapport à la capacité du flacon, on admet que le volume intérieur reste constant. Dans cette hypo-

thèse, la hauteur de la colonne est égale à la tension de l'air dans l'appareil. La pression résulte de la simple pression barométrique qu'avait l'air au moment de la fermeture du flacon et du gaz acide carbonique comprimé dans le même espace. Supposons que le volume de l'air dans le flacon soit de 200 C. C. et qu'il se dégage aussi du carbonate 200 C. C. ; la pression intérieure est alors égale à deux atmosphères, et le mercure doit monter dans le tube d'une hauteur barométrique. S'il ne se dégage que 100 C. C. d'acide carbonique, la pression intérieure est 300, si l'extérieure est 200. Or $200 : 300 = 760^{\text{mm}} : 1140^{\text{mm}}$, c'est-à-dire que la pression intérieure est 1140^{mm} . Si de ce nombre nous retranchons 760^{mm} , il reste 380^{mm} pour la hauteur du mercure dans le tube, laquelle indique 100 C. C. d'acide carbonique. On voit donc que plus le flacon est petit, plus le mercure devrait s'élever pour une même quantité de carbonate, et qu'avec un grand volume d'air dans le flacon on peut atteindre à des hauteurs quelconques en augmentant le poids de l'essai.

Il semble maintenant que l'on pourra graduer l'appareil théoriquement d'après les données précédentes, ou pratiquement, en employant différentes quantités pesées d'un carbonate. Mais une graduation théorique est impossible, à cause de l'absorption.

C'est pourquoi j'ai effectué plusieurs expériences. 0,5 gr. de carbonate de calcium pur soulevèrent dans trois expériences des colonnes de 357, 358 et 359^{mm} de mercure, soit 358^{mm} en moyenne. La température était de $20^{\circ},3$ et la pression barométrique de 763^{mm} . L'espace vide du flacon était égal à 236 C. C. Les 0,5 gr. de carbonate de calcium contiennent 0,22 gr. d'acide carbonique, qui à 0° et 760^{mm} de pression occupent un volume de 116,86 C. C., d'après les tables de *Rose*. Si l'on corrige d'abord à $20^{\circ},3$, on obtient 118 C. C. ; si ensuite on corrige à 763^{mm} , on a 116,3, et enfin, si l'on effectue la correction relative à l'humidité, on obtient 118,89 C. C.

Par conséquent, la pression dans l'appareil est à la pression extérieure comme $236 : 236 + 118,87$ ou $236 : 354,89 = 763 : 1147$.

Si nous retranchons 763^{mm} de 1147^{mm} , il reste 384^{mm} , tandis que l'expérience a donné 358^{mm} . Il manque par conséquent 26^{mm} , qui doivent être mis sur le compte de l'absorption et du coefficient de dilatation élevé de l'acide carbonique.

Dans un autre essai avec 1 gr. de carbonate de calcium il manquait 71^{mm} dans la hauteur de la colonne mercurielle. Il résulte de là qu'on ne peut pas faire une échelle théorique, mais seulement à l'aide d'expériences.

Pour doser l'acide carbonique dans le noir animal, ainsi que dans les carbonates qui sont décomposés par l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, on se sert fréquemment de l'appareil représenté par la figure 143 et construit par *Scheibler*. Le vase A est destiné à recevoir le

carbonate et S l'acide chlorhydrique. La figure indique comment il faut s'y prendre pour faire arriver peu à peu l'acide en contact avec le carbonate. L'acide carbonique se dégage par *r* dans la vessie en caoutchouc mince *K*, qui se trouve dans le vase *B*, et de là il passe dans le tube mesureur *C*. Pour faire une expérience, on remplit avec de l'eau jusqu'au zéro ce der-

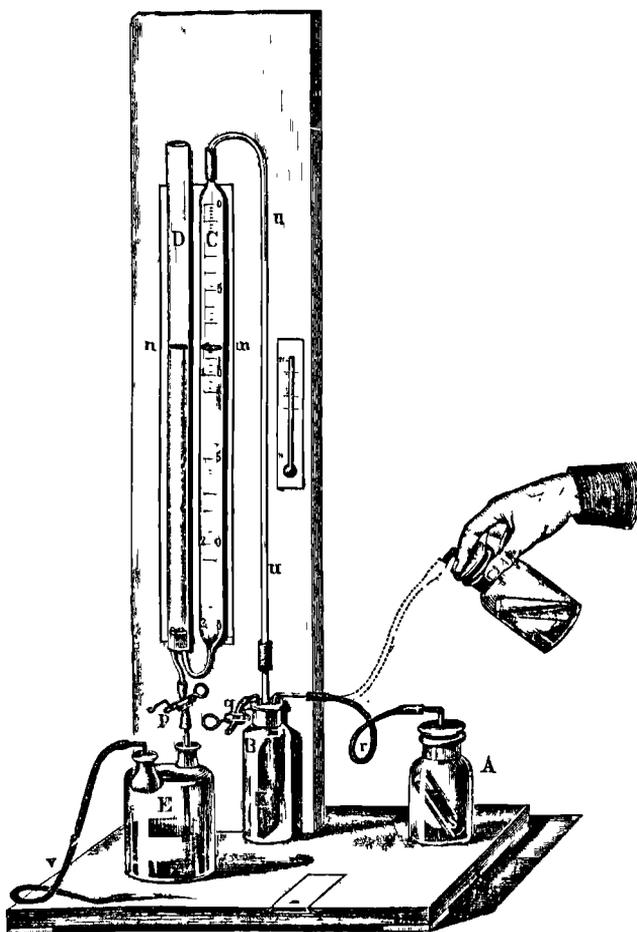


Fig. 143. — Appareil de Scheibler.

nier et le tube *D* avec lequel il communique, on introduit en *A* la substance pesée et en *S* l'acide chlorhydrique. On met ensuite en place le bouchon rodé, on ouvre quelques instants le robinet *q* pour détruire la pression produite et faire descendre dans *C* le niveau à zéro; on fait alors couler l'acide chlorhydrique de *S* sur le carbonate en élevant et inclinant *A*. A mesure que l'acide carbonique se dégage, la vessie *K* se gonfle et le liquide qui se trouve en *C* est poussé en *D*. Il faut avoir soin que pendant le dégagement de l'acide carbonique les niveaux en *C* et en *D* restent à la même

hauteur, ce à quoi l'on arrive en ouvrant la pince *p*, afin de faire écouler de l'eau en *E*. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, lorsque par conséquent le liquide de *C* ne baisse plus, on égalise le niveau de l'eau dans les deux tubes en ouvrant *p* et on note le niveau dans *C*, ainsi que la température et la hauteur barométrique. Comme l'acide chlorhydrique retient toujours un peu d'acide carbonique, il est nécessaire de faire une correction. Le moyen le plus sûr pour déterminer cette erreur, c'est d'employer du spath d'Islande pur ou du marbre, en procédant comme il a été déjà dit précédemment. L'appareil est muni d'une table, qui évite tout calcul.

On peut aussi employer avec avantage pour le dosage de l'acide carbonique le nitromètre de *Lunge* ¹.

3. ACIDE CARBONIQUE LIBRE.

a. Dans l'air atmosphérique.

Pour doser l'acide carbonique dans l'air, on n'emploie que deux procédés, celui de *de Saussure* et celui de *Brunner*. D'après *de Saussure*, on prend un ballon, d'environ 20 litres, dans lequel on fait le vide, après y avoir introduit de l'eau de baryte; on laisse ensuite rentrer l'air à essayer et on secoue le ballon fréquemment, pendant plusieurs heures, ou bien on l'abandonne pendant quelques jours. On rassemble le carbonate de baryum formé, on lave le ballon, on dissout le carbonate adhérent aux parois dans de l'acide chlorhydrique, on traite de même le carbonate du filtre et on précipite de nouveau avec le sulfate de sodium; enfin, on calcule l'acide carbonique d'après le poids du sulfate de baryum. Les observations et les corrections relatives à la température et à la pression atmosphérique ne devront pas être négligés.

Les nombreuses expériences qu'a faites *de Saussure* sont remarquables par l'accord qu'elles présentent et ne le cèdent en rien à celles faites depuis. On a abandonné la méthode de *de Saussure*, lorsque *Brunner* indiqua son procédé consistant à faire passer un courant d'air, au moyen d'un aspirateur, dans des tubes contenant des substances capables d'absorber l'humidité et l'acide carbonique.

Le procédé de *de Saussure* n'est plus décrit dans les traités de chimie, et l'on ne connaît guère que les résultats de ses propres expériences, qui aient été obtenus de cette façon. Il est difficile, en effet, de manier un ballon de 20 litres, d'y faire le vide et d'extraire le carbonate formé, outre qu'il est ennuyeux d'agiter pendant des heures entières. On n'a pas non plus beaucoup d'analyses d'après le procédé de *Brunner*, et lorsqu'en 1856

¹ *Chemische Industrie*, 1885, p. 161.

Hlasiwetz voulut l'appliquer à une série de recherches, il obtint des résultats si variables, si peu en accord avec les résultats acquis à la science, qu'il n'hésita pas à le regarder comme tout à fait inadmissible. En l'étudiant avec soin, il y reconnut les causes d'erreurs suivantes :

1° L'acide sulfurique de l'appareil à dessécher retient de l'acide carbonique;

2° La dissolution de potasse, destinée à arrêter l'acide carbonique, absorbe aussi de l'oxygène;

3° Enfin, la quantité d'acide carbonique est beaucoup trop faible pour qu'on en puisse regarder comme exact le poids obtenu en pesant des vases qui offrent une surface si grande, souvent jusqu'à 7 décimètres carrés.

En cherchant à remplacer l'acide sulfurique par le chlorure de calcium, il remarqua en outre que souvent l'oxygène ozonisé de l'air chassait du chlore du chlorure de calcium et le tube à chlorure était souvent moins lourd après l'analyse qu'avant, puisque l'équivalent du chlore est 4 fois $1/2$ plus fort que celui de l'oxygène. *Hlasiwetz* m'ayant fait part de ces résultats, je lui communiquai un procédé que j'avais imaginé pour arriver au dosage de l'acide carbonique et qu'employa aussi *Hugo Gilm*, sous la direction d'*Hlasiwetz*¹.

Le principe est fort simple : au moyen d'un aspirateur on fait passer le courant d'air dans un long tube légèrement courbé, renfermant une dissolution limpide d'un mélange d'hydrate de baryum et de potasse caustique; on recueille le carbonate de baryum, on le lave et le dissout dans l'acide chlorhydrique; on évapore le chlorure de baryum à siccité, et enfin on dose le chlore, après addition de sulfate de sodium, avec la liqueur décime d'argent.

L'appareil est représenté par la figure 144. Le long tube, recourbé à angle obtus, a deux branches inégales, mais il est posé de façon que ses deux extrémités soient sur le même plan horizontal.

L'air arrive à droite par un tube étroit, qui se prolonge en une pointe effilée, recourbée vers le haut jusque dans la longue branche du gros tube. L'air monte ainsi en petites bulles qui se suivent sans interruption, comme un collier de perles, et montent assez lentement pour mettre 8 à 10 secondes à arriver jusqu'en haut. Les bulles étant très petites, ce temps est suffisant pour enlever complètement tout l'acide carbonique. En sortant du long tube, l'air traverse encore deux petits flacons de Woulff, contenant le même liquide alcalin que le tube. Lorsque l'appareil fonctionne bien, il ne doit pas se produire de trouble dans ces flacons. S'il se formait un précipité dans le flacon voisin du tube, l'expérience ne serait pas

¹ *Sitzungsber. de Wiener Akad. d. Wissensch.*, XXIV, 279.

perdue pour cela, à condition que le liquide reste clair et limpide dans l'autre flacon. Au second flacon on adapte, à l'aide d'un tube en caoutchouc, un gazomètre ou un vase métallique fermé rempli d'eau. L'eau en s'écoulant produit à l'intérieur de l'appareil une diminution de pression et l'air pénètre facilement par le tube étroit. Si l'appareil est dans une chambre, on peut faire arriver l'air de l'extérieur au moyen d'un long tube en caoutchouc et terminer l'expérience sans difficulté aucune. On reçoit l'eau dans un ballon jaugé de 5 litres, dont le trait de jauge se trouve sur le col étroit. Lorsque le ballon est presque plein, on peut laisser couler l'eau jusqu'au trait. Dans tous les cas, si l'on dépassait le trait, on pourrait en tenir compte avec des tubes gradués. On adapte aussi au gazomètre un petit manomètre à mercure, pour connaître la pression intérieure.

Un pareil manomètre (fig. 145) se compose d'un tube de verre à deux branches, dont une extrémité communique avec l'intérieur du gazomètre et l'autre avec l'air. On mesure en millimètres la différence des deux niveaux mercuriels et avec cette différence on ramène le volume de l'eau écoulée à la pression barométrique actuelle. Il faut aussi faire une correction relativement à l'humidité. L'air atmosphérique n'est pas saturé d'eau; mais il se sature en passant dans l'appareil, où il se dilate. Si l'on admettait l'air atmosphérique comme tout à fait sec, la correction serait trop forte; jusqu'à présent cette correction n'a pas encore été appliquée, parce qu'elle est très difficile. On pourrait dessécher complètement l'air en le faisant passer dans un tube contenant du sulfate de cuivre déshydraté et ensuite effectuer la correction complète relative à l'humidité.

On prépare le liquide absorbant en mettant des cristaux de ba-

MOHR ET CLASSEN. — ANALYSE. 3^e ÉDIT.

36

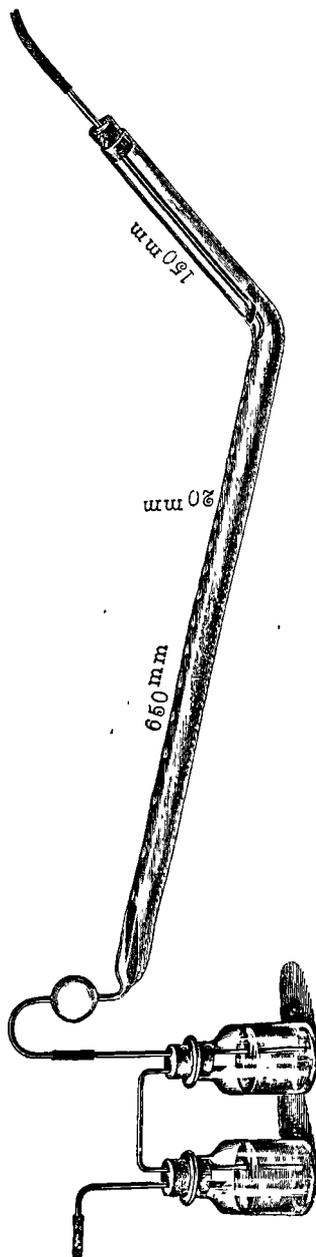


Fig. 144. — Dosage de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique.

ryte ¹ dans une lessive faible de potasse, dissolvant à chaud et filtrant de suite. Comme la potasse caustique renferme toujours un peu de carbonate, il se forme un peu de carbonate de baryum, qui a l'avantage de saturer le liquide de ce sel, en sorte que tout nouveau carbonate de baryum se dépose complètement.



Fig. 145.
Manomètre.

L'aspirateur, ou le gazomètre, étant plein d'eau et l'appareil monté, il faut s'assurer qu'il n'y a pas de fuites. Pour cela, on ferme le tube en caoutchouc, qui est à l'extrémité par laquelle entre l'air, et on ouvre l'aspirateur pour faire couler l'eau. Il sort d'abord un filet d'eau, mais il doit rapidement diminuer et bientôt cesser. Si l'eau continue à couler, il faut chercher où sont les fuites et les boucher, soit en assujettissant mieux les bouchons, soit en les remplaçant par d'autres. Tout étant bien préparé, on met l'appareil en marche, en mesurant la pression atmosphérique, et plus tard la température de l'eau qui coule. La température de l'air n'a pas d'influence; l'air dans l'aspirateur se met en équilibre de température avec l'eau et les parois, et le volume de l'eau qui coule ne dépend que du volume de l'air dans l'aspirateur. On règle l'écoulement de façon que l'air n'arrive que bulle à bulle, et que le liquide ne soit pas entraîné d'un vase dans le voisin. Tant qu'il n'a pas coulé plus de 2 ou 3 litres d'eau, on ne remarque pas de trouble dans l'eau de baryte; mais bientôt il s'en produit un, qui augmente rapidement, et on voit le carbonate de baryum flotter en flocons épais au milieu de la liqueur. On laisse passer au moins 20 litres d'air. Si le contenu du petit ballon, voisin de l'aspirateur, est resté limpide, on peut être certain que tout l'acide carbonique a bien été absorbé. On prend un petit filtre de bon papier, débarrassé de toute trace d'acide carbonique par un lavage à l'eau bouillante. Il est aussi très convenable d'agiter cette eau de lavage avec du carbonate de baryum afin de la saturer avec ce dernier et enlever ainsi tout pouvoir dissolvant. On détache le tube à absorption, on verse d'abord sur le filtre le contenu du petit flacon, s'il est trouble (sinon on ne s'en occupe pas), puis le contenu du long tube. On lave les vases avec de l'eau bouillie et encore chaude, et on jette l'eau de

¹ Pour préparer les cristaux d'hydrate de baryum, on fait avec du carbonate de sodium pur une lessive caustique de soude, que l'on soutire tout simplement avec un siphon quand elle est claire. Sans le concentrer, on en prend le titre alcalimétrique. Dans un vase en fonte polie on porte à l'ébullition un volume connu de cette soude caustique, et on y ajoute la quantité équivalente de chlorure de baryum, calculée d'après le titre connu. On retire du feu, on laisse éclaircir, et sans attendre que le liquide soit froid, on le décante avec un siphon dans un flacon à large goulot. Quand tout est refroidi, on trouve un abondant dépôt de cristaux de baryte caustique; on les fait égoutter dans un entonnoir, puis sécher, etc., on les lave un peu et on les dessèche dans une machine centrifuge.

lavage sur le filtre. On continue les lavages, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne ramène plus au bleu le tournesol rougi. On fait passer le précipité dans une capsule en platine. On lave le tube à absorption avec de l'acide chlorhydrique faible, que l'on reverse dans la capsule avec un peu d'eau de lavage du même tube, et l'on évapore à siccité au bain-marie. Il ne faut pas dissoudre le carbonate de baryum sur le filtre, parce que les parcelles du sel de baryum qui peuvent se former dans l'épaisseur du filtre, ou à l'extérieur, ne doivent pas entrer en compte dans l'analyse.

Il faut chauffer un peu fort la masse saline desséchée pour chasser les dernières traces d'acide chlorhydrique libre. On dissout le chlorure de baryum dans un gobelet en verre, on y ajoute goutte à goutte une solution de sulfate de sodium pur, de façon qu'il y en ait un très léger excès, et l'on titre le chlore avec la solution décime d'argent. Si l'on ne mettait pas de sulfate de sodium, il faudrait ajouter assez de chromate de potassium pour précipiter tout le baryum; il se forme alors du chromate de baryum jaune pâle dont la présence, sans trop gêner la réaction du sel d'argent, est cependant plus incommode que celle du sulfate de baryum blanc.

En multipliant les C. C. de solution décime d'argent par 0,0021945, on a le poids de l'acide carbonique en grammes. On convertit ceux-ci d'après le tableau I (p. 544) en centimètres cubes, au moyen des constantes normales, c'est-à-dire à 0° et 760 millim. Pour abrégé cette opération, on a donné dans le tableau II les neuf premiers nombres entiers. On transforme donc avec ces nombres les centimètres cubes de solution d'argent en C. C. d'acide carbonique à 0° et à 760°. Il faut aussi ramener à 0° et à la pression 760 le volume d'air passé dans l'aspirateur, et, en divisant le volume d'acide carbonique trouvé par la somme du volume de l'air plus celui de l'acide carbonique, on a la quantité pour 100 d'acide carbonique dans l'air.

C'est ainsi que *Hugo Gilm* a fait 19 dosages d'acide carbonique qui lui ont donné de 3,82 à 4,58 volumes sur 10 000 d'air, en moyenne 4,15, ce qui est d'accord avec la moyenne de *de Saussure*. L'accord des analyses faites les unes à la suite des autres est tout à fait remarquable, et c'est de plus un procédé très facile.

Voici les résultats de trois dosages faits en 1856.

On a fait couler 40 294 C. C. d'eau mesurés en huit fois; la pression moyenne dans l'aspirateur était de 761,7 millim., moins 25,7 millim. mesurés au manomètre, soit 736 millim. La température = 14°,4.

Le chlorure de baryum provenant du carbonate de baryum correspondait à 18,9 C. C. de solution décime d'argent.

Les 40 294 C. C. d'air ramenés à 0° et à la pression 760 font 36 960 C. C. Les 18,9 C. C. de solution d'argent représentent $18,9 \times 0,0022 = 0,04158$ gr. d'acide carbonique, occupant 21,143 C. C. à 0° et à 760. Ainsi,

sur $36\,960 + 21,143 = 36\,981,143$ C. C. d'air à 0° et 760 millim., il y avait 21,143 C. C. d'acide carbonique, ou $\frac{21143}{36981,143} = 5,7$ sur 10 000 volumes. C'est un des résultats trouvés par *de Saussure*, mais un des plus élevés. L'air était pris dans une cour à Coblentz.

Dans un autre essai fait un mois plus tard, on trouva pour 20 000 C. C. d'air 9 C. C. de solution d'argent = 10,068 C. C. d'acide carbonique, soit 5,03 parties sur 10 000 d'air.

Enfin, le 23 mars 1872, 25 litres d'air = 7,6 C. C. sol. décime d'argent = 8,5012 C. C. d'acide carbonique = 3,4 p. sur 10 000.

b. Dans l'air respiré.

Le dosage de l'acide carbonique expiré rentre parfaitement dans le cercle des opérations volumétriques et se fait très exactement à l'aide de la solution d'argent. De nombreux et remarquables travaux ont été publiés sur la respiration : ceux de *Scharling*, *Andral* et *Gavarret*, *Regnault* et *Reiset*, *Vierordt*, *Valentin* et d'autres savants ne laissent pour ainsi dire rien à désirer. On a mesuré exactement soit la quantité totale d'acide carbonique rejetée dans un temps donné, soit la proportion dans laquelle il entre dans l'air expiré. Tous ces travaux ont été entrepris avec des appareils compliqués et coûteux; sans doute cette considération a peu de valeur quand il s'agit d'établir des faits importants pour la science. Mais il n'en est plus de même si l'on veut, dans un but physiologique ou pathologique, doser simplement l'acide carbonique expiré. Un médecin qui désirerait se renseigner à cet égard dans certaines circonstances ne peut pas faire la dépense de ces coûteux appareils, et il est bon cependant qu'il puisse s'en procurer un facile à manier, peu dispendieux et donnant des résultats assez exacts.

D'abord, dans les expériences dont il s'agit ici, on ne peut pas faire passer directement dans les appareils à absorption l'air sortant des poumons. L'excès de pression produit par les liquides à traverser détermine une gêne sensible, qui modifie au moins la quantité d'air expiré et empêche d'accorder quelque confiance aux résultats des expériences. En outre, l'absorption de l'acide carbonique mélangé à une très grande proportion de gaz inerte est tellement lente, que l'air entre deux expirations ne resterait pas assez longtemps en contact avec les liquides. Ainsi, en plaçant quatre flacons avec de la baryte potassée à la suite les uns des autres, le dernier offrait encore des marques non équivoques de précipitation. En en prenant un plus grand nombre, on ne peut plus vaincre la pression pour y insuffler l'air. Au contraire, dans un respiromètre, j'ai pu introduire sans fatigue, par un seul mouvement respiratoire, 3300 à 3600 C. C. d'air, et en quatre minutes, en respirant tranquillement, j'ai rempli un gazomètre de 47 litres. Cela ferait 705 litres dans une heure. Une quan-

tité pareille de gaz ne peut pas être envoyée dans l'espace d'une heure dans un appareil de la dimension de ceux que nous manions ordinairement; il faut nécessairement séparer la mesure de la quantité d'air respiré de son analyse chimique. Quant à la mesure, cela regarde surtout le physiologiste et le médecin. Cependant, comme on rencontre rarement des appareils propres à ce genre de recherches, nous croyons bien faire en donnant la description d'un instrument, qu'on peut appeler respiromètre.

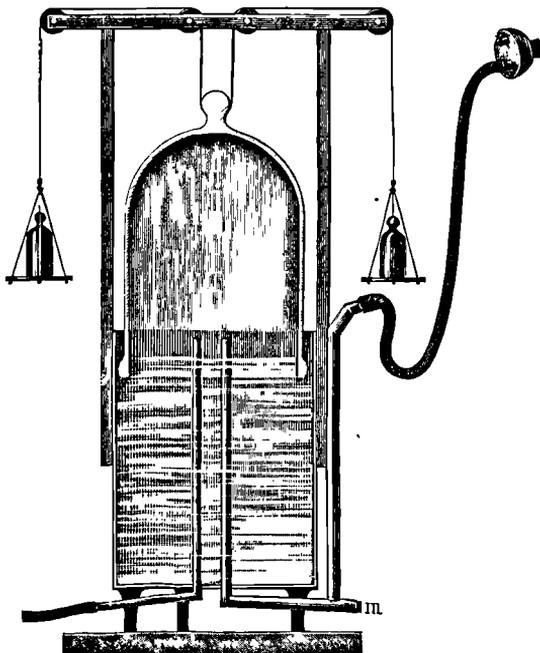


Fig. 146. — Respiromètre.

C'est un gazomètre à cloche graduée, flottant en équilibre sur l'eau (fig. 146). La partie essentielle est une cloche en verre assez fort, aussi cylindrique que possible et munie d'un fort bouton. On dispose le reste d'après la cloche; ses dimensions peuvent être de 220 à 250 millimètres de diamètre et 400 à 450 millimètres de hauteur. On garnit le bord inférieur avec un anneau de plomb, afin que la cloche reste bien verticale et en équilibre stable. Il vaudrait mieux remplacer le bourrelet en plomb par un fort rebord en verre que l'on ferait dans la verrerie même. Pour graduer la cloche, on la retourne, le bouton en bas, on la pose de façon que le bord soit bien horizontal, ce qu'on obtient avec un niveau à bulle d'air dans deux directions perpendiculaires, et l'on verse le litre jaugé rempli d'eau, en marquant un trait au niveau du liquide, sur une bande de papier collée le long de la cloche. Avec un diamant on transporte

sur le verre les traits au crayon et on note les volumes en 1000 C. C. On peut partager en 5 ou 10 parties l'intervalle entre deux divisions principales, ce qui donne directement les 200 ou les 100 C. C. Et l'on peut même apprécier les 10 C. C., ce qui est bien suffisant quand on mesure des volumes aussi grands.

A l'aide de cordes passant sur des poulies et supportant des contrepoids, la cloche est équilibrée dans l'eau du réservoir. Celui-ci est en zinc et porte en deux points opposés des fenêtres en verre de la hauteur de la cuve afin de bien voir les niveaux dans la cloche et dans la cuve. Le tube qui amène le gaz et celui qui sert à l'expulser sont mastiqués au fond. Le tube dans lequel on respire doit avoir au moins 20 millimètres de diamètre. La partie située au-dessous de la cuve est légèrement inclinée vers le dehors et porte une ouverture *m*, fermée avec un bouchon, ou un boulon à vis ; c'est pour pouvoir faire sortir l'eau entraînée ou condensée, et aussi pour vider le gazomètre après chaque expérience. Le second tube, le tube à dégagement, peut n'avoir que 10 millimètres de diamètre. Il sert à faire passer l'air dans les appareils à absorption ; autrement il est fermé.

En débouchant en *m*, la cloche descend à cause d'un léger excès de poids qui ne doit cependant être que très faible pour ne pas gêner la respiration. Au tube qui doit amener le gaz est fixé un long tube en caoutchouc terminé par une embouchure munie de deux soupapes, faites tout simplement avec deux lames minces de caoutchouc. L'une sert à laisser rentrer l'air extérieur dans la bouche, l'autre s'ouvre en sens inverse au moment de l'expiration. On prend l'embouchure dans la bouche, on se pince le nez et on respire tranquillement, le mieux en pensant, si l'on peut, à toute autre chose qu'à l'expérience que l'on fait. Pour diminuer encore la faible résistance qu'offre la cloche, on peut surcharger un peu le contrepoids afin de donner à la cloche un mouvement ascensionnel très lent, ce qui vide complètement la cavité buccale de l'air respiré. Pour faire la lecture du volume d'air, on établit le niveau le même dans la cloche et au dehors soit en soulevant un peu, soit en enfonçant la cloche : l'air intérieur est alors à la pression atmosphérique. En divisant le volume total de l'air respiré par le nombre des inspirations, on a la moyenne du volume respiré par la capacité des poumons. Il est curieux de voir comme ce nombre varie avec les individus, avec l'âge, le sexe, la force musculaire. On peut aussi mesurer l'air respiré dans un temps donné.

Pour doser l'acide carbonique, on ferme le tube à embouchure en serrant le caoutchouc et l'on fait communiquer le tube étroit du gazomètre avec l'appareil à absorption, dans lequel on fait passer l'air en chargeant un peu la cloche. On peut, avec le petit manomètre décrit plus haut, mesurer l'excès de la pression intérieure. On lit sur la cloche même le volume d'air analysé et l'on dose le carbonate de baryum par l'argent,

comme il a été indiqué précédemment pour l'air atmosphérique. Pour que l'eau du gazomètre n'absorbe pas de gaz, il est bon, avant de faire une expérience sérieuse, de laisser quelque temps l'eau en contact avec de l'air respiré, que l'on chassera et que l'on renouveliera ensuite. On peut aussi prendre pour liquide dans la cuve une dissolution de sel marin, de chlorure de calcium ou de chlorure de zinc, dont le pouvoir dissolvant pour les gaz est bien moindre que celui de l'eau.

Si l'on ne tient pas à mesurer la quantité totale d'air respiré, mais seu-

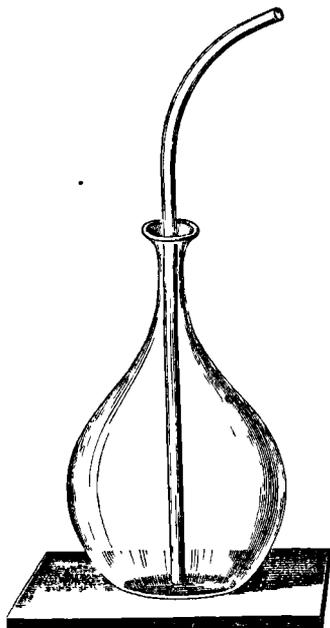


Fig. 147.



Fig. 148.

lement la proportion d'acide carbonique, on peut procéder plus simplement.

On prend un flacon d'un litre (fig. 147), et au moyen d'un tube qui plonge jusqu'au fond on y souffle l'air expiré qui chasse l'air ordinaire; il faut que le tube soit assez large ou le goulot assez étroit pour qu'entre le tube et la paroi du goulot il y ait le moins d'espace possible. En retirant le tube, on continue à y insuffler l'air respiré pour que l'air extérieur ne puisse pas rentrer. Au moment où l'on retire le tube, on ferme le ballon avec un bon bouchon traversé par une pipette (fig. 148) remplie du mélange de potasse et de baryte. En ouvrant la pince, un peu du liquide tombe dans le ballon, l'acide carbonique absorbé détermine un vide, qui permet à une nouvelle quantité de liquide d'arriver quand on ouvrira de nouveau la pince. En secouant et en faisant tourner le ballon, on absorbe

tout l'acide carbonique au bout d'un quart d'heure, et on procède au dosage du carbonate de baryum. Comme la baryte dissoute peut facilement absorber de l'acide carbonique pendant l'expérience et céder même quelque chose au filtre, il est bon de neutraliser avec de l'acide acétique très étendu la baryte caustique encore dissoute, jusqu'à ce que l'on n'ait plus la réaction de *Pettenkofer* avec le papier de curcuma. On met un petit filtre dans un entonnoir fermé avec une lame de verre, on y verse le contenu du ballon, on lave avec de l'eau bouillie et encore chaude. On dissout le carbonate de baryum dans l'acide chlorhydrique et on achève comme il a été dit déjà souvent.

Voici quelques expériences, faites d'après cette méthode aussi simple que rapide.

Un flacon de 970 C. C. fut rempli d'air respiré, et, au moment où on le ferma, la température était de 19° et la pression de 752 millimètres. Le volume ramené à 0° et à 760 millimètres sera de 893 C. C. Le carbonate de baryum, transformé en chlorure de baryum, additionné de sulfate de sodium, employa 27,4 C. C. de solution décime d'argent. Cela fait $27,4 \times 0,0022 = 0,06028$ gr., ou 30,651 C. C. d'acide carbonique. Ainsi 30,65 C. C. d'acide carbonique dans 893 C. C. d'air respiré, ou 3,43 pour 100.

Un second essai avec le même flacon donna 27,3 C. C. de solution d'argent, pour ainsi dire la même quantité.

Avec un flacon contenant juste 1000 C. C., on obtint à 20°, à la pression 750 millimètres, 30,15 C. C. de solution décime d'argent. Après calcul et correction, on trouve 3,67 pour 100 d'acide carbonique, presque autant que la première fois.

On peut encore plus simplement employer directement la méthode de *Pettenkofer*. Le flacon étant rempli, comme plus haut, avec l'air respiré, on le ferme avec un bon bouchon. On soulève un peu celui-ci et on fait couler 10 C. C. d'eau de baryte, on referme aussitôt, on secoue et on attend quelques heures en secouant de temps en temps. On titre alors avec la solution décime d'acide oxalique, à la manière connue.

Avec un flacon d'un litre, on prit 10 C. C. d'eau de baryte (— 37,6 C. C. d'acide oxalique décime); deux heures après, il fallut 4,8 C. C. d'acide oxalique décime pour neutraliser l'excès de baryte. Il y a donc 32,8 C. C. d'acide oxalique décime pour mesurer l'acide carbonique, ce qui correspond à 36,69 C. C. de CO², ou 3,669 pour 100.

Si l'on veut mesurer l'acide carbonique expiré par les petits animaux, on peut facilement disposer un appareil convenable. On prend une cloche à bord rodé, munie de deux tubulures latérales; on pose l'animal sous la cloche, avec sa nourriture, et on place la cloche sur une lame de verre bien plane et dépolie (fig. 149). A l'une des tubulures, celle à droite par

exemple, on adapte un tube rempli de chaux caustique et de sel de Glauber, pour arrêter l'acide carbonique de l'air; à l'autre tubulure on adapte l'appareil à absorption décrit précédemment et on met ce dernier en communication avec un aspirateur. On peut aussi se servir dans ce but du respiromètre; on adapte le petit tube en caoutchouc à l'appareil à absorption, on ferme le gros tube et on met dans les plateaux des poids plus lourds; le respiromètre est ainsi transformé en aspirateur.

Le dosage de l'acide carbonique par tous ces procédés est tellement

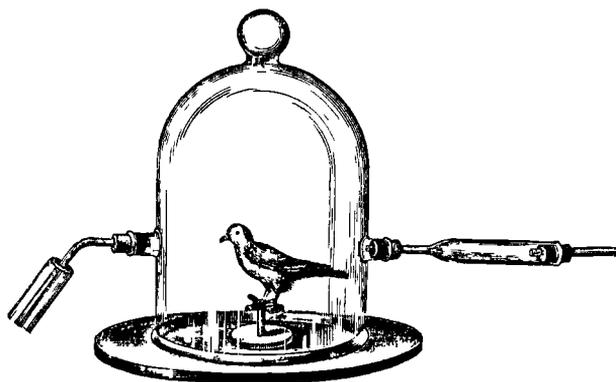


Fig. 149.

simple et rigoureux, qu'i permet de résoudre une foule de questions très intéressantes, telles que la respiration des insectes, des larves, des fruits, des plantes pendant la nuit, etc., et il ne sera pas difficile, en conservant le même principe, d'imaginer des dispositions d'appareils appropriées au but qu'on se proposera.

Pour doser *approximativement* l'acide carbonique de l'air expiré, différents auteurs (*Reiden, Smith, Wolpert, Lunge*, etc.) ont proposé des appareils particuliers, qui permettent de tirer des conclusions sur la teneur en acide carbonique d'après le degré du trouble produit dans de l'eau de chaux par suite de la formation de carbonate de calcium.

*Blochmann*¹ a basé une méthode de dosage de l'acide carbonique sur ce fait, qu'un liquide alcalin coloré en rouge par la phénolphtaléine est décoloré par l'acide carbonique libre. Nous avons déjà parlé dans le chapitre Alcalimétrie de cette réaction de l'acide carbonique (et des bicarbonates). La décoloration d'une eau de chaux colorée avec la phénolphtaléine aura par conséquent lieu au moment où la transformation en carbonate de calcium insoluble sera achevée et où il y aura une petite quantité d'acide carbonique libre. Pour pouvoir utiliser la phénolphtaléine pour le

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, XXIII, 333.

dosage de l'acide carbonique, il suffit de mesurer le volume de l'air à essayer, dont l'acide carbonique transforme une quantité déterminée d'eau de chaux comme il vient d'être dit. La quantité d'acide carbonique qui est combinée à la chaux dépend de la solubilité de cette dernière dans l'eau. 1 C. C. d'eau de chaux saturée préparée avec du marbre calciné ou de l'hydrate de calcium contient en dissolution, à 17°,5, 1,2975 milligr. CaO en moyenne. 1 C. C. d'eau de chaux correspond par conséquent à 1,0 milligr. ou en nombre rond à 0,55 C. C. d'acide carbonique à 17°,5 et 760 millim. de pression. Si par conséquent on avait employé 100 C. C. d'air pour la décoloration de 1 C. C. d'eau de chaux, cela correspondrait à une teneur moyenne de 0,55 vol. p. 100 d'acide carbonique.

Pour le dosage, *Blochmann* emploie une fiole à médecine de pharmacien de 500 gr., dont la capacité, le bouchon étant mis en place, est égale à 505 C. C. On remplit la fiole avec l'air à analyser en aspirant ce dernier à l'aide d'un tube de verre recourbé à angle droit et plongeant jusqu'au fond du vase. Cela fait, on verse avec une pipette 5 C. C. d'eau de chaux, puis trois gouttes environ de solution alcoolique de phénolphthaléine (1 : 1000), on ferme avec un bouchon et l'on agite pendant plusieurs minutes le contenu du flacon. Si la teneur en acide carbonique est inférieure à 0,55 vol. p. 100, la coloration persiste après l'agitation. On ouvre alors le flacon, on le remplit de nouveau avec l'air par aspiration à l'aide du tube de verre, on le bouche, on agite et on continue ainsi jusqu'à décoloration de l'eau de chaux. Par cette expérience on détermine donc la quantité d'air qui est nécessaire pour la décomposition de 5 C. C. d'eau de chaux correspondant à 2,75 C. C. d'acide carbonique.

En procédant ainsi, on a obtenu les valeurs suivantes pour l'acide carbonique contenu dans l'air à la température de 17°,5 et sous la pression de 760 millim. :

| NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO ² DANS 10 000 VOL. D'AIR | NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO ² DANS 10 000 VOL. D'AIR | NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO ² DANS 10 000 VOL. D'AIR | NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO ² DANS 10 000 VOL. D'AIR |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 1 | 55,0 | 6 | 9,2 | 11 | 5,0 | 16 | 3,4 |
| 2 | 27,5 | 7 | 7,9 | 12 | 4,6 | 17 | 3,2 |
| 3 | 18,3 | 8 | 6,9 | 13 | 4,2 | 18 | 3,0 |
| 4 | 13,7 | 9 | 6,4 | 14 | 3,9 | 19 | 2,9 |
| 5 | 11,0 | 10 | 5,5 | 15 | 3,7 | 20 | 2,8 |

Les valeurs contenues dans le tableau précédent sont cependant trop faibles en comparaison des déterminations d'acide carbonique d'après la méthode de *Pettenkofer*, et cela pour cette raison que l'absorption de l'acide carbonique par l'eau de chaux n'est pas du tout complète dans l'espace de quelques minutes. La quantité d'acide carbonique qui est soustraite au dosage varie avec la teneur de l'air essayé en CO_2 .

Avec une teneur de moins de 0,2 vol. p. 100 CO_2 , la quantité d'acide carbonique non absorbée est en moyenne inférieure de 10 p. 100 à celle qui existe réellement. Si l'on tient compte de cette perte, les nombres exacts sont les suivants :

| NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO_2 DANS 10 000 VOL. D'AIR | NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO_2 DANS 10 000 VOL. D'AIR | NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO_2 DANS 10 000 VOL. D'AIR | NOMBRE DES REMPLISSAGES AVEC L'AIR | VOL. DE CO_2 DANS 10 000 VOL. D'AIR |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 1 | 60 | 6 | 10 | 11 | 5,5 | 16 | 3,8 |
| 2 | 30 | 7 | 8,6 | 12 | 5,0 | 17 | 3,6 |
| 3 | 20 | 8 | 7,5 | 13 | 4,6 | 18 | 3,4 |
| 4 | 15 | 9 | 6,7 | 14 | 4,3 | 19 | 3,2 |
| 5 | 12 | 10 | 6,0 | 15 | 4,0 | 20 | 3,0 |

Blochmann a vérifié l'exactitude du tableau précédent et effectué des expériences parallèles d'après la méthode de *Pettenkofer*. Voici les résultats obtenus :

| AIR DE LOCAUX HABITÉS | NOMBRE DES REMPLISSAGES D'AIR | VOL. DE CO_2 DANS 10 000 VOL. D'AIR | |
|--|-------------------------------------|---|------------------------|
| | | D'APRÈS BLOCHMANN | D'APRÈS PETTENKOFER |
| Chambre à coucher aérée n° I..... | 10-11 | 5,5-6 | 5,8 |
| Chambre ordinaire n° I..... | 8-9 | 6,7-7,5 | 7,1 |
| Grande chambre à coucher n° II, le matin..... | 7 | 8,6 | 8,8 |
| Chambre de travail, dans l'après-midi. | 6-7 | 8,6-10 | 9,5 |
| Bibliothèque..... | 6 | 10 environ | 9,5 |
| Chambre ordinaire n° II..... | 5 | 12 — | 11,5 |
| Chambre à coucher n° I (4 lits), le ma- tin..... | 4 | 15 — | 15 |
| Salle de cours, après expérimentation avec CO_2 liquide..... | 3-4 | 15-20 | 17 |

*Ballo*¹ a aussi proposé la même réaction pour le dosage de l'acide carbonique, et il fait remarquer que l'absorption de cet acide par l'eau de chaux n'est pas complète. A la place de celle-ci, il emploie un mélange de lessive de potasse (ou de soude) et de chlorure de baryum (ce dernier afin d'empêcher la formation de carbonate alcalin) et il donne à la solution une concentration telle que 1 C. C. corresponde à 1 C. C. d'acide carbonique dans 10 000 C. C. d'air.

Ballo a trouvé que les bidons plats de 1/2 litre de capacité étaient très convenables pour l'absorption de l'acide carbonique. Il verse dans le vase du liquide absorbant coloré avec la phénolphthaléine une quantité correspondante à la teneur normale de l'air en CO² et il agite. Si la décoloration a lieu, on répète l'expérience avec une quantité normale et égale du liquide absorbant et l'on ajoute de ce dernier jusqu'à ce qu'après une agitation de trois minutes environ le liquide paraisse encore rouge. Si pour la saturation de 100 C. C. du liquide absorbant m C. C. d'acide oxalique normal décime sont nécessaires et si l'on a employé pour V volumes d'air α C. C. du liquide absorbant, la teneur en acide carbonique de 10 000 volumes d'air est (sans correction) :

$$x = 111,6 \frac{m \times \alpha}{V}.$$

4. DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE LIBRE DISSOUS DANS UN LIQUIDE SOUS PRESSION.

Pour doser l'acide carbonique dans un liquide plus ou moins saturé sous pression, on ne peut pas déboucher directement le flacon, parce que l'on perdrait du gaz. Ce cas peut se présenter pour les eaux minérales artificielles, le vin de Champagne, la bière, l'eau de Seltz, etc. Mais il faut percer le bouchon, de façon à pouvoir recueillir tout l'acide carbonique. On trouve dans le commerce des robinets remplissant ce but, qui permettent, par exemple, de vider complètement une bouteille de champagne sans perte d'acide carbonique. Ils consistent en un tube creux en laiton (fig. 151), se terminant d'un côté en une pointe fermée, et portant à l'autre bout un robinet ordinaire. Sur la partie effilée est soudé en spirale un fil métallique faisant l'office de filet de vis, et, vers la pointe entre les filets, sont percés des trous qui font communiquer avec l'intérieur du tube. Le robinet étant fermé, on enfonce le tube pointu un peu graissé dans le bouchon, jusqu'à ce que les trous soient arrivés dans la partie vide de la bouteille. Cela fait, on met le robinet en communication avec l'appareil à absorption, et, ouvrant alors avec précaution le robinet, on

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVII, 1097.

laisse dégager doucement le gaz de façon que l'absorption soit complète. Comme il y a ici une grande quantité d'acide carbonique, on l'arrête dans un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque, puis on fait bouillir et on dose le carbonate de calcium en poids, ou alcalimétriquement.

On peut doser séparément l'acide carbonique qui se dégage spontanément

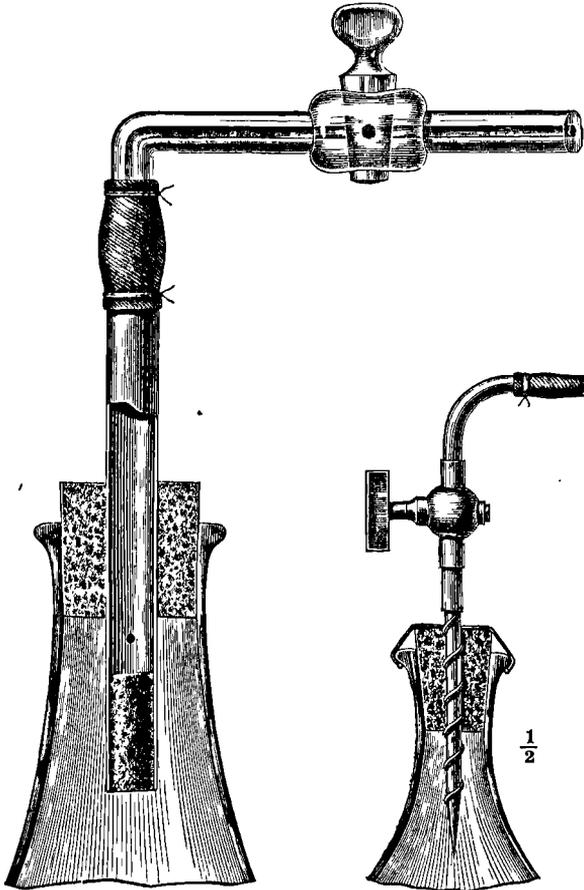


Fig. 150.

Fig. 151.

ment et celui qu'on ne peut chasser que par ébullition. Pour cela, quand le dégagement spontané s'arrête, on ferme le robinet, on remplace l'appareil absorbant par un autre; puis, ouvrant le robinet de nouveau et chauffant le liquide, on recueille la nouvelle quantité de gaz que chasse la chaleur. On obtient ainsi deux quantités de carbonate de calcium, dont la simple détermination pondérale après combustion du filtre donne le résultat. On doit considérer comme superflu de doser l'acide carbonique du carbonate de calcium à l'aide de la méthode par perte de poids ou de le transformer en chlorure de calcium et de doser le chlore par l'argent.

*Rochleder*¹ a indiqué un autre moyen très simple de recueillir le gaz dans les mêmes circonstances. On fait un trou dans un perce-bouchon à une distance de l'extrémité tranchante un peu plus grande que la longueur ordinaire des bouchons de bouteilles; à l'autre bout du tube en laiton, on fixe un tube de verre à robinet (fig. 150). En enfonçant le perce-bouchon dans le bouchon, il détache un cylindre en liège qui ferme le tube en métal, et, quand le trou est arrivé dans la partie vide du goulot, le gaz se dégage lorsqu'on ouvre le robinet. Si l'on n'a pas de robinet avec vis creuse, on peut se servir dans le même but, mais moins convenablement, de n'importe quel perce-bouchon.

Analyse des eaux minérales.

L'analyse volumétrique est d'un grand secours dans le dosage des éléments des eaux minérales. L'analyse de ces eaux a pour but de chercher les relations qu'il peut y avoir entre leur composition et l'effet probable qu'elles produiront.

Il est certain que parmi les nombreux éléments des eaux minérales naturelles il n'y en a qu'un certain nombre dont la connaissance soit réellement utile, et que dans les analyses complètes un grand nombre de substances, qui ne se trouvent qu'en quantité infiniment petite ou même à l'état de traces, sont sans aucune valeur pour le médecin. En outre, plusieurs de ces substances, qui n'ont même pas été trouvées dans les eaux minérales elles-mêmes, n'existent dans les dépôts et les eaux mères qu'en petite quantité, et leurs proportions ne sont déduites que d'après celle d'une autre substance à côté de laquelle elles se rencontrent. Si l'on considère que l'acide arsénique découvert ultérieurement dans les sources de Rippoldsau, de Wiesbaden, etc., n'a modifié en rien l'opinion que le médecin avait sur ces eaux, ni même inquiété le malade, on conviendra que la recherche et le dosage de substances si peu actives, comme le silicium, l'alumine, le fluor, le bore, l'acide phosphorique, etc., sont sans aucune importance aussi bien pour le médecin que pour les malades. Les eaux entraînent des traces de toutes les substances avec lesquelles elles ont pu se trouver en contact pendant leur trajet au sein de la terre. C'est pourquoi on peut considérer l'analyse des eaux minérales à deux points de vue différents : au point de vue pratique, si l'on dose les éléments importants et essentiels et si l'on recherche les éléments non dosables qui ne se trouvent qu'à l'état de traces; au point de vue scientifique, si l'on détermine tout ce qu'il est possible de rechercher ou de doser à l'aide des moyens que nous fournit la science actuelle. Mais cette détermination n'offre même

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, I, 20.

pas un intérêt scientifique, car il n'importe guère de savoir si une nouvelle substance non encore découverte jusqu'à présent doit être mise au nombre de celles qui se rencontrent rarement, serait-ce même du platine ou du palladium. C'est pour cela que fréquemment, dans une analyse complète la recherche des substances non dosables fait l'objet d'un travail particulier, distinct de l'analyse.

On partage les eaux minérales naturelles d'après leur composition en deux grandes classes : 1° les eaux alcalines; 2° les eaux salines. L'élément dominant dans les premières est le carbonate de sodium; celles de la seconde classe renferment du chlorure de sodium, du chlorure de magnésium et de calcium, sans carbonate de sodium. Les eaux minérales alcaline, outre le carbonate de sodium, contiennent aussi du sulfate et du chlorure de sodium, et, en dissolution à la faveur de l'acide carbonique, du calcium, du magnésium, du protoxyde de fer.

Les eaux salines, outre le sel marin, renferment aussi du chlorure de magnésium et, comme les premières, du calcium, du magnésium du protoxyde de fer dissous dans l'acide carbonique. Les eaux amères ont pour élément essentiel du sulfate de magnésium.

La silice, l'alumine, la potasse, le fluorure de calcium, les sulfates de baryum et de strontium, et d'autres composés, se rencontrent aussi dans les deux classes d'eaux minérales, mais ils n'établissent aucune différence entre elles et ne leur donnent aucune qualité.

L'analyse des deux sortes d'eau est différente. Les eaux alcalines sont plus faciles à traiter, parce que, en chassant l'acide carbonique, on sépare les sels alcalins et les sels terreux. Les trois sels de sodium solubles dans l'eau se séparent alors des carbonates alcalino-terreux insolubles.

Cela n'a pas lieu par l'ébullition des eaux salines. Cependant, il y a déjà des années, j'ai proposé de les changer en eaux alcalines par l'addition d'un poids connu de carbonate de sodium. Alors la marche à suivre est la même pour les deux genres d'eau.

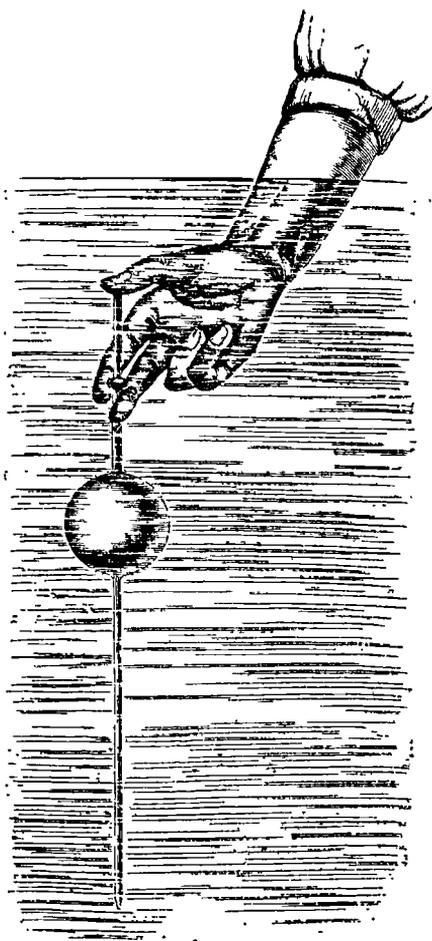
Avant d'aller plus loin, je dirai qu'il vaut mieux rapporter les résultats de l'analyse au volume de l'eau, plutôt qu'à son poids. Le travail est simplifié, car tout chimiste a à sa disposition des flacons jaugés de un demi-litre et des pipettes. Comme on peut, une fois pour toutes, prendre la densité de l'eau, rien de plus facile que de transformer les volumes en poids. Toutefois la densité de la plupart des eaux minérales diffère peu de celle de l'eau distillée et chaque centimètre cube représente sensiblement un gramme. En outre, les eaux minérales sont toujours mesurées en volume, jamais en poids. On pourra cependant peser les liqueurs très concentrées, comme les eaux mères.

On a l'habitude de rapporter les analyses à 10 000 parties d'eau minérale, et nous prendrons, pour les raisons précédentes, le centimètre cube

pour unité. Ce nombre 10 000 a l'avantage que les éléments essentiels, comme le chlorure de sodium, le carbonate et le sulfate de sodium, le carbonate de calcium, sont exprimés en nombres entiers, plus faciles à retenir que les nombres décimaux.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE TOTAL, LIBRE ET COMBINÉ.

Le dosage se fait d'après les moyens indiqués dans le chapitre précédent. La quantité totale d'acide carbonique se détermine très bien en



$\frac{1}{5}$
Fig. 152.

Elle porte une boule et jauge jusqu'au trait de 300 à 500 C. C. On la ferme

poids, en laissant couler 150 à 200 C. C. de l'eau minérale dans un ballon contenant du chlorure de calcium ou de strontium ¹ et de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique; on fait bouillir, on filtre, pour séparer le précipité, on met celui-ci bien lavé avec le filtre dans un des appareils de dosage de l'acide carbonique décrits précédemment, on chasse l'acide carbonique avec l'acide chlorhydrique et on pèse. L'opération est plus simple que de traiter le carbonate par l'acide chlorhydrique titré et la potasse. Une seule pesée donne la quantité totale d'acide carbonique. La somme de l'acide carbonique combiné est calculée d'après le résultat de l'analyse, et, comme ce dernier est égal à la quantité demi-combinée, on trouvera l'acide libre en retranchant de la quantité totale le double de la quantité combinée.

Disons quelques mots sur la manière de puiser l'eau minérale à la source.

Je me sers pour cela de la pipette représentée dans la figure 152.

¹ On dissout 1 partie de chlorure de calcium cristallisé dans 5 gr. d'eau à laquelle on a ajouté 10 gr. d'ammoniaque à 0,96 de densité. Il faut préparer cette dissolution longtemps avant de s'en servir et la conserver dans des flacons bien bouchés.

en haut avec le pouce et on la plonge au-dessous du niveau de l'eau. En enlevant le pouce, l'eau monte et la remplit. On retire alors la pipette pleine en la fermant avec le pouce et on fait affleurer au trait de jauge. On plonge la pointe dans le flacon contenant le chlorure de calcium et l'ammoniaque, en l'enfonçant sous le niveau du liquide pour laisser couler lentement l'eau dans le réactif. Il se forme aussitôt un précipité de carbonate de calcium. En rentrant au laboratoire, on fait encore chauffer au bain-marie, on filtre et l'on achève comme plus haut.

Dans le cas où l'on n'aurait pas de pipette convenable, on peut se servir d'un flacon quelconque non jaugé,

en employant la disposition suivante, que j'ai indiquée en 1834¹ (fig. 153). On ferme un ballon au moyen d'un bon bouchon à travers lequel passent deux tubes : l'un, un peu large, servant à laisser entrer l'eau, plonge presque jusqu'au fond du vase et se termine en dehors à une petite distance du bouchon; l'autre, plus étroit, devant permettre à l'air de s'échapper, doit être assez long pour sortir hors de l'eau. Maintenant on ferme avec le pouce de la main droite le tube d'admission, on

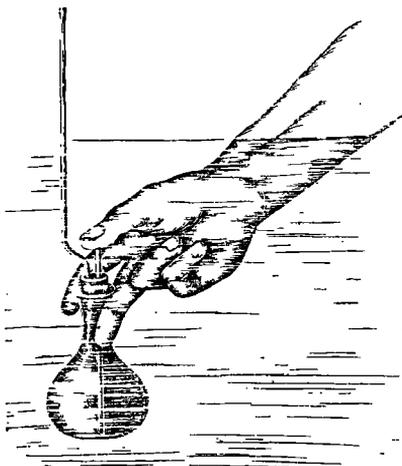


Fig. 153.

plonge dans l'eau et, en soulevant le pouce, on laissera entrer dans la fiole autant d'eau qu'on voudra. On peut très facilement juger de la quantité introduite, puisque l'air s'échappe sans produire de bulles qui agiteraient le liquide. Quand le ballon est rempli jusqu'à la naissance du col, on referme le tube et on retire l'appareil. Nous dirons plus loin comment on ajoute l'ammoniaque et comment on mesure le volume.

Lorsque le niveau de la source est trop bas ou lorsqu'il faut puiser l'eau à une trop grande profondeur pour que la longueur du bras permette d'y arriver, je me sers de la disposition représentée figure 154.

On se procure plusieurs ballons de 400 à 500 C. C. dont le goulot ait le même diamètre, afin que le même bouchon puisse s'adapter sur tous. Ce bouchon est percé de deux trous de diamètres inégaux : par le plus étroit passe un petit tube de verre court, qui fait saillie au dehors et auquel on fixe solidement un tube en caoutchouc vulcanisé *a*. Celui-ci doit avoir des parois assez épaisses pour ne pas se fermer par l'effet de la pression de

¹ *Liebig's Annalen*, XI, 231.

l'eau. Il est destiné à laisser sortir l'air du ballon lorsque l'eau y péné-

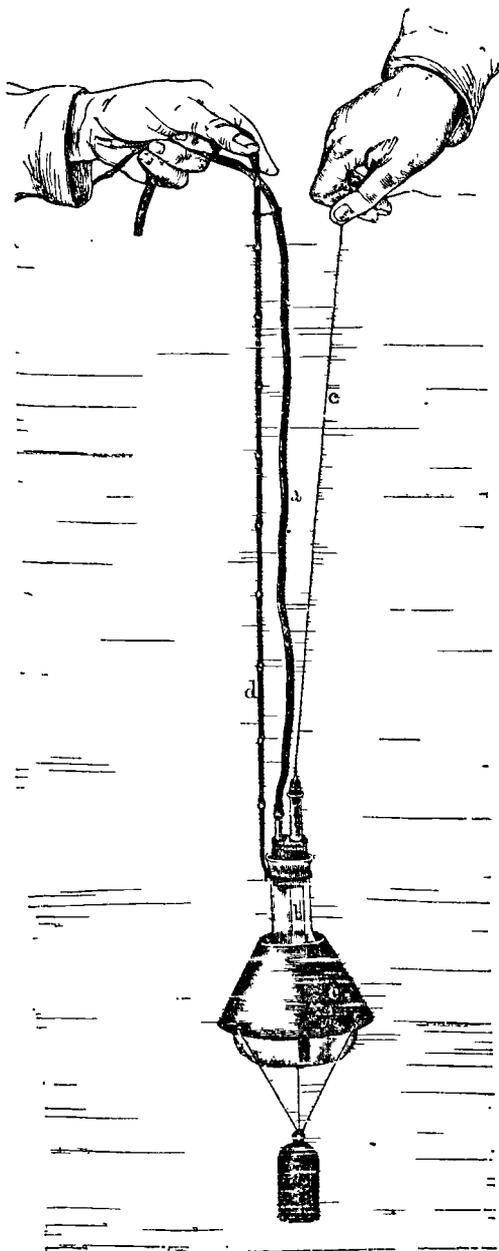


Fig. 151.

trera. Un second tube *b* aussi large que possible descend presque jusqu'au fond du ballon. Ses bords sont arrondis à la partie supérieure et un peu évasés, afin qu'on puisse le fermer avec un bouchon conique et un peu épais, auquel est attachée une ficelle mince *c*. Le ballon attaché à la corde *d* est plongé dans l'eau. Mais, afin qu'il puisse descendre et se tenir vertical, on le couvre d'un tronc de cône en fer-blanc *e*, auquel on suspend en dessous un poids au moyen de trois cordes. La corde *d* est nouée autour du col du ballon, et en y faisant, à partir de ce col, des nœuds à 25 centimètres de distance, on peut connaître la profondeur à laquelle l'eau a été puisée.

Voici maintenant comment on remplit le ballon : on dispose le cône de fer-blanc avec son poids sur la fiole, on noue le cordon *d* autour du col, et on fixe solidement le bouchon avec ses accessoires. On laisse ensuite glisser la corde *d* et le tube en caoutchouc, en soutenant seulement de la main droite la ficelle attachée au bouchon du tube *b*. Lorsque le poids repose sur le fond de la source, ou en gé-

néral lorsque l'appareil est descendu à la profondeur voulue, on détache au moyen d'une légère secousse le bouchon du tube *b*. L'eau pénètre alors dans la fiole et la remplit complètement.

On remonte tout l'appareil, on le débouche, on verse quelque peu de l'eau et au moyen d'une pipette on ajoute juste 10 ou 20 C. C. d'ammoniaque, on referme le ballon, et enfin, en plaçant la fiole dans un plan horizontal, on marque avec un trait de crayon, sur une bande de papier, la position du ménisque liquide.

Ce remplissage est très simple, et tout l'appareil facile à monter et à transporter.

On procéderait de la même manière avec tous les flacons qu'on pourrait avoir à sa disposition.

Comme cet appareil ne sert guère qu'en voyage, il est bon d'en réunir toutes les pièces dans une boîte. Voici donc en résumé ce qui est nécessaire :

1° Quatre ou cinq ballons de 400 à 500 C. C., dont le col aura de 20 à 22 millimètres de diamètre.

2° Une pipette de 300 à 400 C. C., renfermée dans un étui de fer-blanc (fig. 155). Les parois verticales intérieures et le fond de l'étui sont garnis de papier, afin que la pipette y repose mollement. Sur le fond du couvercle on colle une feuille de caoutchouc, qui presse légèrement la pipette et l'empêche de balloter.

3° Un flacon d'ammoniaque bien exempt de l'acide carbonique, dont le goulot soit assez large pour qu'on y puisse introduire la pipette n° 4.

4° Une pipette de 10 C. C. partagée en dixièmes.

5° L'appareil plongeur (fig. 154), dont on peut toutefois se dispenser quand la source n'est pas profonde. Celui-ci, outre le ballon n° 1, est composé :

- a. Du cône en fer-blanc avec le poids ;
- b. De la corde à nœuds qu'on fixe au col ;
- c. Du bouchon et de ses accessoires, savoir : les deux tubes qui le traversent, le tube en caoutchouc et la ficelle avec le petit bouchon fermant le tube large.

Pour conserver le liquide trouble précipité, on peut prendre les flacons de pharmacie ordinaires cylindriques ou les flacons en verre double, fermés hermétiquement avec un bouchon et une ficelle serrée en nœud à champagne.

On peut aussi n'emporter avec soi au laboratoire que le précipité de carbonate de calcium séparé par filtration. Mais alors il faut avoir avec soi un petit support avec une lampe à alcool, un filtre, un entonnoir, de l'eau distillée pour laver ; et, si l'on voulait achever l'analyse, il faudrait en outre de l'acide normal, de la potasse normale et une burette, parce que en voyage la détermination pondérale offre toujours plus de difficultés.

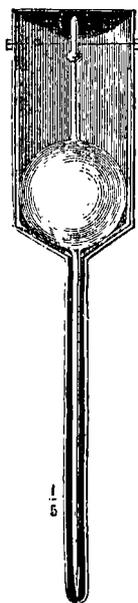


Fig. 155.

En général, la quantité d'acide carbonique libre que renferme une eau minérale est très variable; elle dépend de la pression atmosphérique, et ce n'est pas la peine de se donner tant de mal pour la déterminer si rigoureusement.

Il y a aussi un certain intérêt à connaître la quantité de l'acide carbo-

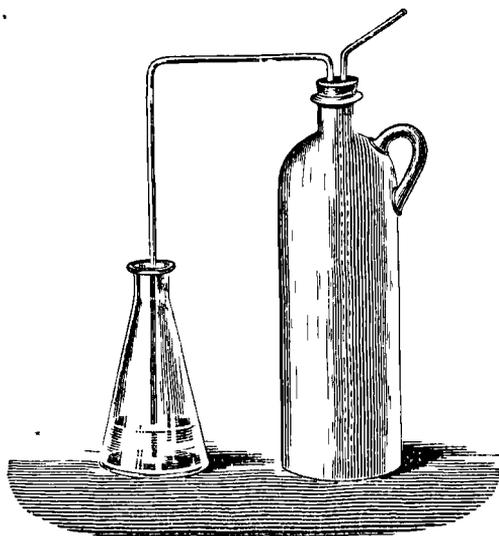


Fig. 156.

nique qu'une eau transportée renferme lorsqu'elle est encore en cruche ou en bouteille. On peut y arriver de la manière suivante. On choisit un bouchon conique en caoutchouc percé de deux trous, que l'on adapte à la cruche contenant l'eau minérale (fig. 156). Dans un des trous on fixe un tube à insufflation ne descendant que très peu au-dessous du bouchon (contrairement à ce qui est indiqué dans le dessin); dans l'autre on enfonce l'une des branches d'un siphon que l'on fait descendre jusqu'au fond de

la cruche, et dont l'autre descend aussi bas. Dans le récipient placé à côté de la cruche, on verse une solution ammoniacale de chlorure de calcium et l'on pèse le tout. On ouvre la cruche avec un tire-bouchon et on y adapte immédiatement le bouchon en caoutchouc avec ses tubes, en faisant plonger la branche extérieure du siphon dans le récipient, et l'on souffle dans la cruche. L'eau monte alors facilement et le siphon coule de lui-même, jusqu'au moment où l'on retire des deux vases l'appareil à décantation. De cette façon, l'eau vient du fond de la cruche avec tout son acide carbonique. On repèse le récipient, afin de connaître le poids de l'eau minérale et on procède ensuite comme il a été déjà dit.

Il faut rapporter l'acide carbonique libre au volume de l'eau, afin de savoir quel est le degré de saturation. On sait que l'eau distillée dissout un peu plus que son propre volume d'acide carbonique à la température et à la pression ordinaires. *Henry* donne 1,08 et *de Saussure* 1,06 volume. Suivant *Bunsen*, l'eau dissout à 8° 1,2809; à 9°, 1,2311; à 10° 1,1847; à 11°, 1,1416; à 12°, 1,1018; à 13°, 1,0653; à 14°, 1,0321 volume. Jusqu'à présent j'ai trouvé que toutes les eaux minérales, qui laissent dégager des bulles de gaz à leur surface, renferment le plus souvent un peu plus de gaz que les nombres précédents. Cela ne doit pas étonner, car les expériences d'absorption de gaz par l'eau pure sont très

difficiles à faire et peuvent dès lors entraîner quelques inexactitudes. Il est plus facile de doser l'acide carbonique réellement dissous dans une eau donnée, que de savoir au juste si de l'eau pure en contact avec le gaz dans des conditions données est réellement saturée. Lorsqu'on voit une eau froide acidule, effervescente, on peut être presque certain qu'elle est saturée.

Rien de plus facile que de calculer le volume d'acide carbonique d'après son poids en grammes. On a trouvé par des mesures exactes que 1000 C. C. de gaz à 0° et à la pression de 760 millimètres pèsent 1,9663 grammes. La transformation se fera sans difficulté avec la table de la page 544.

Supposons qu'il s'agisse de calculer le volume de 21,76 gr. d'acide carbonique.

| | | | | |
|------|-------------|---|------------|-------|
| 20 | gram. | = | 40169,6 | C. C. |
| 1 | — | = | 508,48 | — |
| 0,7 | — | = | 355,936 | — |
| 0,06 | — | = | 30,5088 | — |
| | | | 11064,5248 | C. C. |
| donc | 21,76 gram. | = | | |

Divisant maintenant ce volume de gaz par le volume de l'eau en C. C. ou en grammes, on saura combien un volume d'eau contient de volumes d'acide carbonique à 0° et à la pression de 760.

DOSAGE DES ÉLÉMENTS SOLIDES.

Chaque analyse d'eau minérale exige d'abord le dosage de la somme des éléments solides, qui servira de contrôle à l'analyse complète. Si l'on a une capsule en platine d'environ 1 décimètre de diamètre, elle sera fort commode pour cette opération. On pèse exactement la capsule, après l'avoir laissée quelque temps dans un exsiccateur. Si elle peut contenir 100 C. C. d'eau, on les y verse en les mesurant avec une pipette; si la capsule n'était pas assez grande, on y évaporerait d'abord 50 C. C. d'eau et on y ajouterait 50 nouveaux C. C. avant que les premiers aient complètement disparu. Il faut faire l'évaporation sans ébullition et sans projection. Il vaut mieux commencer l'opération au bain-marie. Avec les eaux riches en gaz, il faut chauffer tout d'abord avec quelque précaution; il est convenable de couvrir la capsule avec un verre de montre après qu'on y a versé l'eau, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de dégagement de bulles d'acide carbonique. On lave plusieurs fois avec de l'eau distillée la bouteille qui contenait l'eau minérale. Le résidu d'évaporation de l'eau est desséché jusqu'à poids constant au bain d'huile à 160°. Il est évident qu'il faut avant chaque pesée laisser refroidir complètement la capsule dans l'exsiccateur.

En retranchant le poids de la capsule, on a le poids du résidu; on fera bien de recommencer l'opération une seconde fois, afin d'avoir un contrôle.

En opérant sur 100 C. C., et avec une bonne balance à analyse, on aura des résultats aussi et même plus exacts qu'en prenant une plus grande masse d'eau; on n'a d'abord pas de pertes à craindre. Il n'en est pas de même quand on commence d'abord par évaporer une grande quantité d'eau dans une capsule de porcelaine plus grande, pour ensuite transvaser dans une plus petite en platine, car les carbonates qui se déposent adhèrent fortement à la porcelaine; et comme en général ils sont blancs, on ne peut guère savoir s'il en reste après les parois. Il est en outre fort difficile de prendre exactement le poids du résidu dans une capsule en porcelaine dont le poids est de plusieurs centaines de fois supérieur à celui du résidu. Pour l'analyse complète on prend des quantités d'eau plus grandes, de 5 à 10 litres.

Quand on évapore des eaux minérales contenant des carbonates de sodium et de magnésium, il se forme un sel double, que l'eau ne décompose pas, mais de la magnésie se dissout, et du carbonate de sodium reste dans le résidu; en sorte que le liquide filtré conserve très longtemps une réaction alcaline. Mais ce sel double est décomposé au rouge, de sorte que dans ce cas l'eau ne prend que le carbonate de sodium et la magnésie reste insoluble. Cependant, on ne possède pas facilement une capsule en platine dans laquelle on puisse évaporer un ou deux litres d'eau; en outre il est difficile de bien chauffer au rouge toute une aussi grande capsule; il faut donc faire cette opération dans une plus petite. Pour pouvoir mener à bien cette évaporation, il faut empêcher la formation d'un précipité dans la capsule de porcelaine qu'on emploiera d'abord. Il suffira pour cela d'ajouter à l'eau de l'acide formique. L'acide formique a sur l'acide acétique, qu'on emploie aussi, l'avantage de ne pas laisser de charbon par la calcination. Ainsi on évaporerait d'abord à siccité l'eau additionnée d'acide formique dans une grande capsule en porcelaine, on dissoudrait le résidu dans de l'eau distillée; on séparerait de cette façon la silice, s'il y en a, autrement elle pourrait passer dans les précipités ultérieurs. S'il y avait aussi de l'oxyde de fer dans ce résidu, on le traiterait, après l'avoir pesé, par de l'acide chlorhydrique, on réduirait avec le zinc dans la capsule en platine et on doserait le fer avec la solution empirique décime de caméléon.

On reçoit dans une petite capsule en platine la dissolution filtrée des formiates terreux et des sels de sodium, on évapore à siccité au bain-marie, et l'on chauffe graduellement plus fort jusqu'au rouge. La masse saline est ordinairement un peu grise, mais elle ne renferme pas des quantités appréciables de charbon.

En faisant bouillir avec de l'eau distillée, on dissout les sels de sodium et on a un résidu de magnésie; en filtrant à froid, il faut faire bouillir pour précipiter encore de la magnésie, et il faut une nouvelle filtration. Mais, en filtrant à chaud, on a les trois sels de sodium dans la liqueur qui passe, et sur le filtre il reste les sels terreux et le peroxyde de fer.

DOSAGE DES SELS SOLUBLES DANS L'EAU.

Ces sels sont du carbonate, du sulfate et du chlorure de sodium avec un peu de potasse.

Il y a plusieurs moyens d'en opérer le dosage.

On évapore de nouveau dans une capsule de platine pour avoir le poids total. On chauffe, en couvrant la capsule, jusqu'à 160°, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse. Il faut avoir le poids total, dans le cas où l'on voudrait connaître un des éléments par différence, par exemple le carbonate de sodium. Dans tous les cas, c'est toujours utile comme moyen de contrôle.

Voici quelques-uns des meilleurs procédés que l'on peut employer :

1° On titre le carbonate de sodium avec l'acide azotique décime et le tournesol ou la teinture de cochenille; on dose le chlore avec la solution décime d'argent, comme il a déjà été indiqué précédemment; on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on filtre et dans la liqueur filtrée on détermine en poids l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum; ou bien on dose l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum et l'acide chlorhydrique dans une nouvelle portion d'eau.

2° On titre le chlore directement d'après la méthode de *Mohr* ou celle de *Volhard* avec la solution décime d'argent. Puis on ajoute à une nouvelle quantité d'eau égale à la première de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, on dissout dans l'eau, et on dose de nouveau le chlore avec la solution décime d'argent. On retranche de ces derniers C. C. ceux obtenus dans l'essai précédent et la différence correspond au carbonate de sodium. Les résultats sont très exacts.

3° Avec les sels solubles évaporés à siccité on fait une dissolution de 300 C. C.; dans 100 C. C. on titre le carbonate de sodium avec l'acide chlorhydrique décime; dans 100 autres C. C. on mesure le chlore avec la solution décime d'argent, et dans les 100 derniers C. C. on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

4° On peut doser les trois sels en poids.

On fait bouillir la dissolution des sels, on ajoute de l'acétate neutre de calcium et l'on précipite ainsi du carbonate de calcium correspondant au carbonate de sodium. Par l'ébullition, le carbonate de calcium se change en aragonite, qui se dépose facilement et se lave fort bien.

Dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique avec l'acétate de baryum, et dans le nouveau liquide filtré on sépare le chlore avec l'azotate d'argent sous forme de chlorure que l'on pèse. S'il y avait beaucoup d'acide sulfurique, il faudrait étendre la liqueur et essayer l'eau de lavage avec l'acétate de baryum, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble.

On chauffe fortement le carbonate de calcium, mais sans le porter au rouge, après avoir brûlé le filtre, et on le pèse. Si le carbonate de calcium adhérerait tellement aux parois du vase, qu'on ne pourrait pas l'enlever avec une barbe de plume, on le redissoudrait avec quelques gouttes d'acide formique, on verserait la dissolution dans le creuset de platine, on évaporerait, on chaufferait au rouge et en même temps on brûlerait le filtre. En multipliant par 1,061 ($= \frac{49,926}{46,88}$) le poids du carbonate de calcium, on aura le carbonate de sodium. Le résultat est très près de la vérité, seulement d'ordinaire un peu trop petit à cause de la faible solubilité du carbonate de calcium. Avec 1,781 gr. de carbonate de sodium on a eu 1,678 gr. de carbonate de calcium, ce qui correspond à 1,7803 gr. de carbonate de sodium.

5° On précipite la solution bouillante des trois sels avec de l'acétate de baryum en léger excès, on filtre et on lave. On fait tomber le précipité dans un vase en verre, on ajoute de l'acide chlorhydrique pour redissoudre le carbonate de baryum et l'on filtre de nouveau, ce qui donne le sulfate de baryum correspondant au sulfate de sodium, $\text{BaSO}_4 \times 0,6095 = \text{Na}_2\text{SO}_4$. En précipitant le liquide filtré par l'acide sulfurique, le sulfate de baryum $\times 0,4549$ donnera le carbonate de sodium qui lui correspond. Enfin, dans la première liqueur séparée par filtration du sulfate et du carbonate de baryum, on dosera le chlore, soit en poids, soit volumétriquement.

6° Si l'on connaît la somme des sels solubles, on peut sursaturer avec de l'acide acétique, précipiter à chaud l'acide sulfurique avec de l'acétate de baryum exempt de chlore, dans le liquide filtré doser le chlore avec la solution d'argent et enfin calculer le carbonate de sodium par différence.

La plupart des eaux minérales contiennent un peu de potasse. Pour la doser, il faut prendre une nouvelle quantité d'eau, qui doit être assez grande (plusieurs litres). On en évapore à siccité avec un peu de baryte. Le léger excès de baryte devient insoluble en se combinant à l'acide carbonique. On redissout le résidu à chaud, on filtre, on ajoute du chlorure de platine et l'on évapore presque à siccité au bain-marie. On reprend la masse saline d'abord avec un peu d'alcool faible, puis avec de l'alcool plus fort, et l'on pèse le chlorure double de platine et de potassium sur un filtre taré.

Pour l'essai préliminaire d'une eau nouvelle en vue de savoir si elle doit

être soumise à une analyse complète, les opérations suivantes sont suffisantes : On en évapore un demi-litre presque à siccité dans une capsule en porcelaine, on filtre dans une petite capsule en platine, on lave à l'eau bouillante, on évapore à sec et on pèse le résidu. On redissout dans l'eau, on titre le carbonate de sodium avec l'acide azotique décime et on dose le chlore à l'aide de la solution décime d'argent. On a le sulfate de sodium par différence.

DOSAGE DES ÉLÉMENTS INSOLUBLES DANS D'EAU.

Lorsqu'on a séparé, comme nous l'avons dit plus haut, la silice au moyen de l'acide formique, la partie insoluble, séparée par filtration des sels solubles de sodium, se compose essentiellement de carbonate de calcium, de magnésium et de peroxyde de fer.

Ordinairement, on dissout tout dans l'acide chlorhydrique, on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque, et dans le liquide filtré la chaux avec l'oxalate d'ammonium, puis enfin la magnésie avec le phosphate de sodium et d'ammonium.

On transforme l'oxalate de calcium en carbonate en le calcinant légèrement ou bien en oxyde de calcium en poussant plus loin la calcination, et on pèse.

On pèse le peroxyde de fer après avoir incinéré le filtre. Comme souvent il y en a fort peu, ce dosage peut ne pas être exact. En outre, il peut contenir aussi des traces d'acide phosphorique. Il vaut mieux dans ces cas employer la méthode volumétrique. Après avoir lavé sur le filtre le précipité fourni par l'ammoniaque, on le dissout sur le filtre avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, qu'on reçoit, ainsi que l'eau de lavage, dans une capsule en porcelaine ; on réduit avec un petit morceau de zinc exempt de fer et on dose avec une solution empirique décime de caméléon. On opère de cette façon avec les eaux ferrugineuses, dans lesquelles il faut doser le fer très exactement.

Pour doser le fer, on peut aussi suivre la méthode suivante : On évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique 5 à 6 litres d'eau, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et, si l'on veut doser la silice, on filtre. Dans le liquide filtré, on précipite à chaud le peroxyde de fer par l'ammoniaque, on lave complètement à l'eau bouillante et on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu chaud. On verse cette solution dans un flacon à l'émeri, on ajoute de la solution d'iodure de potassium, on déplace l'air au moyen d'acide carbonique et on abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures le flacon bouché. Maintenant on dose l'iode libre avec la solution normale décime ou centime d'hyposulfite de sodium. Lorsque la quantité du fer est grande, on peut aussi la déterminer par la méthode

pondérale. On précipite par l'ammoniaque le résidu de l'évaporation de 5 à 6 litres d'eau avec de l'acide chlorhydrique; l'alumine, l'acide phosphorique, avec de petites quantités de manganèse, de calcium et de magnésium, sont ainsi précipités en même temps. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la solution du tartrate de sodium et l'on précipite à chaud par le sulfure d'ammonium; le sulfure de fer séparé se réunit alors en masse et peut être facilement filtré et lavé. On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on l'oxyde par l'acide azotique et on précipite par l'ammoniaque. On filtre pour séparer le précipité d'oxyde de fer, qu'on lave complètement à l'eau bouillante et qu'on pèse après calcination. Le résidu est Fe^2O^3 .

Si le fer est mélangé avec de grandes quantités de substances non métalliques, on le précipite une fois par le sulfure d'ammonium et on procède ensuite comme plus haut.

Il ne faut jamais essayer de doser le fer dans l'eau minérale telle qu'on la puise à la source, parce que la dilution est trop grande.

Eaux sulfureuses.

Nous n'avons à nous occuper ici que de l'hydrogène sulfuré, puisque tous les autres éléments se dosent comme nous l'avons dit plus haut. On suit le procédé ordinaire, avec la solution titrée d'iode et la solution d'amidon fraîchement préparée.

La solution d'iode doit être très étendue : décime ou centime. On verse au moins 500 C. C. de l'eau dans un flacon assez grand pour qu'on puisse encore secouer, on ajoute la solution d'amidon, puis la solution centime d'iode, jusqu'à coloration en bleu. Comme cette opération se fait très vite, on n'a pas à craindre l'oxydation par l'air. Toutefois, en versant l'eau, il peut s'être oxydé un peu d'hydrogène sulfuré. Si l'on voulait éviter cette cause d'erreur, on verserait dans un flacon un volume connu de solution d'iode, plus grand que celui indiqué d'abord par un essai préliminaire, puis dans ce flacon on viderait une ou deux fois la pipette de 250 C. C. remplie à la source, et on titrerait l'excès de solution d'iode avec une solution équivalente d'hyposulfite de sodium.

On obtient des dosages très exacts en précipitant avec des métaux. Dans un flacon muni d'un bon bouchon, on mélange de l'arsénite de sodium additionné d'acide chlorhydrique avec une grande quantité de l'eau sulfureuse et l'on abandonne le tout pendant longtemps, afin que le précipité de sulfure d'arsenic se rassemble complètement au fond du vase. On décante le liquide clair avec un siphon, on porte le précipité sur un filtre, on lave, on dissout le précipité sur le filtre avec de l'ammoniaque, recueillant la solution et l'eau de lavage dans une petite capsule en platine

tarée. Après évaporation et dessiccation complète, on pèse. Il est plus facile et plus sûr de procéder ainsi que de peser sur un filtre desséché; $\text{As}^2\text{O}^3 \times 0,4148 = \text{H}^2\text{S}$. Ou bien on précipite par le perchlorure de cuivre et on laisse déposer, puis on décante le liquide clair, on rassemble et lave le précipité. A l'aide de la fiole à jet, on détache ce dernier du filtre, on l'oxyde par le peroxyde d'hydrogène ou l'eau de brome, on précipite par le chlorure de baryum et on dose le sulfate de baryum en poids; $\text{BaSO}^4 \times 0,1469 = \text{H}^2\text{S}$. On peut admettre que dans toutes les eaux sulfureuses, qui contiennent beaucoup d'acide carbonique libre, l'hydrogène sulfuré s'y trouve à l'état libre, simplement absorbé, et que pour cette raison il ne peut pas y avoir de sulfure de sodium. Dans ce cas, le sodium se trouve aussi sous forme de bicarbonate, qui est indifférent vis-à-vis de la solution d'iode.

Eaux minérales salines.

1. Pour avoir la somme des éléments, on prend 100 C. C. avec une pipette, on verse dans une capsule en platine, on ajoute 1 ou 2 grammes de carbonate de sodium pur et desséché, pour rendre le liquide alcalin, et on prend note du poids de carbonate ajouté. On évapore à siccité, on chauffe au bain d'huile à 160° , et on pèse le résidu après refroidissement dans un exsiccateur. On en retranche le poids du carbonate de sodium ajouté et on a le poids total des éléments. L'addition du carbonate de sodium a pour effet de changer les chlorures de magnésium et de calcium en carbonates de magnésium et de calcium, qui ne sont pas hygroscopiques et ne perdent pas, comme le chlorure de magnésium, d'acide chlorhydrique pendant l'évaporation.

2. Pour faire l'analyse, on concentre un litre d'eau dans une capsule en porcelaine, sans pousser jusqu'à l'évaporation à siccité; on filtre et l'on a sur le filtre les sels terreux et le fer. On les sépare comme plus haut (page 585).

3. On concentre le liquide filtré, on le précipite avec une solution concentrée de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque et, après avoir laissé déposer assez longtemps, on lave avec le liquide précipitant ¹. La composition de ce dernier est à peu près de 180 C. C. d'ammoniaque de densité 0,92 (ou 390 C. C. de densité 0,96) et 230 grammes de sesquicarbonate d'ammonium, le tout dans un litre. Après avoir fait la première précipitation avec un léger excès de ce liquide, on verse sur un filtre, on lave avec la dissolution étendue, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide qui passe s'évapore sans résidu sur la lame de platine.

4. Sur le filtre restent les carbonates de calcium et de magnésium, que

¹ *Pogg. Ann.*, CIV, 482.

l'on redissout dans l'acide chlorhydrique et que l'on sépare à la manière ordinaire avec l'oxalate d'ammonium et le phosphate de sodium et d'ammonium.

5. Les dissolutions ammoniacales évaporées à siccité donnent après calcination le chlorure et le sulfate de sodium.

6. Dans une nouvelle portion de l'eau on dose l'acide sulfurique, que l'on calcule en sulfate de sodium. En retranchant ce sel de 5, on a le chlorure de sodium, que l'on ne pourrait sans cela conclure que du chlore trouvé.

7. Un dosage de la quantité totale de chlore servira de contrôle.

8. On mesurera la potasse avec l'eau de baryte (page 584).

Suivant *Frésenius*¹, la simple ébullition de l'eau saline minérale ne suffit pas pour précipiter tout le carbonate de magnésium. Cela n'arrive pas avec de l'eau pure, encore moins quand elle renferme du chlorure de sodium et surtout du sel ammoniac, que l'on peut trouver avec un peu de soin dans presque toutes les eaux minérales salines. Lorsqu'il y a des sels ammoniacaux, il est généralement impossible de doser par l'ébullition la magnésie et la chaux dissoutes dans l'acide carbonique, parce que toutes deux décomposent le sel ammoniacal en dégageant de l'ammoniaque; sans cela il suffirait de chauffer l'eau minérale et de pousser l'évaporation autant qu'on le pourrait sans décomposer le chlorure de magnésium, puis on séparerait par filtration les terres précipitées.

On ne peut doser l'ammoniaque que dans une assez grande quantité d'eau, environ 2 litres. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique pur jusqu'à réaction nettement acide et on réduit à un petit volume en faisant bouillir dans une cornue. L'évaporation dans une grande capsule ne serait pas sans inconvénient dans un laboratoire dont l'atmosphère renferme toujours des vapeurs ammoniacales, mais on pourrait opérer à l'air libre dans une cour. On verse alors dans un appareil distillatoire le liquide concentré en y ajoutant de l'hydrate de sodium, et on fait communiquer avec deux récipients contenant de l'eau distillée pure. On chasse donc l'ammoniaque par distillation et on la titre avec l'acide oxalique décime. Comme élément d'une eau minérale, l'ammoniaque n'a aucune valeur.

Pour déterminer la densité de l'eau minérale, il faut opérer sur un volume assez grand, parce que cette densité diffère peu de celle de l'eau pure. Avec une balance suffisamment forte et sensible, on prendra le ballon jaugé de 400 C. C. ou 500 C. C. Les eaux minérales très gazeuses devront être secouées dans un flacon non rempli, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de bulles de gaz. Il ne faut pas non plus négliger la température à laquelle le ballon a été jaugé. Après la pesée, on regarde si l'on ne voit

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, II, 338.

pas quelque bulle de gaz après les parois, et, s'il y en avait, il faudrait secouer le liquide et peser de nouveau. Plus le col du ballon est étroit, plus la détermination de la densité est exacte. *Frésenius* a employé à cet usage un flacon dont le col étiré *a* (fig. 157) est divisé; on peut avec une pipette établir très exactement le niveau de l'eau.

Toutes les eaux minérales renferment, outre leurs éléments importants, sur lesquels repose leur action curative, de petites quantités de substances dont on sépare la recherche et le dosage de l'analyse principale et pour lesquels on emploie des échantillons spéciaux et plus grands de l'eau minérale. Comme ces substances ne sont généralement qu'en quantités extrêmement faibles, elles sont tout à fait sans action, comme, par exemple, le fluor, l'alumine, l'acide phosphorique, la strontiane, l'acide azotique, l'ammoniaque, etc.

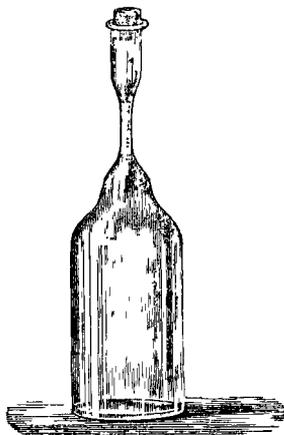


Fig. 157.

Acide phosphorique. — Les eaux ferrugineuses donnent au contact de l'air un précipité qui contient tout l'acide phosphorique combiné avec du peroxyde de fer. Dans le cas où il n'y aurait pas de protoxyde de fer, on ajouterait de petites quantités de perchlorure de fer et on produirait le précipité en portant le mélange à l'ébullition. On lave le précipité, on le fond avec du carbonate de potassium et de sodium, on dissout la masse fondue, on mélange le liquide filtré avec du chlorure d'ammonium et l'on précipite par la solution de chlorure de magnésium. Le précipité est pesé sous forme de pyrophosphate de magnésium.

Iode et brome. — On évapore de grandes quantités d'eau (50 à 60 litres suivant les circonstances), on épuise le résidu avec de l'alcool à 90°, on évapore avec quelques gouttes de lessive de potasse, on calcine faiblement, afin de détruire les matières organiques, puis on dissout dans l'eau. Le dosage de l'iode peut être effectué de différentes manières.

Lorsqu'il n'y a que peu d'iode, on procède comme il suit. Après avoir acidifié le liquide par l'acide chlorhydrique, on sépare l'iode au moyen de quelques gouttes d'une solution d'acide hypoazotique dans l'acide sulfurique ou par l'acide azotique fumant ¹ et on agite pendant longtemps dans un vase fermé avec du sulfure de carbone. Lorsque tout l'iode est passé dans le sulfure de carbone, on décante le liquide surnageant, on lave le sulfure de carbone et on le verse dans un petit flacon à l'émeri. Maintenant on fait couler goutte à goutte et en agitant une solution très étendue

¹ D'après E. Cook (*Chem. Soc.*, 1883, 471), l'iode est séparé quantitativement, si l'on ajoute préalablement de l'acide acétique en excès.

d'hyposulfite de sodium, jusqu'à disparition de la coloration violette du liquide. On détermine le titre de l'hyposulfite de sodium de la même manière, en agitant quelques centimètres cubes d'une solution d'iode de richesse connue avec du sulfure de carbone et décolorant cette solution avec l'hyposulfite de sodium.

Pour doser l'iode, *Bunsen* emploie de l'eau de chlore de richesse connue. Si l'iode est en petite quantité, l'eau de chlore saturée est étendue de vingt fois son volume d'eau ; s'il est en grande quantité, on n'étend qu'avec deux volumes. Pour déterminer le titre de l'eau de chlore, on peut en verser un volume mesuré, 50 à 150 C. C. suivant la concentration, dans de l'iodure de potassium, et doser l'iode séparé par l'hyposulfite de sodium. Maintenant on mélange le liquide acidifié par l'acide chlorhydrique avec une quantité de chloroforme assez grande pour qu'il en reste quelques centimètres cubes non dissous après agitation, et avec une burette on fait couler l'eau de chlore goutte à goutte en agitant fortement. On continue ainsi jusqu'à ce que la couleur violette du chloroforme disparaisse ou que la coloration jaunâtre produite par le brome se manifeste. En employant l'azotate de palladium pour la précipitation de l'iode sous forme d'iodure de palladium, le liquide filtré peut aussi être employé pour le dosage du brome ; il est cependant nécessaire auparavant d'éliminer complètement le chlore. On mélange avec du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline, on évapore à siccité et on traite à plusieurs reprises par de l'alcool absolu chaud. La solution contient tout le brome combiné aux alcalis et de petites quantités de chlorure de potassium. L'alcool est éliminé par évaporation du liquide mélangé avec quelques gouttes de lessive de soude, et le chlore et le brome sont précipités, après acidification avec de l'acide azotique, au moyen de la solution décime d'argent. Avec le poids du précipité argentique on calcule la proportion de brome (voy. p. 380).

Le brome peut aussi être dosé à côté de l'iode, si l'on sépare ce dernier par l'acide hypoazotique pur et l'acide sulfurique, sans addition d'acide azotique. Le brome se trouve alors dans le liquide séparé par décantation du sulfure de carbone. Son dosage à côté du chlore est effectué comme plus haut.

Bunsen se sert également pour le dosage du brome de l'eau de chlore titrée. Dans ce but, la solution alcaline est évaporée presque complètement, acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, et maintenant de l'eau de chlore est ajoutée goutte à goutte au liquide bouillant à l'aide d'une burette de *Gay-Lussac* ; on verse l'eau de chlore jusqu'à ce que la dernière goutte ne produise plus de coloration. Si l'on effectue ce dosage en présence d'iode, le chlore employé représente la somme de l'iode et du brome. Maintenant dans une autre quantité on détermine l'iode par précipitation sous forme d'iodure de palladium.

Acide azotique. — On évapore à un petit volume, et, en distillant avec de la potasse caustique dans une cornue contenant du zinc et de la limaille de fer, on transforme l'acide azotique en ammoniacque, qu'on recueille dans l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de platine, et on détermine le poids du chlorure de platine et d'ammonium ou du platine métallique; on peut aussi titrer avec la solution centime d'argent.

La *strontiane* est précipitée en même temps que la chaux par l'acide oxalique et contenue dans le carbonate de calcium. On dissout ce dernier dans l'acide azotique, on évapore à siccité et on épuise l'azotate de calcium par l'alcool, qui laisse l'azotate de strontium. Après la pesée, on essaye au spectroscope ¹.

Analyse des eaux de sources, de fontaines et de rivières.

α. ANALYSE GÉNÉRALE.

On puisera les eaux dans des ballons jaugés en centimètres cubes, portant le trait de jauge au col. On rapporte les substances trouvées au litre. La détermination de la densité est inutile; elle s'écarte si peu de celle de l'eau pure, que la différence rentre dans les limites des erreurs de l'expérience. On peut doser la somme des éléments dissous avec 500 C. C. d'eau.

On prend pour cela une capsule en platine de 80 à 85 millimètres de diamètre, que l'on peut alors très bien peser avec une balance à analyses. On mesure l'eau dans un ballon jaugé de 500 C. C. à col étroit. On prépare un triangle convenable pour soutenir la capsule au-dessus du bec de gaz et, le col du ballon étant déjà engagé dans l'anneau d'un support à entonnoir, on verse un peu d'eau dans la capsule et par un tour de main facile à comprendre on retourne brusquement le ballon, de façon que le bord du col plonge un peu au-dessous du niveau de l'eau dans la capsule; il faut bien entendu dans cette opération éviter de perdre de l'eau. On porte la capsule sur le triangle, en maintenant l'ouverture du ballon sous l'eau, et on fixe le ballon au moyen du support. La disposition représentée dans la figure 158 est fort commode. On soulève lentement le ballon de façon que le niveau de l'eau dans la capsule soit suffisamment haut, sans que toutefois on ait à craindre que le liquide déborde. On allume la lampe et on laisse l'évaporation marcher, sans ébullition. Le ballon se vide à mesure que le

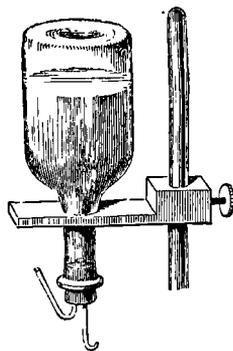


Fig. 158.

¹ Voy. pour l'analyse des eaux minérales : Frésenius, *Analyse quantitative*, 5^e édit. française, p. 728 et suiv., et A. Classen, *Analyse quantitative*, 3^e édit. française.

niveau baisse dans la capsule. Lorsque le ballon est vide, on le lave avec de l'eau distillée que l'on rejette dans la capsule. Il faut achever l'évaporation sans faire bouillir, soit en éloignant la flamme, soit en plaçant entre elle et le fond de la capsule une toile métallique. Lorsque tout le liquide a disparu, on examine si le résidu est blanc ou coloré en jaune par du peroxyde de fer ou des matières organiques. Par un essai préalable on a pu s'assurer si la soude caustique colore ou non le résidu en jaune. S'il n'y a pas de coloration, ce qui a toujours lieu avec les bonnes eaux potables, c'est qu'il n'y a pas de quantité appréciable de matière humique. On laisse refroidir la capsule, desséchée au bain d'huile à 160°, sous une cloche à côté de chlorure de calcium, et on la pèse avec son contenu, on dessèche et on pèse de nouveau, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même résultat.

Le résidu peut servir à doser le chlore (chlorure de sodium). On le dissout dans l'eau distillée et on essaye la solution avec le papier rouge de tournesol. S'il est bleu, c'est qu'il y a des traces de carbonates alcalins, et dès lors on n'a pas à y chercher de sulfate de calcium. Ce dernier cas est fort rare; cependant dans quelques contrées des bords du Rhin on boit des eaux qui ailleurs pourraient passer pour eaux minérales, par exemple dans la vallée de Brohl, dans l'Eifel. Si le tournesol est ramené au bleu, il faudra effectuer le dosage du carbonate de sodium. Dans ce cas on filtre, on lave le résidu en recueillant l'eau de lavage, on ajoute au liquide quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur jusqu'à réaction acide, on évapore de nouveau à siccité dans une capsule en platine et on dose le chlore avec la solution décime d'argent. Le chlore trouvé correspond au carbonate et au chlorure de sodium. On évapore de nouveau 500 C. C. dans une capsule en porcelaine, pour les réduire à un faible volume, et on dose le chlore dans la capsule même avec la liqueur d'argent. En retranchant ce dernier résultat du premier, la différence se calculera en carbonate de sodium et le dernier nombre correspond au chlorure de sodium. Si les quantités trouvées sont très petites, on fera bien de recommencer les analyses avec un litre d'eau.

Si le tournesol n'a pas été bleu, il n'y a pas de carbonate de sodium et probablement il peut y avoir du gypse. On titre le chlore et on le calcule en chlorure de sodium.

Pour doser les autres éléments, qui sont en très petite quantité, il faut opérer sur un plus grand volume d'eau.

Dans une capsule en porcelaine on évapore à siccité 1 ou 2 litres d'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'acide chlorhydrique, on sépare par filtration la silice, que l'on pourra peser. On précipite le liquide filtré avec de l'ammoniaque, qui sépare le peroxyde de fer. On peut peser ce dernier après calcination ou bien on

dissout le précipité dans l'acide sulfurique, on réduit par le zinc et on titre avec une solution très étendue (centime) de caméléon.

On précipite par l'oxalate d'ammonium le liquide séparé par filtration d'avec le peroxyde de fer et, après lavage, on dose l'oxalate de calcium soit sous forme de carbonate de calcium ou de chaux, ou on titre le précipité avec la solution de caméléon (p. 210) ou bien directement par l'alcalimétrie (p. 121).

Dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium on cherche la magnésie avec le phosphate d'ammonium et, si l'on en trouve, on la dose de la façon connue.

Pour avoir l'acide sulfurique du gypse, il faut prendre une nouvelle quantité d'eau. On réduit un litre à 200 ou 300 C. C., on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on précipite avec le chlorure de baryum, et on pèse le sulfate de baryum. Avec BaSO_4 on calcule CaSO_4 . En retranchant la chaux correspondant à l'acide sulfurique de la quantité totale, on a celle qui existe dans l'eau à l'état de carbonate.

S'il y a du carbonate de sodium et de l'acide sulfurique, il faut calculer ce dernier en sulfate de sodium, parce qu'il ne peut pas y avoir de sulfate de calcium.

Quant à chercher l'acide phosphorique, la potasse et d'autres substances qui se rencontrent rarement, cela n'offre guère d'intérêt que dans le cas de travaux spéciaux.

Cependant il ne faut pas laisser passer l'acide azotique; sa présence dans l'eau n'a pas d'influence fâcheuse sur la santé, mais elle indique dans le sol des matières organiques en voie d'oxydation. L'eau des grandes villes en renferme presque toujours de petites quantités. Pour le doser, on évapore un litre d'eau à siccité dans une capsule en porcelaine ou en platine, on reprend par de l'eau distillée, on introduit le liquide dans un petit ballon et par ébullition on évapore de nouveau à siccité. On ajoute alors du sulfate double de fer et d'ammonium et beaucoup d'acide chlorhydrique, on chasse le bioxyde d'azote par ébullition dans un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que la coloration verdâtre du liquide que l'on a pu nettement observer ait fait place à la couleur jaune nette du perchlorure de fer. On laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique. On verse le liquide dans un flacon à l'émeri avec de l'iodure de potassium, on remplit d'acide carbonique, on ferme, on chauffe le flacon, comme il est dit à la page 306, et l'on dose l'iode devenu libre avec l'hyposulfite de sodium décime ou centime. 1 C. C. d'hyposulfite décime = 0,001797 gr. d'acide azotique. Traité de cette façon, 1 litre d'eau de fontaine exigea 13,2 C. C. d'hyposulfite décime = $13,2 \times 0,001797 = 0,02372$ gr. d'acide azotique.

D'autres méthodes pour le dosage de l'acide azotique ont été indiquées

par *Schulze*, — décomposition par le protochlorure de fer et mensuration du bioxyde d'azote dégagé, — par *Reichhardt*, — conversion, du bioxyde d'azote formé en acide azotique et titrage alcalimétrique, — par *Max-Goppelsröder*, — réduction avec la solution d'indigo; on avait proposé de transformer l'acide azotique en ammoniacque par distillation avec du zinc et du soufre en solution alcaline. Suivant *F. Tiemann*, la méthode de *Schulze* modifiée par lui donne les résultats les plus exacts ¹.

On reconnaît l'acide azoteux à la couleur bleue que prend la solution d'amidon avec l'eau additionnée d'iodure de potassium et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique; il peut également être titré de la même manière. Pour opérer sûrement, il faut d'abord mélanger l'iodure de potassium et la solution d'amidon, et observer s'il se produit une coloration bleue; s'il n'en est pas ainsi, on ajoute l'eau concentrée par évaporation. La couleur bleue de l'iodure d'amidon peut être détruite par l'hyposulfite de sodium décime ou centime. 1 C. C. d'hyposulfite correspond à 0,003795 gr. d'acide azoteux (Az^2O^3).

Trommsdorff a fondé sur la réaction précédente un procédé colorimétrique pour le dosage de l'acide azoteux, lequel est surtout convenable lorsqu'on a affaire à de petites quantités ². Pour doser l'acide azoteux, *Feldhausen* et *Kubel* le transforment en acide azotique par oxydation à l'aide de permanganate de potassium. D'après les recherches de *Tiemann*, cette méthode est à recommander lorsque la teneur en acide azoteux est supérieure à 1 milligr. dans 100 C. C. d'eau. On ajoute un excès de la solution de caméléon (normale centime) et on le titre avec la solution du sel double de fer.

Ce qui a été dit pour l'acide azotique convient ainsi pour l'ammoniacque. Pour doser celle-ci, on emploie généralement la méthode colorimétrique, qui se repose sur la manière dont l'ammoniacque ou ses sels se comportent en présence de l'iodure de mercure et de potassium. Le procédé suppose que toutes les combinaisons (fer, calcium, magnésium) précipitables par la solution normale alcaline sont éliminées, ce que l'on fait en ajoutant un peu de carbonate de sodium et de lessive de soude (1 gr. NaOH dans 2 C. C. H^2O).

Pour comparer la nuance obtenue, on se sert d'une solution de 3,147 gr. de sel ammoniac sec dans 1 litre d'eau. 50 C. C. de cette solution sont étendus avec de l'eau à 1 litre; 1 C. C. de la dernière solution correspond alors à 0,05 milligr. AzH^3 . On prépare de l'iodure de potassium et de mercure (réactif de *Nessler*) en dissolvant 50 gr. d'iodure de potassium dans 50 C. C. d'eau bouillante et ajoutant une solution concentrée de bichlorure

¹ Voy. J. Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, édit. française par L. Gautier, p. 4; Classen, *Analyse quantitative*.

² Voy. Classen, *Analyse quantitative*, 3^e édit. franç.

de mercure (20 à 25 gr. HgCl_2), jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant d'iodure de mercure. On mélange le liquide filtré avec 300 C. C. de lessive de potasse (1 gr. KOH dans 2 C. C. H_2O) et l'on étend à 1 litre.

Pour doser l'ammoniaque, on verse 300 C. C. de l'eau à essayer dans une éprouvette bouchant à l'émeri, on ajoute 2 C. C. de carbonate de sodium et 1 C. C. de lessive de soude et on agite. On laisse déposer le précipité consistant en sels terreux, etc., on mesure à l'aide d'une pipette 100 C. C. du liquide clair dans une éprouvette haute et étroite et l'on ajoute 1 C. C. de la solution d'iodure de mercure et de potassium. S'il se produit une coloration jaune rouge foncé ou rouge, la teneur en ammoniaque est trop considérable; il faut alors étendre avec de l'eau à 100 C. C. une plus petite quantité du liquide mélangé avec du carbonate de sodium et de la lessive de soude, de façon que le réactif ne colore la liqueur qu'en jaune clair. On fait alors une expérience comparative avec 0,2 à 2 C. C. de solution de sel ammoniac et 1 C. C. d'iodure de mercure et de potassium.

D'après les déterminations de *Tiemann*, la méthode permet de doser exactement des quantités d'ammoniaque comprises entre 0,005 et 0,1 milligr. dans 100 C. C. Lorsque la teneur en ammoniaque est plus élevée, on étend avec de l'eau distillée.

Il est important de savoir si l'eau renferme de l'*oxygène libre dissous*. Pour cela, on précipite un sel de protoxyde de fer dans l'eau avec de la potasse caustique, on redissout le précipité et on dose le protoxyde de fer restant. Tandis que les sels de protoxyde de fer en solution acide ont une très faible affinité pour l'oxygène, surtout en présence d'un excès d'un acide fort, comme l'acide sulfurique, ils absorbent au contraire l'oxygène avec une très grande facilité dans une liqueur alcaline. Voir, à la page 237, la manière d'opérer.

L'*acide carbonique* donne aux eaux potables leur fraîcheur vivifiante : il est donc utile de le doser.

Le procédé le plus facile est celui de *Pettenkofer*. On ajoute à 1/4 de litre d'eau 10 à 20 C. C. d'eau de baryte préparée équivalente à l'acide oxalique décime, on chauffe à l'ébullition et on essaye avec le papier de curcuma si la réaction est alcaline. Si elle ne l'était pas, on prendrait un nouveau quart de litre et on ajouterait 10 C. C. d'eau de baryte de plus que précédemment, jusqu'à ce que la coloration brune se produise après ébullition. On laisse refroidir et on dose la baryte en excès avec l'acide oxalique décime, en laissant couler ce dernier jusqu'à ce qu'en touchant le papier de curcuma il ne se produise plus d'anneau brun. Nous avons déjà dit précédemment que le chauffage a pour but de séparer à l'état cristallin le carbonate de calcium amorphe. En retranchant les C. C. d'acide oxalique employés en dernier lieu de ceux qui correspondent à la quantité d'eau de

baryte employée, la différence multipliée par 0,002194 donne le poids d'acide carbonique libre et à demi combiné.

Si l'on veut doser la quantité totale d'acide carbonique, aussi bien celle qui est libre que celle qui est combinée, on opère à peu près comme plus haut. On ajoute à 1/4 de litre d'eau assez de pipettes de 10 C. C. d'eau de baryte pour que, après avoir chauffé, la réaction alcaline se produise. On filtre le liquide chaud dans un entonnoir couvert avec une lame de verre, en recevant le liquide filtré dans un ballon, on lave rapidement avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide filtré n'ait plus de réaction alcaline et on y dose la baryte en excès avec l'acide oxalique décime. On a ainsi l'acide carbonique libre et à demi combiné. Le résidu retenu par le filtre contient tout l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryum et de carbonate de calcium. On peut y doser l'acide carbonique par la perte de poids avec l'un des appareils décrits précédemment. Ou bien on dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on dose le chlore avec la liqueur décime d'argent, en ayant soin d'ajouter auparavant un peu de sulfate de sodium. 1 C. C. de solution d'argent = 0,0021945 gr. d'acide carbonique.

La plupart des eaux de fontaine ne renferment que du bicarbonate de calcium, sans acide carbonique libre, ce qui s'explique par la grande quantité du carbonate de calcium contenu dans le sol qu'elles traversent et au contact duquel doit arriver l'acide carbonique résultant de la décomposition des corps organiques. C'est ce que *Pettenkofer* a établi par de nombreuses analyses.

Souvent on attribue au carbonate de calcium dissous une mauvaise influence, on prétend qu'il rend l'eau dure, indigeste et nuisible à la santé. Il n'y a pas de préjugé plus mal fondé. Comme toutes les eaux naturelles sur la terre renferment cet élément, on devrait d'abord en conclure que tous les animaux qui boivent peuvent le supporter. Mais on peut encore aller plus loin et avancer que le bicarbonate de calcium est le plus important et le plus indispensable élément d'une bonne eau potable. Un grand nombre d'eaux minérales, qui en sont chargées, sont employées comme agents curatifs.

Le carbonate de calcium, en l'absence de carbonate de sodium, peut être décelé immédiatement avec la teinture de cochenille. On met 1/4 de litre d'eau dans une capsule en porcelaine bien blanche, on ajoute quelques gouttes seulement de teinture de cochenille pour produire une faible coloration violette et on verse de la solution décime d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la couleur ne redevienne plus violette par l'agitation, mais passe au jaune pâle permanent. (Voir page 121.)

L'analyse des eaux potables ne suffit cependant pas pour apprécier leurs qualités, car elles peuvent renfermer des matières organiques (ainsi que des bactéries), qui jusqu'à présent échappent à l'analyse. Le dosage

de l'oxygène libre est encore maintenant le seul moyen de préjuger quelque chose sur ces substances, encore manquons-nous d'expériences qui prouvent que la présence d'une certaine quantité d'oxygène absorbé est incompatible avec celle de matières en voie de décomposition.

b. ANALYSE SPÉCIALE.

Il est des cas nombreux dans lesquels une connaissance complète de tous les éléments d'une eau naturelle n'est pas nécessaire, mais dans lesquels cependant on ne saurait exclure que certains corps peu nombreux. Ainsi pour l'alimentation des chaudières à vapeur, le lavage du linge, il est désirable d'avoir une eau exempte autant que possible de gypse et de carbonate de calcium, et d'autres éléments, comme l'ammoniaque, l'acide azotique, le sel marin sont indifférents. Il est convenable que l'eau potable renferme du bicarbonate de calcium, et un peu de gypse ne nuit pas, parce que sans acide carbonique la chaux manque également. Les tanneurs recherchent une eau autant que possible exempte de fer. Dans ces cas, l'analyse est surtout dirigée sur les substances en question. Lorsqu'il s'agit de choisir une eau, on ne doit pas chercher à abrégér l'analyse, parce qu'ordinairement elle n'est faite qu'au moment de la création de l'industrie pour laquelle elle doit être employée. L'essai que l'on pratique le plus fréquemment est relatif à la *dureté de l'eau*.

c. DURETÉ DES EAUX.

Le procédé de *Clark* pour mesurer la dureté des eaux, c'est-à-dire leur teneur en chaux, consiste à ajouter à un volume mesuré de l'eau une solution titrée de savon, jusqu'à ce que la mousse produite par l'agitation soit persistante.

Comme il n'y a pas de savon parfaitement pur, d'une composition déterminée, il faut faire la dissolution de savon et la titrer avec une quantité connue de chaux. Le procédé de *Faisst* est le plus rationnel.

Il détermine la proportion de chaux contenue dans une dissolution neutre de chlorure de calcium et il en étend d'eau une quantité telle que 1000 C. C. renferment 0,120 gr. de chaux anhydre (CaO). Sans doute il eût été plus simple de prendre 0,100 gr. par litre et de désigner ce degré de dureté par 10; mais il n'y aurait pas d'avantage à abandonner les données de *Faisst*, parce qu'il faudrait refaire une nouvelle table, attendu que les données de la méthode ne sont pas proportionnelles à la quantité de chaux et doivent être corrigées par une table. On emploie comme savon celui qu'on obtient en broyant ensemble 150 parties d'emplâtre de plomb et 40 parties de carbonate de potassium. On épuise la masse par l'alcool, on filtre, on évapore le liquide filtré au bain-marie et l'on redissout le résidu dans l'alcool; il faut pour 2 parties de savon 100 parties d'alcool à

56°. *Clark* fixe le titre de la solution de savon avec le chlorure de baryum. On dissout de ce dernier 0,523 gr. dans 1 litre d'eau, on mesure avec une pipette 100 C. C. de cette solution, que l'on verse dans un flacon à l'émeri de 200 C. C. de capacité, et peu à peu on ajoute la solution savonneuse jusqu'à ce que le liquide donne par agitation une mousse persistante. La solution de savon doit être étendue avec de l'alcool à 56°, de façon que 45 C. C. soient nécessaires pour précipiter 100 C. C. de chlorure de baryum. 45 C. C. correspondent à 12 milligr. de chaux.

Pour déterminer la dureté totale d'une eau, on en emploie ordinairement 100 C. C. et on ajoute peu à peu la solution de savon jusqu'à ce qu'on obtienne la réaction finale. Lorsque le degré de dureté est supérieur à 12, la réaction finale est incertaine; on ne prend alors que 10 C. C. d'eau, on étend à 100 C. C. avec de l'eau distillée et l'on titre. Pour déterminer la dureté persistante, on fait bouillir 400 à 500 C. C. d'eau pendant une demi-heure environ en remplaçant l'eau évaporée par de l'eau distillée. On filtre après refroidissement pour séparer les carbonates terreux et l'on emploie 100 C. C. du liquide filtré étendu à 400 ou 500 C. C.

Les degrés de dureté ne sont pas exactement proportionnels à la quantité de solution employée; c'est pour cela que *Faisst* et *Knauss* ont dressé une table qui indique à quel degré de dureté correspond le volume de solution de savon nécessaire pour produire la mousse persistante ¹.

La méthode hydrotimétrique de *Boutron et Boudet*, de même que celle de *Clark*, est fondée sur la propriété que possède le savon de rendre l'eau pure mousseuse, et de ne produire de mousse persistante dans une eau chargée de sels terreux (principalement à base de chaux et de magnésie) qu'autant que ceux-ci ont été précipités par une quantité équivalente de savon et qu'il reste un léger excès de ce dernier dans la liqueur ².

Ces méthodes sont très incertaines; cela a été démontré par les recherches de *Reichardt* ³. *Clark* voyait dans le savon une substance que tout le monde avait sous la main pour mesurer le degré de dureté des eaux; ce n'est que plus tard que l'on a montré que, la proportion de chaux augmentant, la quantité de savon nécessaire pour produire la mousse permanente augmentait moins rapidement. Du reste, la fixation du titre de la liqueur ne peut être faite que par un chimiste, et ce procédé fut indiqué à une époque où l'on ne connaissait pas l'action du caméléon sur l'acide oxalique. Or maintenant nous avons dans la précipitation de la chaux par les oxalates et le dosage de l'acide oxalique

¹ Voy. P. Bolley et Kopp, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française par L. Gautier, p. 124, et J. Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, trad. par L. Gautier, p. 9.

² Voy. Bolley et Kopp, *loc. cit.*, p. 134, et Post, *loc. cit.*, p. 10.

³ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, X, 289.

dans ce précipité un procédé si simple et si rigoureux, qu'on ne comprend pas qu'on ait recours à d'autres moyens plus incertains.

On mesure 250 à 300 C. C. d'eau, on ajoute de l'oxalate d'ammonium et un peu d'ammoniaque, on chauffe à l'ébullition, on laisse déposer en lieu chaud, on rassemble le précipité sur un filtre et on lave. On fait tomber le précipité dans un gobelet de verre à l'aide de la fiole à jet contenant de l'eau chaude; on l'arrose avec de l'acide sulfurique et l'on titre avec la solution empirique de caméléon. A la fin on ajoute le filtre bien lavé, ce qui fait quelquefois disparaître la coloration rouge, que l'on finit par rendre persistante en ajoutant d'autre caméléon. On calcule avec le fer lu sur la burette à l'aide des facteurs connus (p. 210). On dose ainsi tout le calcium, le sulfate et le carbonate de calcium; il reste donc la magnésie; mais celle-ci est presque toujours en si faible quantité, qu'on peut la négliger dans cette analyse. On pourrait cependant dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium la précipiter comme on sait par le phosphate de sodium et d'ammonium et la doser alcalimétriquement.

La méthode indiquée par *Lepler*¹ pour le dosage de la magnésie dans les eaux de puits n'offre aucun avantage; elle repose sur sa précipitation sous forme d'hydrate de magnésium à l'aide d'une solution titrée de potasse ou de soude.

*Hehner*², comme d'autres avant lui (*Mohr, Langbeck*), préfère pour la détermination de la dureté, à la solution de savon, un acide titré. Il étend à 1000 C. C. avec de l'eau distillée 20 C. C. d'acide sulfurique normal (49 gr. H²SO⁴ par litre). D'un autre côté on dissout, pour avoir une solution alcaline équivalente, 1,06 gr. de carbonate de sodium (obtenu par calcination de bicarbonate sodique) dans un litre d'eau. 1 C. C. de l'acide sulfurique correspond à 0,001 gr. de carbonate de calcium; 1 C. C. de carbonate de sodium sépare une quantité égale de calcium (ou de magnésium).

Pour déterminer la dureté temporaire, on mélange 100 C. C. d'eau avec un indicateur approprié (phénacétoline, cochenille), on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à apparition de la réaction finale. Chaque centimètre cube d'acide sulfurique correspond à un degré de dureté.

Pour déterminer la dureté persistante, on mélange un nouvel échantillon d'eau de 100 C. C. avec un grand excès mesuré de la solution de soude et on évapore à siccité dans une capsule en platine. On dissout le résidu dans un peu d'eau (préalablement bouillie), on filtre, on lave trois ou quatre fois avec un peu d'eau et on titre le liquide filtré bouillant avec l'acide sulfurique.

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 225.

² *The analyst.*, VIII, 77.

La différence entre les centimètres cubes d'acide sulfurique employés et la solution de soude correspond à la dureté persistante de l'eau.

*Thomson*¹, parlant de cette méthode, attire l'attention sur le cas où l'eau à essayer contient, outre des terres alcalines, du carbonate de sodium. Si l'on évapore une pareille eau mélangée avec du carbonate de sodium et si l'on fait bouillir le résidu avec de l'eau, le liquide filtré exige plus d'acide que ce qui correspond au carbonate de sodium ajouté. L'excès correspond au carbonate de sodium qui se trouvait primitivement dans l'eau et il doit être retranché de l'alcalinité totale. Le reste correspond à la dureté persistante de l'eau.

d. MATIÈRES ORGANIQUES DANS L'EAU.

La recherche et le dosage des matières organiques ne sont effectués que dans le cas où il s'agit d'une analyse faite au point de vue hygiénique, parce que ces matières ne sont pas ordinairement un obstacle à l'emploi industriel de l'eau. L'expression *matières organiques* est assez équivoque et incertaine. Toutes les eaux qui s'échappent librement de la terre sont presque entièrement dépourvues de substances organiques, et les traces qu'elles renferment sont constituées par de l'acide humique, qui n'a aucune influence nuisible sur la santé. L'analyse à ce point de vue n'est effectuée que pour les eaux de puits des villes populeuses, dont le sol est imprégné de déjections de toutes sortes. Ce sont surtout les corps azotés qui doivent être soupçonnés. Il ne faut pas confondre les corps organiques avec les corps organisés. Ces derniers sont seuls nuisibles à la santé. On admet que ce sont des organismes (bactéries) qui donnent lieu dans le corps de l'homme à des processus morbides se manifestant sous la forme du typhus, du choléra, etc. La reconnaissance de ces substances a dans ces derniers temps fait d'importants progrès sous l'influence des recherches de *Koch*, etc. La nature possède dans le peroxyde de fer un agent oxydant dont l'effet se fait toujours sentir, de sorte qu'avec le temps tous les restes organiques sont oxydés par cette combinaison. Sans cela, la ville de Cologne, par exemple, qui est habitée depuis le temps des Romains et qui à cause de sa situation possède d'innombrables puisards, n'aurait plus d'eau potable dans ses puits. Toutes les eaux de puits des grandes villes renferment au contraire une assez grande quantité d'acide azotique, qui évidemment s'est formé aux dépens de corps azotés. Il n'est donc pas étonnant que l'on ait songé à employer le permanganate de potassium pour mesurer les corps organiques.

Primitivement, on a employé ce sel en solution acide, et les travaux qui ont été publiés sur ce point sont extrêmement nombreux; nous signa-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 228.

lerons notamment ceux de *Forchhammer*, de *Schrötter*, d'*Hervier*, de *Monnier*, de *Miller*, de *Heintz*, de *Lalieu*, de *Tidy*, de *A. R. Leeds*, de *Lenz*, de *Bachmeyer* et surtout de *Kubel* ¹.

Le procédé de *Kubel* consiste à verser dans l'eau bouillante, additionnée d'acide sulfurique, une solution très étendue de caméléon, jusqu'à ce que le liquide reste rouge encore après cinq minutes d'ébullition. On ajoute ensuite une solution d'acide oxalique jusqu'à disparition de la couleur rouge, puis de nouveau du caméléon jusqu'à coloration rouge clair.

A la place de l'acide oxalique, nous préférons le fer; une solution de 0,7 gr. de sel double dans 100 C. C. donne un liquide qui est égal à la solution empirique décime de caméléon (0,5643 gr. de permanganate de potassium dans 1 litre), dont chaque centimètre cube correspond par conséquent à 1 milligr. de fer. *Kubel* a trouvé, comme *Woods* l'avait fait avant lui, que 5 parties de matières organiques sont oxydées par 1 partie de caméléon en solution acide ².

Nous avons déjà trouvé que $\text{Fe} \times 0,5643 =$ permanganate de potassium. Nous avons donc, si nous vous désignons le sel par Ca :

$$1. \text{Ca} = 5 \text{ (matière organique),}$$

et

$$2. \text{Ca} = \text{Fe} \times 0,5643;$$

par conséquent,

$$5 \text{ (substance organique)} = \text{Fe} \times 0,5643,$$

d'où :

$$\text{(substance organique)} = \text{Fe} \times 0,11286.$$

Si l'eau contient de l'acide azoteux, il faut retrancher pour chaque partie de ce dernier dans 100 000 parties d'eau 1,66 partie de permanganate de potassium. S'il y a de l'ammoniaque ou de l'hydrogène sulfuré, on évapore d'abord l'eau à environ 2/3 de son volume primitif et avant le titrage on remplace l'eau évaporée par de l'eau distillée.

Il faut opérer suivant des règles parfaitement déterminées, si l'on veut avoir des résultats concordants; or ici la méthode ne s'y prête pas, car, dans les dissolutions acides en ébullition, le permanganate de potassium

¹ Voy. Frésenius, *Analyse quantitative*, 5^e édit. française, p. 714.

² D'après les expériences de Tiemann, dont les résultats ont été confirmés par d'autres, cette hypothèse n'est pas exacte. Il a trouvé que le poids absolu des matières organiques non volatiles dans les différentes eaux est en proportion variable avec la quantité du caméléon nécessaire pour l'oxydation des substances organiques.

perd de l'oxygène, quand bien même il n'y a pas de matière organique ¹.

On sait aussi comme le permanganate est indifférent envers beaucoup de matières organiques dans des liqueurs acides. Le papier des filtres reste des heures entières dans le liquide faiblement coloré en rouge, provenant du dosage de l'oxalate de calcium. Il y a en général peu de substances organiques agissant sur l'acide permanganique libre aussi énergiquement que l'acide urique, le tannin, etc. ; il faut ajouter l'acide humique, en admettant qu'il existe dans les eaux de source, ce qui est plus facile à supposer qu'à démontrer, même quand elles décolorent le caméléon.

C'est pour ces raisons que la méthode de *F. Schulze*, dans laquelle l'oxydation se fait au sein d'un liquide alcalin, a paru préférable. La réaction est bien plus énergique et la liqueur n'est pas altérée par la simple ébullition quand il n'y a pas de matières organiques. En présence de ces dernières, le permanganate se change en manganate et la substance organique oxydée se transforme en acide oxalique. Il faut qu'il y ait toujours un grand excès de caméléon, de façon que le liquide ne soit jamais vert, mais d'une couleur non définie, mélange de vert et de rouge. Quand le liquide a bouilli, on le verse dans de l'acide sulfurique très étendu, dans lequel tout devrait se dissoudre avec une couleur rouge, sans précipité, mais cela n'arrive pas toujours. On fait disparaître la couleur rouge avec une solution équivalente de fer et l'on obtient le résultat en poids de permanganate de potassium ou de fer, mais on ne peut pas employer le facteur précédent pour fer, parce que la réaction est tout à fait différente. En sursaturant par l'acide sulfurique, on mesure en même temps l'acide oxalique formé, par conséquent on introduit un nouvel élément, dont on ne connaît pas la grandeur. Il est en outre à remarquer que la potasse caustique doit être fraîchement calcinée dans un creuset d'argent, parce que la lessive de potasse contient toujours des matières organiques, qui colorent en vert la solution de caméléon et sont par suite mesurées en même temps.

Comme l'ont démontré de nombreuses expériences, le titrage en solution alcaline donne des résultats encore plus incertains que lorsqu'il est fait en présence d'acide sulfurique libre.

¹ Ce fait a été confirmé par *A. R. Leeds Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 47). C'est pour cela que ce dernier conseille de fixer la durée d'une expérience à 5 minutes et de corriger le résultat d'après un essai fait avec de l'eau distillée tout à fait pure, c'est-à-dire de retrancher les centimètres cubes employés dans cet essai. *Bachmeyer (Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 353), qui a répété les expériences de Leeds, a trouvé qu'il faut tenir compte non seulement de la durée de l'expérience, mais encore de la quantité et de la concentration de l'acide. Il recommande d'ajouter à 100 C. C. d'eau 10 C. C. d'acide sulfurique (1 : 8) et de faire bouillir pendant trente minutes. Le contre-essai avec de l'eau distillée pure est fait dans les mêmes conditions et l'on retranche les centimètres cubes de caméléon employés pour produire la coloration.

*Heintz*¹ veut doser les éléments organiques par la perte de poids que le résidu desséché éprouve par combustion dans une capsule en platine.

Il est à peine besoin de faire remarquer que lorsqu'on calcine le résidu la décomposition n'est pas limitée à la volatilisation des substances organiques, parce que, abstraction faite des sels ammoniacaux, les azotates, etc., sont aussi volatilisés, une partie du carbonate de calcium est décomposée par l'acide silicique, le chlorure de magnésium se transforme en magnésie et acide chlorhydrique, etc.

Frankland et *Armstrong* soumettent le résidu d'évaporation à l'analyse organique élémentaire avec le bioxyde de cuivre. Ils détruisent préalablement l'acide azotique par évaporation avec de l'acide sulfureux. L'azote doit alors naturellement être mesuré en volume. Abstraction faite des complications et des difficultés que présente cette analyse, qui peut donner lieu à des erreurs même dans des mains exercées, on ne peut tirer aucune conclusion des résultats.

Enfin, nous devons aussi parler du procédé de *Wanklyn*², qui a pour but, au moyen d'une réaction particulière, de dégager l'azote des matières organiques sous forme d'ammoniaque, qui est mesurée colorimétriquement à l'aide du réactif de *Nessler*. On distille dans une cornue en verre ou un ballon 500 C. C. de l'eau jusqu'à ce qu'il ait passé 150 C. C.; on élimine ainsi l'ammoniaque. On ajoute ensuite au liquide 50 C. C. d'une solution préparée en dissolvant dans 1 litre d'eau distillée 200 gr. de carbonate de potassium fraîchement calciné et 8 gr. de permanganate de potassium. On distille de nouveau jusqu'à ce qu'on ait recueilli 50 C. C.; enfin, on distille encore deux fois 50 C. C., que l'on conserve à part.

On procède maintenant à la mensuration colorimétrique, à l'aide du réactif de *Nessler*. On prépare ce dernier de la manière suivante : 35 gr. d'iodure de potassium et 13 gr. de bichlorure de mercure sont bouillis avec 800 C. C. d'eau; on ajoute ensuite peu à peu et goutte à goutte une solution saturée à froid de bichlorure de mercure, jusqu'à ce que le précipité rouge ne se redissolve plus; on fait alors dissoudre 160 gr. d'hydrate de potassium ou 120 gr. d'hydrate de sodium et l'on étend à 1 litre avec de l'eau.

De cette solution on ajoute 2 C. C. avec 50 C. C. du liquide distillé et on agite; s'il y a de l'ammoniaque, il se produit alors un précipité brun rouge. Il faut maintenant imiter cette couleur à l'aide d'une quantité connue d'ammoniaque. Dans ce but, on a deux liquides : le plus fort renferme 0,001 gr. d'ammoniaque par centimètre cube et on le prépare en dissolvant 3,138 gr. de sel ammoniac par litre; pour obtenir le plus faible, on étend le plus fort avec 100 volumes d'eau et l'on a ainsi 0,00001 gr. ou 1/100 de milligr. dans

¹ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, V, 14.

² *Water-Analysis*, 4^e édit., London, 1875.

1 C. C. On verse maintenant du liquide faible un volume mesuré dans une éprouvette bien propre de même forme que celle où se trouve l'échantillon de l'eau essayée, puis on remplit avec de l'eau jusqu'à 50 C. C. et on ajoute 2 C. C. du réactif de *Nessler*, puis on agite avec une baguette de verre. On place ensuite les deux éprouvettes l'une à côté de l'autre, et on examine si elles offrent la même intensité de coloration. S'il en est ainsi, le travail est terminé et la quantité de solution d'ammoniaque ajoutée fait connaître la teneur de l'eau essayée. Si les couleurs ne sont pas semblables, on fait un nouvel essai avec plus ou moins de solution ammoniacale, suivant le résultat de la première expérience. On peut de la même manière doser l'ammoniaque dans les premiers produits de la distillation avant l'addition du permanganate de potassium. On nomme cette ammoniaque, ammoniaque libre, l'autre ammoniaque albuminoïde (*albumoid ammonia*). De nombreuses expériences ont montré que les 50 premiers C. C. du liquide distillé renferment les trois quarts de la totalité de l'ammoniaque libre; il suffit par conséquent de multiplier cette quantité par $\frac{4}{3}$ pour avoir la proportion totale. Mais les portions du liquide distillé avec le caméléon doivent être soumises à l'action du réactif de *Nessler* et les quantités ajoutées. Comme maintenant on n'a opéré que sur $\frac{1}{2}$ litre d'eau, le double de l'ammoniaque donne la teneur dans 1 litre, celle-ci multipliée par 100 dans 100 litres. Nous devons faire remarquer que le réactif de *Nessler* ne doit jamais être employé directement avec les eaux naturelles, parce que celles-ci donnent un précipité incolore, qui entraîne le précipité coloré; il faut donc toujours opérer sur les produits de la distillation; en outre, l'action ne se produit pas immédiatement, mais seulement au bout de quelque temps; enfin, *Nessler*¹ a fait remarquer plus tard que suivant la température et l'alcali libre on obtient des indications tout à fait différentes; aussi faut-il dans la méthode précédente observer exactement les règles indiquées. On obtient alors des résultats comparables.

Terre arable².

Depuis que la chimie agricole est entrée dans la voie qu'elle poursuit avec tant de succès, l'analyse de la terre arable a acquis une grande importance. Pour l'agronome, la connaissance exacte de la composition du terrain offre surtout un intérêt pratique; il faut donc essayer de résoudre la question dans ce sens. Comme la terre arable n'est qu'un mélange mécanique de composés très divers, une analyse chimique, même complète, ne suffirait certes pas pour pouvoir porter un jugement sur la ferti-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VII, 415.

² Voy. Frésenius, *Analyse quantitative*, 5^e édit. française, p. 4133; Bolley et Kopp, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, p. 508.

lité d'un terrain. L'analyse ne fournira que les poids des divers éléments, mais elle n'apprendra rien sur la porosité, la perméabilité de la terre; elle ne fera pas connaître si la silice est sous forme de sable ou en combinaison chimique, si elle se désagrège facilement ou difficilement, si l'acide humique est plus ou moins apte à subir de nouvelles oxydations. Toutes les questions de propriétés mécaniques, du reste, ne sont pas de notre ressort, et nous nous en occuperons peu.

L'analyse complète d'un sol est souvent une des opérations les plus difficiles de la chimie, car elle embrasse des dosages très variés. Nous aurions à rechercher des substances inorganiques et des matières organiques. Il faudrait doser de l'eau, faire une analyse élémentaire, doser l'azote, l'acide phosphorique, la potasse et faire une analyse complète de feldspath ou d'augite. Heureusement, il n'est pas nécessaire de se livrer à un travail exigeant autant de peine et de temps, pour se faire une idée de la valeur d'un sol, et l'on arrive à peu près au but en se contentant de déterminer exactement quelques éléments particuliers. Nous ne prétendons pas, pour la marche que nous allons indiquer, pouvoir répondre à toutes les exigences de la question, mais nous voulons seulement essayer de poser une sorte de formule applicable d'une façon générale à l'analyse du sol. Il serait à désirer que les stations agronomiques des divers pays, par une condescendance mutuelle, adoptassent un procédé commun, perfectible sans doute, mais d'une valeur discutée et incontestée par les chimistes les plus compétents. Sans doute dans une analyse ordinaire peu importe la méthode que l'on emploie pour doser le fer, l'iode, le manganèse, pourvu qu'elle soit bonne. Il n'en est plus de même quand il s'agit du sol. La chaux qu'on en retire par exemple avec l'acide azotique étendu est en quantité toute différente et a une importance tout autre que celle qu'on extrait avec l'acide chlorhydrique concentré. C'est pour cela que, si l'on veut avoir des résultats comparables, il est fort à désirer que toutes les analyses se fassent d'après un même modèle.

La création des stations agronomiques et des sociétés d'agriculture a donné une vive impulsion à la science. Chacun a voulu apporter quelque chose de nouveau et d'utile à tous, mais il faut éviter un danger, celui de dépasser le but. L'analyse des sols a pris un tel développement et est entré dans de tels détails, qu'il est difficile maintenant de tirer des conséquences de la masse des faits accumulés. On a été jusqu'à mesurer la chaleur spécifique du sol! A quoi cela peut-il servir? On a recommandé d'analyser en particulier l'extrait aqueux, l'extrait à l'acide chlorhydrique froid, et un autre à l'acide chlorhydrique chaud; on n'a fait par là qu'augmenter outre mesure les opérations analytiques.

PRISE DE L'ESSAI

La première chose qui fait déjà désirer un mode général et commun d'opérer, c'est la prise de l'échantillon. L'examen le plus superficiel d'un champ suffit pour faire voir que le sol en est fort hétérogène et qu'il n'est pas indifférent de choisir en telle ou telle place pour en faire l'analyse.

Pour avoir un échantillon représentant autant que possible la composition moyenne, on opérera de la façon suivante, en réunissant ensemble la prise de l'essai et la détermination de sa densité et du degré d'humidité.

On parcourt le champ en enlevant tous les trois ou quatre pas avec une bêche une égale quantité de terre que l'on met dans un vase de capacité connue, un boisseau ou un décalitre, jusqu'à ce qu'il soit plus que plein. On ne tasse pas la terre, mais on enlève l'excédent en arasant les bords avec une règle. On pèse le tout, et, en retranchant le poids du vase, on a le poids de la terre, qui peut servir à donner une idée de la densité. On mentionne, bien entendu, l'époque de la dernière pluie, la saison et les conditions atmosphériques au moment de l'expérience. On dessèche la terre à l'air libre en l'étalant sur une table, on la pèse de nouveau, en notant la température de l'air. On calcule sur 100 la perte d'humidité. Ces mesures n'ont sans doute pas une grande exactitude, car l'humidité du sol dépend de l'état atmosphérique et elle augmente avec la profondeur à laquelle on prend l'échantillon. On divise alors la terre avec les mains ou avec un pilon en bois, et on la fait passer à travers un tamis dont les mailles sont de la grosseur d'un pois. On pèse ce qui passe à travers le tamis et ce qui reste dedans. On met un kilogramme de terre tamisée dans un bocal en verre, et dans un autre 500 grammes de la partie grossière. On pourra alors rapporter les analyses à un volume et à un poids déterminés de la terre. Elle n'est cependant pas encore assez desséchée pour pouvoir être soumise à l'analyse, parce que l'humidité qu'elle renferme peut varier. On en prend un certain poids connu dans une capsule en porcelaine ou en métal, on dessèche complètement au bain-marie et on mesure exactement la perte de poids. On peut alors calculer la quantité de terre séchée à 100° que renferme un mètre cube de la terre seulement desséchée à l'air.

On prend maintenant une quantité quelconque de cette terre, environ 500 grammes, on la met dans un vase en métal, et, en la broyant plus finement, on la dessèche complètement au bain-marie; on l'introduit dans un flacon bien sec, que l'on ferme avec un bouchon muni d'un tube à chlorure de calcium. C'est dans ce flacon que l'on prendra les essais à soumettre à l'analyse; on en pèsera chaque fois la quantité nécessaire, 1,5 à

2 gr., en rejetant ce qu'il y aura de trop, sans le remettre dans le flacon, parce qu'on altérerait la dessiccation.

Souvent le sol est sillonné de racines en quantité telle, qu'il est important d'en tenir compte, par exemple après la culture de la luzerne, du sainfoin, du trèfle, etc. Ces racines, après leur décomposition, contribuent à l'enrichissement du sol, et, pendant qu'elles se putréfient, elles jouent un rôle utile en dégageant de l'acide carbonique. Après le tamisage de la terre desséchée à l'air, les racines restent presque toutes sur le tamis et il est souvent bon de connaître la nature de leurs cendres. Dans ce cas, le cultivateur doit envoyer tout ce qui reste sur le tamis; à la station on séparera les racines d'avec les pierres et on soumettra les premières à une analyse spéciale. On ne doit prendre un essai de sol qu'avant la fumure; on ne doit pas analyser un terrain auquel on vient d'ajouter de l'engrais, que ce soit du fumier de ferme ou un engrais artificiel, guano, gypse, etc.

Il est encore intéressant et en même temps important d'indiquer quelles sont les plantes qui, dans le sol à analyser, ont été cultivées depuis la dernière fumure, quel engrais on a employé et en quelle quantité. Du reste tous les renseignements et toutes les observations sont bonnes à noter, par exemple, quelles sont les plantes qui y croissent le mieux, quelles sont celles qui n'y peuvent pas pousser, les blés y viennent-ils facilement, etc. En outre, on examinera la constitution géologique de la contrée.

Pour se procurer facilement la terre nécessaire à l'analyse et pour la prendre à différentes profondeurs, on peut faire usage d'un tube cylindrique en forte tôle de 40 millim. environ de diamètre (fig. 159). Une longueur de 1 mètre à 1 mètre 25 suffit généralement. Une des extrémités est percée de trous diamétralement opposés, destinés à recevoir une tige en fer pour faire tourner le tube sur lui-même. A partir de l'extrémité opposée, on trace des traits visibles de 10 centimètres en 10 centimètres. En enfonçant cette sorte d'emporte-pièce dans le sol, on en retirera des échantillons à des profondeurs indiquées par les divisions. Veut-on savoir, par exemple, si un labour profond augmenterait la fertilité, on ferait d'abord avec l'instrument en différentes places un trou de 1 mètre à 1 mètre 20, on rejetterait les cylindres de terre enlevés dans cette opération, puis dans chaque trou on enlèverait du fond environ vingt nou-

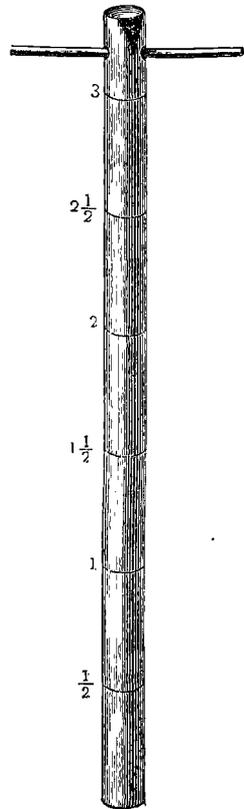


Fig. 150.

veaux centimètres que l'on analyserait, après dessiccation et tamisage effectués comme il est dit plus haut.

DOSAGE DES DIVERS ÉLÉMENTS

1. ACIDE CARBONIQUE (CARBONATE DE CALCIUM).

On le mesurera en poids avec un des appareils décrits précédemment, et on n'opérera pas sur de trop petites quantités.

2. CHLORE, PEROXYDE DE FER, CHAUX, MAGNÉSIF.

La présence de l'acide humique gêne presque toutes les précipitations, il faut donc s'en débarrasser.

a. Chlore. — Le chlore, représentant ici du chlorure de sodium, ne peut pas être enlevé complètement par l'action directe de l'eau. Si l'on traitait par du carbonate de sodium, on aurait des liqueurs fortement colorées dans lesquelles on ne pourrait pas reconnaître nettement les réactions.

On pèse 10 gr. de terre dans un creuset de platine, on les humecte avec une solution concentrée d'azotate de potassium pur, on fait sécher peu à peu, puis on chauffe au rouge sur la lampe à alcool. La combustion de la matière organique est alors complète. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on verse dans un vase à précipité et on lave bien le creuset. On laisse déposer, sans filtrer. Lorsque le liquide surnageant est limpide, on le décante, on lave de nouveau avec de l'eau, on laisse encore déposer et on décante une seconde fois. La terre naturelle se dépose lentement, mais, quand elle a été calcinée avec du salpêtre, le dépôt se fait rapidement. On sursature le liquide avec de l'acide acétique et on évapore à siccité.

On redissout dans l'eau distillée et on dose le chlore avec la solution décime d'argent (p. 367).

On fait le calcul d'après le n° 113 des tableaux.

b. Peroxyde de fer. — On traite par l'acide chlorhydrique le résidu du traitement précédent par l'eau, et l'on fait bouillir en recouvrant avec un verre de montre, jusqu'à ce que la chaux, la magnésie, l'alumine, l'acide phosphorique et l'oxyde de fer soient complètement dissous. On filtre, on lave et on sursature légèrement avec de l'ammoniaque. On précipite ainsi le peroxyde de fer avec l'alumine et l'acide phosphorique. Si l'on ne veut doser que le peroxyde de fer, on filtre, on lave, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on réduit le perchlorure de fer avec le zinc et on dose le fer avec la solution empirique de caméléon, on lit le fer sur la burette, et celui-ci multiplié par $\frac{10}{7}$ donne le peroxyde. Le dosage de l'alumine dissoute n'a aucune importance, la presque totalité n'étant pas entrée en dissolution.

c. Chaux. — On précipite avec l'oxalate d'ammonium le liquide séparé

du peroxyde de fer par filtration ; on dissout l'oxalate de calcium bien lavé dans l'acide sulfurique pur et on dose l'acide oxalique avec le caméléon (p. 210).

d. Magnésie. — On précipite par le phosphate de sodium et d'ammonium le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium, on laisse déposer pendant quelques heures à la température ordinaire et l'on transforme le sel double par calcination en pyrophosphate de magnésium.

3. RESTES ORGANIQUES, ACIDE HUMIQUE, CHARBON HUMIQUE (HUMINE).

Il reste sur le sol et dans le sol des racines, des tiges, des feuilles, débris des cultures antérieures, qui ont une influence favorable sur la végétation à venir. Il n'y a plus de doute maintenant que ces débris, en se décomposant et en absorbant l'oxygène de l'air, se changent en acide carbonique et sont absorbés par les plantes sous cette forme et sous cette forme seule. Les fibres ligneuses, sous la double action de l'air et de l'eau, se transforment en matières brunes, qui avec les alcalis présentent les caractères d'acides faibles et sont tout à fait aptes à subir une combustion lente et à dégager de l'acide carbonique. On distingue deux modifications de ces substances brunes. La première est soluble dans une dissolution faible et chaude de carbonate de sodium ; on la désigne sous le nom d'*acide humique* (terreau, acide géique). La seconde ne se dissout pas dans les carbonates alcalins, mais dans les alcalis purs et à chaud ; c'est le *charbon humique* ou l'*humine* ; on le trouve surtout dans la tourbe et le lignite et il est bien moins facilement et moins complètement oxydable que l'acide humique. On sépare quantitativement ces deux substances d'après l'action des carbonates alcalins et des alcalis caustiques. On fait d'abord bouillir la terre avec du carbonate de sodium, on filtre et on précipite en ajoutant de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction faiblement acide. Puis on fait bouillir avec un alcali caustique le résidu du traitement par le carbonate, et on traite de même par l'acide chlorhydrique. Les précipités sont rassemblés sur des filtres pesés ; on lave et on mesure l'augmentation de poids des filtres. Cette méthode est loin d'être exacte. D'abord les liquides acides dans lesquels on a précipité l'acide humique et l'humine ne sont jamais incolores, mais toujours jaunes, ce qui indique qu'une partie des substances a échappé au dosage.

En outre, ces précipités renferment des éléments minéraux, comme on peut s'en assurer en les incinérant, et il serait absurde de considérer ces derniers comme faisant partie d'une substance éminemment organique. Mais comme finalement toutes ces matières se résolvent en acide carbonique, il paraît bien plus logique de les transformer en ce gaz et de les doser à cet état. Et il est très heureux pour la question qui nous occupe que la combinaison du carbone avec l'oxygène soit gazeuse. Figurons-nous

un arbre des forêts vierges du Brésil abattu et mort; si les produits de sa décomposition n'étaient pas volatils, toutes les substances qui ont servi à le former seraient soustraites du capital de la nature. Mais au bout de vingt-cinq ou trente ans on ne retrouve plus à sa place qu'un petit amas de terre, éléments minéraux de l'arbre, toute la partie organique est repassée sous forme gazeuse en acide carbonique et en ammoniaque dans le grand réservoir de la nature, dans l'atmosphère. On serait donc fondé à déterminer comme matière minérale le produit final cédé au sol par les éléments organiques, d'autant que les plantes n'empruntent au sol proprement dit que des principes inorganiques. On a dosé le carbone contenu dans la terre par une analyse organique en le brûlant avec de l'oxyde de cuivre ou du chlorate de potassium et l'on a obtenu de cette façon des résultats exacts. Nous opérons d'une manière un peu différente. La plupart des terrains renfermant des carbonates terreux, il faut éliminer l'acide carbonique qui est là à l'état minéral ou tout au moins en tenir compte dans le calcul de l'analyse.

En mêlant intimement 10 grammes de terre avec 4 à 5 grammes de bichromate de potassium, mettant le mélange dans un tube à essais en communication avec un appareil à absorption et chauffant avec une simple lampe à alcool ou à gaz, on peut transformer toute la matière organique en acide carbonique, sans qu'il se forme de produits pyrogénés. Pour que la solution alcaline de baryte ne puisse pas remonter dans le tube et pour qu'on puisse, après la combustion, faire passer dans l'appareil un courant d'air qui balayera l'acide carbonique pour l'amener dans le liquide absorbant, on fait passer dans le bouchon du tube à combustion un second tube court, terminé par un bout de tube en caoutchouc fermé avec une pince pendant l'opération. La combustion achevée et le liquide alcalin commençant à monter, on ouvre la pince et on fait passer un courant d'air dans tout l'appareil en aspirant par l'extrémité libre. Enfin, on dose le carbonate de baryum en filtrant, lavant et titrant avec l'acide chlorhydrique normal et la potasse.

L'acide carbonique obtenu est formé de celui qui se trouvait à l'état de carbonate et de celui qui provient de la combustion de la matière organique. Comme on a déjà mesuré le premier, on a le second par différence.

Voici un autre moyen de les doser tous deux séparément.

On dose l'acide carbonique des carbonates terreux par une pesée avec l'appareil de la figure 160, en mettant dans la boule un mélange de parties égales d'eau et d'acide sulfurique concentré. Lorsque l'on a chassé l'acide carbonique tout formé et qu'on a fait la pesée, on prend le ballon pour le mettre à droite de l'appareil de la figure 161, en ayant soin, avant de l'adapter, d'y introduire 6 à 7 grammes de bichromate de potassium;

le tube-pipette fermé avec une pince est vide. En chauffant, l'acide chromique mis en liberté transforme tout l'acide humique en acide carbonique qui pénètre dans le gazomètre et on fait écouler une quantité d'eau correspondante. Au lieu du tube d'écoulement mobile représenté dans le dessin, je préfère munir la tubulure inférieure d'un robinet en laiton. Sur l'eau du gazomètre flotte une couche de pétrole haute de 1 centimètre, et, lorsque l'appareil a été rempli plusieurs fois d'acide carbonique, l'absorption pendant l'expérience est insignifiante. On reçoit l'eau qui sort par le robinet dans un vase gradué, et lorsque, après avoir fait bouillir le liquide pendant longtemps, il ne se dégage plus d'acide carbonique, on verse un peu de l'eau écoulée dans l'entonnoir supérieur et l'on place dans de l'eau froide le vase à décomposition. Après refroidissement complet, on laisse couler un peu de l'eau par le robinet, jusqu'à ce que le niveau soit le même dans le tube moyen et dans le gazomètre. Maintenant on lit le volume de l'eau écoulée sur le vase gradué.

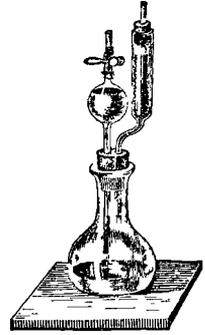


Fig. 160.

Pour connaître la valeur de l'acide carbonique en poids à la même température et à la même pression, on prend un certain poids de marbre pur ou de spath d'Islande en poudre fine qui donne à peu près la même quantité d'acide carbonique. A la température et à la pression ordinaires, on obtient avec 0,5 gr. de carbonate de calcium 120 C. C. d'acide carbonique. On pèse donc la quantité de marbre indiquée par le calcul, on sépare le ballon du gazomètre, on le nettoie et on y introduit le marbre pesé. On retourne l'eau écoulée dans le gazomètre et maintenant on mesure l'acide carbonique. Dans ce but, on remplit le tube du ballon avec de l'acide chlorhydrique pur, qu'on fait couler sur le marbre en ouvrant la pince et qui chasse l'acide carbonique. Cette expérience se fait sans chauffer. On laisse couler de l'eau par le robinet jusqu'à ce que, comme plus haut, le niveau soit le même dans le tube et dans le gazomètre. La quantité mesurée d'acide carbonique s'élève, en poids, à 44 p.100 (exactement 43,996 p. 100) du marbre pesé, et on obtient son poids si l'on multiplie celui du marbre par 0,44 (exactement 0,43996). On a maintenant trois termes de la proportion : le poids et le volume d'une quantité déterminée d'acide carbonique et le volume de l'acide carbonique fourni par l'expérience, ce qui permet de calculer le poids de l'acide carbonique qui correspond à l'humus. D'après les analyses, l'humus pur contient 60 p. 100 de carbone; 60 de carbone sont égaux à 220 d'acide carbonique, l'humus est donc égal à :

$$\frac{100 \times \text{CO}^2}{220} \text{ ou } \text{CO}^2 \times 0,455 = \text{humus.}$$

L'oxydation des matières organiques par voie humide au moyen de l'acide chromique est basée sur le procédé de *Brunner*¹. La décomposition achevée, le liquide ne doit pas être vert pur, il doit offrir une colora-

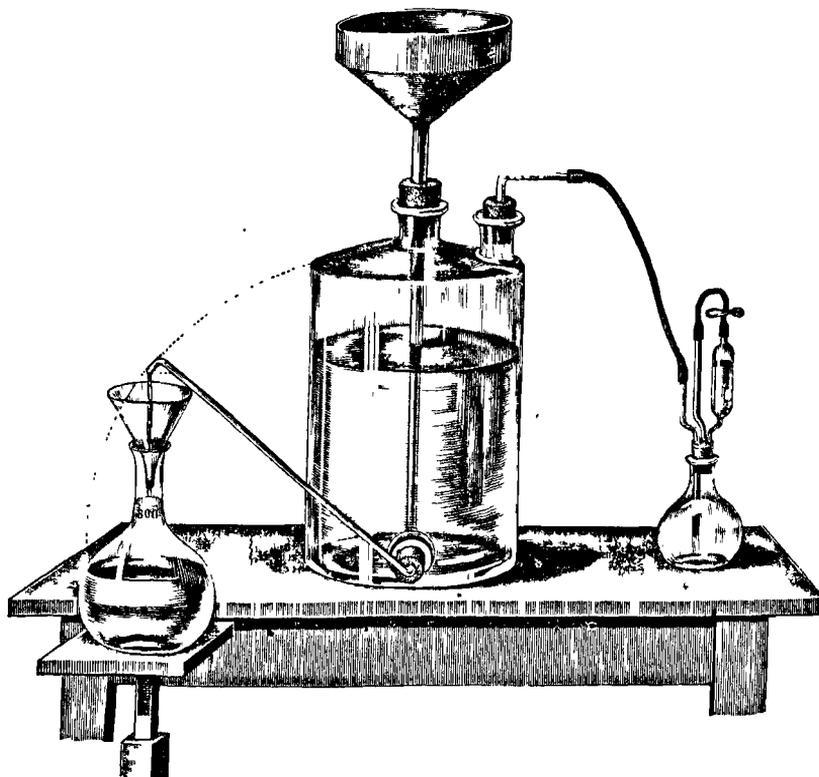


Fig. 161.

tion brunâtre, qui indique que le chromate de potassium est en excès. Pour effectuer l'expérience, on peut procéder de la même manière que pour le dosage du carbone dans les fontes (voy. plus loin).

4. AMMONIAQUE.

L'ammoniaque dans le sol est en partie toute formée et retenue par absorption par les substances poreuses; en partie elle ne se trouve encore que sous forme de matière azotée, qui par décomposition abandonnera son azote sous forme d'ammoniaque. Ici encore, comme pour l'acide carbonique, on pourra doser en une seule fois les deux quantités, car l'ammoniaque est la forme sous laquelle l'azote est utilisé. On ne peut pas par la seule action de la chaleur chasser l'ammoniaque déjà formée; la température peut s'élever jusqu'au rouge dans la partie extérieure de la

¹ *Poggendorff's Annalen*, XCV, 379.

terre avant que toute l'ammoniaque qui passe à travers les couches chauffées au rouge, se décomposant en hydrogène et en azote, échappe au dosage alcalimétrique.

Si l'on ne veut mesurer que l'ammoniaque formée, on fera usage des appareils représentés p. 115 et 116 (fig. 88 et 89).

On remplit le tube *d* de la figure 88 avec une solution modérément concentrée de potasse caustique, on met 10 grammes de terre dans le petit ballon de droite et un petit morceau de cire jaune ou de parafine. Cette addition a pour effet de briser la mousse que fera le liquide en bouillant, et sans cette précaution on ne serait pas maître de l'opération. Il faut aussi surveiller avec soin le premier moment de l'ébullition, jusqu'à ce que tout l'air absorbé ait été chassé. Dans le ballon plus gros on met 10 C. C. d'acide chlorhydrique normal. A la fin de l'opération on fait passer un courant d'air dans l'appareil. Si le liquide montait dans le tube, on ouvrirait la pince *d*, afin de permettre à l'air de pénétrer dans l'appareil; c'est pourquoi il faut complètement vider le tube *d*.

Si l'on veut doser à l'état d'ammoniaque tout l'azote contenu dans la terre, on broie intimement dans un mortier 10 grammes de terre avec 4 fois autant de chaux sodée, on introduit rapidement dans un petit tube à combustion et on achève suivant la méthode connue de *Will et Warentrapp*. On reçoit le gaz dans de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on dose le chlore du sel ammoniac avec la liqueur décime d'argent et le chromate de potassium. Ou bien, on prend un volume déterminé d'acide chlorhydrique titré et l'on détermine alcalimétriquement la quantité non neutralisée.

5. ACIDE SULFURIQUE.

On humecte 10 grammes de terre avec une solution concentrée de salpêtre ou de chlorate de potassium et de carbonate de sodium, on dessèche et on calcine dans un creuset de platine. On épuise complètement par l'eau distillée, on sursature le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite avec le chlorure de baryum. On pèse le sulfate de baryum.

L'addition de salpêtre a pour effet de brûler la matière organique; avec le carbonate de sodium seul, on n'aurait qu'une masse noire.

6. ALCALIS.

On désagrège la terre dans un creuset de platine à une forte chaleur avec du carbonate et du chlorure de baryum, on pulvérise la masse fondue, on dissout et l'on précipite complètement avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. On filtre, on évapore à siccité dans une capsule en platine et on chasse le sel ammoniac en chauffant au rouge. On pèse la capsule avec son contenu pour avoir le poids de celui-ci. Mainte-

nant on ne s'occupe que de la potasse, parce que les sels de soude sont sans effet sur la végétation. On ajoute du chlorure de platine dissous au résidu, on évapore à siccité au bain-marie, on lave le chlorure double de platine et de potassium avec de l'alcool, ou une solution saturée du sel double, on filtre et on pèse avec le filtre après dessiccation.

7. ACIDE PHOSPHORIQUE.

On ne peut appliquer au dosage de l'acide phosphorique aucune des méthodes volumétriques que nous avons indiquées, d'abord parce qu'elles ne sont pas assez rigoureuses quand il n'y a que de faibles quantités de matière à doser, ensuite et surtout parce que la présence constante de l'alumine et du peroxyde de fer les rend inapplicables, parce que dans chaque cas on obtiendrait l'acide phosphorique en deux portions, ce qui occasionnerait un double travail et donnerait lieu à des erreurs. Le meilleur moyen de déterminer l'acide phosphorique dans l'extrait fait avec l'acide azotique, c'est la précipitation par le molybdate d'ammonium, d'après la méthode de *Lipowitz* ¹, parce que la présence du fer, de l'alumine, de la chaux et des acides minéraux ne gêne pas.

Pour préparer la dissolution molybdique, on prend 2 p. d'acide molybdique pur, 1 p. d'acide tartrique, que l'on met dans un ballon avec 15 p. d'eau, et on dissout l'acide tartrique en chauffant légèrement; on ajoute alors 10 p. d'ammoniaque de densité 0,96 et enfin 15 p. d'acide azotique de densité 1,2. Après avoir mélangé intimement, on porte à l'ébullition et on filtre après refroidissement. Le peu d'acide molybdique qui se dépose peut être lavé et servir à une nouvelle préparation. Ce liquide ne se trouble pas par les acides et par l'ébullition, et il est précipité par les phosphates.

Pour doser l'acide phosphorique dans la terre, on prend 25 à 50 grammes de celle-ci, on les chauffe dans une capsule en platine jusqu'à carbonisation de la matière organique, on laisse refroidir et on traite plusieurs fois par une longue ébullition avec de l'acide azotique faible, on filtre et on lave. Si l'on ne calcinaît pas au rouge, on aurait un liquide fortement coloré, dans lequel cependant le composé molybdique se formerait de même. Il est préférable de traiter par l'acide azotique, parce que de cette façon on ne dissout que peu de fer et pour ainsi dire pas d'alumine, et la précipitation subséquente par le molybdène n'est pas gênée.

Comme le précipité s'attache aux parois des vases, il vaut mieux opérer la précipitation dans une capsule en porcelaine. Pour 25 grammes de terre on verse dans la capsule environ 10 à 15 C. C. de la solution molybdique; on porte à l'ébullition, on ajoute la solution azotique de la terre, on

chauffe encore quelque temps et on laisse déposer. Dans une petite quantité du liquide clair on essaye s'il se forme encore un précipité avec le réactif molybdique; on fait l'essai dans un petit tube et on attend quelque temps avant de décider s'il ne se produit plus de précipité. On laisse alors déposer toute la nuit, on rassemble le précipité sur un filtre pesé, on lave d'abord avec de l'acide azotique très étendu, puis avec de l'eau pure, on sèche à 100° et l'on pèse. Le précipité se laisse parfaitement dessécher, parce qu'il ne renferme pas d'ammoniaque, mais une combinaison amidée. D'après les expériences très concordantes de *Lipowitz* et d'autres chimistes¹, il renferme 3,6 pour 100 d'acide phosphorique. Bien que cette faible teneur en acide phosphorique ne soit pas favorable pour l'emploi de l'acide molybdique, elle permet cependant de doser l'acide phosphorique avec une grande facilité.

25 grammes de bonne terre donnèrent un précipité jaune qui pesait 0,74 gr. ou 2,96 gr. pour 100 grammes de terre. Cela fait donc $\frac{3,6}{100} \times 2,96 = 0,10656$ gr. d'acide phosphorique. On pourrait aussi redissoudre le précipité molybdique dans l'ammoniaque, et procéder avec la solution comme il a été indiqué précédemment.

40 grammes de terre d'un jardin fumé avec des engrais chimiques, desséchés et épuisés par l'acide azotique, ont donné 1,540 gr. d'un précipité molybdique jaune; ces 1,540 gr. contiennent, à 3,6 p. 100 P²O⁵; $1,540 \times 0,036 = 0,05544$ gr. P²O⁵ = 0,5544 p. 100, par conséquent plus de cinq fois autant que la première terre.

Fontes, acier, ferromanganèse.

L'analyse des fontes porte surtout sur le dosage d'un élément qui ne manque jamais, le carbone, puis sur celui du manganèse, du soufre, du phosphore, du silicium, du cuivre. Un grand nombre d'autres éléments, dont quelques-uns ne sont décelés que par l'analyse spectrale, n'offrent que peu d'intérêt pour l'industrie, parce qu'ils ne se rencontrent jamais qu'en très petite quantité. Tels sont l'aluminium, le chrome, le vanadium, l'arsenic, l'antimoine, le cobalt, le nickel, le calcium, le magnésium, le titane, etc.². Si le fer renferme du laitier, on ne peut pas savoir si le silicium provient du laitier ou du fer lui-même, parce que ce laitier facilement fusible se dissout toujours en même temps que la fonte. Il en est de même de l'aluminium.

¹ Voy. *Bolley et Kopp, Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 315; *Frésenius, Analyse quantitative*, 5^e édit. française, p. 924; *C. Balling, Manuel de l'art de l'essayeur*, trad. par L. Gautier, p. 271; *J. Post, Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, trad. par L. Gautier, p. 208.

² Pour le dosage de tous les éléments, voy. *Classen, Analyse quantitative* 3^e édit. fr.

1. DOSAGE DU FER.

On dissout un poids connu, 2 à 3 grammes, de fonte dans une capsule en platine avec de l'acide sulfurique chimiquement pur, en couvrant la capsule avec un verre de montre. La partie vide du vase se remplit d'hydrogène et empêche l'accès de l'air. On règle la flamme du gaz ou de la lampe à alcool de façon que le dégagement gazeux se fasse lentement, sans interruption, et on attend qu'il ait complètement cessé. On verse tout le liquide dans un ballon jaugé de 300 C. C. et on achève de remplir avec de l'eau. On prend $\frac{1}{3}$ du liquide ou 100 C. C., on ajoute de l'acide sulfurique, beaucoup d'eau et on titre immédiatement avec une solution de permanganate de potassium pur.

On prend le titre du caméléon, pendant que la fonte se dissout, avec un poids connu de fil de fer tel, qu'il soit à peu près égal au poids du fer contenu dans les 100 C. C. du liquide à analyser, par conséquent environ le tiers du poids de la fonte. Comme dans la fixation du titre il y a toujours une légère erreur, il ne faut pas la multiplier, ce qui arriverait si l'on prenait une trop faible quantité de fer pour établir le titre du caméléon.

On peut aussi dissoudre la fonte dans le flacon même de 300 C. C. en le fermant avec un bouchon muni d'une soupape en caoutchouc (voy. p. 190 et 191).

On fait un nouveau dosage avec 100 autres C. C.

On peut aussi doser le fer avec une solution titrée de bichromate de potassium, ainsi qu'il est dit à la page 253. On prend un poids de fonte renfermant un peu plus de 1 gramme de fer pur, on y ajoute avec une burette 100 C. C. de bichromate peroxydant juste 1 gr. de fer et on termine l'oxydation en ajoutant avec la burette la quantité nécessaire de bichromate.

Le dosage du fer avec le caméléon ne donne pas des résultats tout à fait satisfaisants, à cause des hydrocarbures, etc., contenus dans la solution. Si l'on suit la seconde méthode en prenant une quantité de substance relativement grande, le dosage est long et ennuyeux. Si l'on emploie une partie aliquote de la solution étendue à un volume déterminé, les erreurs se multiplient trop pour pouvoir donner des résultats utiles. Afin de pouvoir contrôler la marche des hauts fourneaux, il serait cependant désirable d'avoir une méthode simple et exacte. La méthode électrolytique suivante est tout à fait convenable pour cela, ainsi que l'ont aussi constaté d'autres expérimentateurs¹.

¹ H. Jüptener von Jonstorff a constaté par de nombreuses expériences que le dosage

La solution de fer est soumise à l'électrolyse dans une capsule en platine de 9 centimètres de diamètre, de 4,2 centimètres de profondeur et d'environ 225 C. C. de capacité; elle pèse 35 à 37 gr. Elle doit être bien polie et parfaitement nettoyée. Comme électrode positive, on prend une lame de platine de moyenne épaisseur avec 4,5 centimètres de diamètre, que l'on fixe à un fil conducteur en platine assez fort (fig. 162). On plonge l'électrode positive dans le liquide, dont le volume s'élève à 150-200 C. C., de

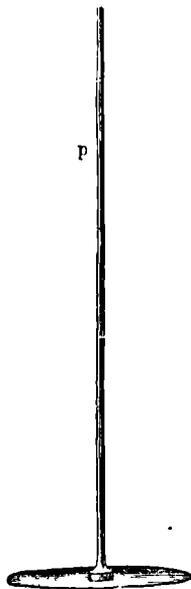


Fig. 162.

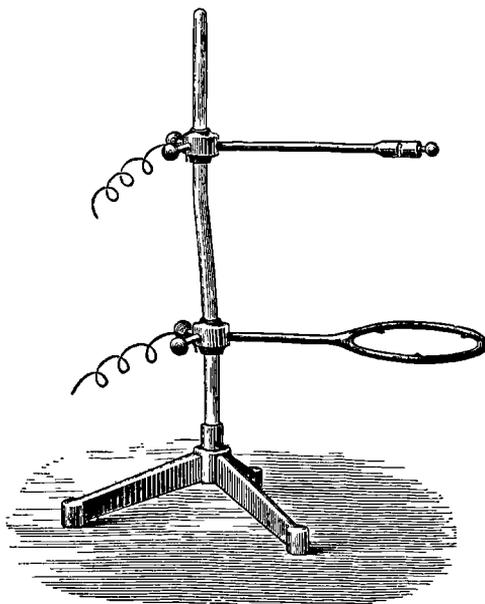


Fig. 163.

façon qu'il y ait entre elle et le fond de la capsule une distance égale à 2,5-2,7 centimètres. Afin d'empêcher qu'il ne se perde du liquide par suite du dégagement gazeux résultant de l'électrolyse, on couvre la capsule avec un verre de montre mince et plat, au centre duquel on a pratiqué un trou rond. Le cathode et l'anode sont placées sur le support représenté par la figure 163.

Pour assurer les contacts, on a rivé sur l'anneau de laiton qui sert à recevoir la capsule trois petites pointes en platine. L'isolement nécessaire des deux pôles est obtenu au moyen de la tige de verre *a*, fixée sur le pied.

On emploie pour l'électrolyse l'oxalate double de fer et de potassium ou d'ammonium. Si à une solution d'un *sel de protoxyde de fer* on ajoute de l'oxalate de potassium, il se produit un précipité rouge d'oxalate de pro-

électrolytique répond à toutes les exigences; les nombres qu'il a obtenus ne laissent rien à désirer relativement à l'exactitude.

toxyde de fer, qui se dissout dans un excès du précipitant en donnant naissance au sel double $\text{Fe}^2 (\text{C}^2\text{O}^4)^3 \cdot 3\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$ ou $\text{Fe}^2 (\text{C}^2\text{O}^4)^3 \cdot 3 (\text{AzH}^4)^2 \text{C}^2\text{O}^4$. Dans les solutions d'un *sel de peroxyde de fer*, les réactifs précédents ne donnent pas de précipité, il se forme, si la quantité de l'un des deux sels est suffisante, une solution du sel double de peroxyde de fer colorée en vert plus ou moins intense.

Pour effectuer le dosage, on dissout 0,2 à 0,5 gr. de copeaux de fer dans l'acide chlorhydrique et on sépare la silice comme d'ordinaire. On humecte le résidu avec aussi peu que possible d'acide chlorhydrique étendu, on dissout dans un peu d'eau, on filtre, on ajoute quelques centimètres cubes d'oxalate de potassium (1 gr. $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$ dans 3 C. C. H^2O), on étend avec de l'eau à environ 25 C. C. et on dissout à chaud dans le liquide 2 à 3 gr. d'oxalate d'ammonium (5 à 6 gr. pour les alliages de fer et de manganèse). Lorsque la couleur rouge du précipité a disparu, on étend avec de l'eau bouillante à 150 — 200 C. C. et l'on soumet la solution chaude à l'électrolyse. On produit la décomposition avec un courant qui fournit par minute au voltamètre 10 à 12 C. C. de gaz détonant, et vers la fin de la réduction on porte l'intensité du courant jusqu'à 15 ou 20 C. C. de gaz détonant. On obtient en général cette intensité de courant avec deux ou trois éléments de *Bunsen*. On active beaucoup l'électrolyse en chauffant le liquide à 70-80° à l'aide d'un bec de gaz convenablement disposé. En présence de manganèse, on voit apparaître au pôle positif une coloration rougeâtre et il se sépare un précipité de peroxyde vert brun. Si l'on chauffe le liquide pendant l'électrolyse, il ne se sépare que très peu de manganèse et la réduction du fer est toujours quantitative. Le fer réduit possède une couleur brillante gris d'acier; il adhère très fortement à la capsule et ne s'oxyde pas après la dessiccation, même s'il reste exposé à l'air pendant un jour.

Pour reconnaître la fin de la réduction, on prend dans la capsule en platine, à l'aide d'un tube capillaire, une petite quantité du liquide décoloré, on l'acidifie fortement avec de l'acide chlorhydrique pur et on essaye avec le sulfocyanure de potassium. Si tout le fer est séparé, on retire le pôle positif du liquide, on décante immédiatement ce dernier, on lave la capsule trois fois avec de l'eau froide et trois fois avec de l'alcool absolu (ce dernier ne doit pas laisser de résidu). On dessèche la capsule pendant quelques minutes au bain d'air à 70-90° et on détermine l'augmentation de poids.

Si le cobalt, le nickel et le zinc sont présents, ils passent dans le précipité de fer; mais leur quantité est si faible qu'il n'y a pas lieu de s'en occuper.

Voici quelques analyses de fer et d'acier faites par *Jüptner* d'après cette méthode :

| | | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Carbone | 4,508 | 3,572 | 3,292 | 0,096 | 0,182 |
| Silicium | 0,400 | 0,727 | 0,561 | 0,034 | 0,040 |
| Manganèse ... | 6,223 | 3,122 | 2,840 | — | 0,761 |
| Soufre | 0,001 | 0,002 | 0,006 | — | 0,063 |
| Phosphore ... | 0,002 | 0,002 | 0,029 | 0,06 | 0,049 |
| Cuivre | | | | | 0,041 |
| Nickel | 89,030 | 92,806 | 93,447 | 100,031 | traces |
| Fer | | | | | |
| | <u>100,186</u> | <u>100,231</u> | <u>100,175</u> | <u>100,261</u> | <u>100,225</u> |

2. DOSAGE DU CARBONE ¹.

Dans la fonte grise, le carbone se trouve sous deux états, soit chimiquement combiné, soit à l'état de graphite. La fonte grise doit à cette séparation du carbone la propriété de pouvoir se travailler à la lime, de se laisser tourner, forer; quelquefois même elle est assez malléable pour s'aplatir sous le marteau. La fonte blanche miroitante et toutes celles refroidies brusquement contiennent le carbone à l'état de combinaison. Lorsqu'on dissout la fonte dans des acides étendus, le carbone se combine en grande partie avec l'hydrogène libre et il se forme un composé gazeux hydrocarboné à odeur caractéristique, qui se produit toujours avec les fers fabriqués et ne manque qu'avec le fer météorique. Une autre partie du carbone forme avec l'hydrogène des composés organiques de nature humique, que dissolvent l'alcool, l'éther, la lessive de potasse. Dans le dosage du carbone, on ne peut pas trouver séparément ces deux sortes de carbone, à cause de la formation de composés organiques; il faut dans une première opération mesurer la quantité totale de carbone, puis dans une seconde doser le graphite, et par différence on en conclut le carbone combiné.

C'est, il est vrai, une méthode par différence, qu'on ne peut guère appliquer quand le carbone combiné est en faible proportion, car c'est sur lui que portent les erreurs. Aussi *Frésenius* a-t-il proposé un dosage direct du carbone combiné par combustion du gaz; mais il ne peut donner un résultat exact, qu'autant qu'on s'est assuré par une analyse du résidu de la dissolution qu'il ne s'est pas formé de composé soluble dans la potasse caustique.

Pour déterminer la quantité totale de carbone, il faut choisir un dissolvant du fer qui ne donne pas d'hydrogène. On a pris pour cela l'iode, le brome, le chlorure de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure d'argent, le

¹ Il ne faut pas oublier que la surface des copeaux de fer, etc., est souillée de matière grasse, que l'on peut éliminer presque complètement par extraction avec de l'éther ou du benzol et lavage subséquent avec de l'alcool. Les copeaux nettoyés doivent être chauffés pendant longtemps à 110 ou 120°. Le fer ne peut être obtenu complètement exempt de matières grasses ou d'autres substances carbonées que par calcination dans une atmosphère d'azote pur.

perchlorure de fer et d'autres encore. L'iode et le brome remplissent parfaitement le but et agissent rapidement; les sels de cuivre ont une action bien plus lente. Comme la quantité de charbon dépasse rarement 4 pour 100, il ne faut pas opérer sur trop peu de fonte; on en prend de 5 à 6 grammes. On les concasse autant que possible dans un mortier en acier et on les met dans un vase avec de l'eau et de l'iode. Lorsqu'il s'est formé un peu de protoiodure de fer, l'iode se dissout et forme un liquide brun; la réaction marche alors sans interruption, jusqu'à ce que tout corps dur ait disparu. La séparation du précipité se fait très facilement avec un tube en verre peu fusible, effilé, bouché avec de l'amiante ou de la laine de verre et fonctionnant comme un filtre. Le liquide passe vite et clair, on lave et on sèche dans le tube en chauffant et en faisant passer un courant d'air. (Voy. p. 66.)

Comme l'opération avec l'iode est désagréable, on emploie de préférence dans les usines, pour la décomposition de la fonte, une solution de chlorure de cuivre et d'ammonium. On dissout 340 gr. de chlorure de cuivre et 214 gr. de chlorure d'ammonium dans à peu près 1900 C. C. d'eau. Pour 1 gr. de fonte, 20 à 25 C. C. de cette solution sont suffisants. La dissolution achevée, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le protochlorure de cuivre formé, on filtre afin de séparer le carbone, on lave ce dernier avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'alcool jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique. Si l'on veut doser le carbone par combustion dans l'oxygène, il est convenable de le rassembler dans un tube de verre difficilement fusible (de 40 à 45 centimètres de longueur), disposé pour effectuer la combustion.

Lorsque le fer à analyser est difficile à diviser, on emploie pour la séparation du carbone le procédé indiqué par *Weyl*. Si l'on dissout le fer par voie électrolytique dans l'acide chlorhydrique en le prenant comme électrode positive, une quantité d'hydrogène équivalente au fer se sépare sur l'électrode négative. Si l'on n'emploie pour cette décomposition qu'un courant galvanique faible, il ne se dissout que du protochlorure de cuivre et le carbone se sépare. La formation du perchlorure de cuivre, qui a pour conséquence une perte et un dépôt de carbone sur l'électrode négative, doit donc être évitée; on reconnaît qu'il en est ainsi à la couleur jaune des stries liquides qui descendent du morceau de fer. En pareil cas, il faut diminuer l'intensité du courant en éloignant les deux électrodes. On se sert pour la décomposition du courant d'un élément de *Bunsen* (fig. 164); on fixe le morceau de fer pesé au fil du pôle positif, à l'aide d'un fil de platine ou d'une pince munie de pointes en platine, et l'on plonge le fer dans un cylindre en verre rempli d'acide chlorhydrique étendu et fermé inférieurement avec du papier parchemin ou une vessie animale; enfin le cylindre lui-même plonge dans un vase contenant de l'acide chlorhydrique.

Il faut faire en sorte que l'acide chlorhydrique entourant le cylindre soit à la même hauteur que le liquide contenu dans ce dernier et que le platine qui sert à fixer le fer ne plonge pas dans l'acide. Dans ce dernier cas, le charbon séparé entre le platine et le fer interromprait le courant, ce que l'on reconnaîtrait à la cessation du dégagement de l'hydrogène au pôle négatif. Comme pôle négatif, on prend une lame de platine dont la grandeur est proportionnée à la grosseur du morceau de fer à décomposer; la lame de platine est fixée de la même manière que le fer au fil du pôle négatif et plongée en même temps que le fer dans l'acide chlorhydrique.

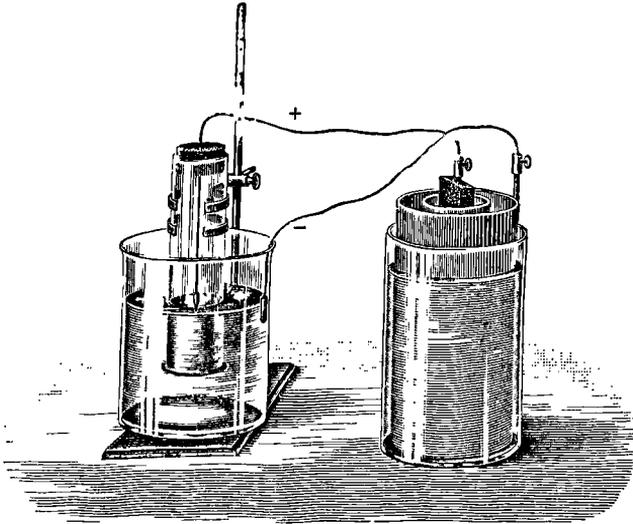


Fig. 161.

Dès qu'il en est ainsi, la dissolution du fer commence. Lorsque, au bout de plusieurs heures, il s'est dissous une quantité suffisante de fer, on pèse le reste après en avoir séparé le charbon et l'avoir desséché. On rassemble le charbon et on procède comme il a été dit plus haut.

Maintenant, on dose le carbone soit par combustion dans l'oxygène, soit par oxydation à l'aide de l'acide chromique. Dans le premier cas, on met devant la substance contenue dans le tube à combustion une couche d'oxyde de cuivre ou de peroxyde de fer, et on relie la partie effilée du tube avec un gazomètre rempli d'oxygène, en ayant soin toutefois d'interposer entre eux un tube à potasse pour arrêter l'acide carbonique, et un autre à acide sulfurique pour arrêter la vapeur d'eau. A l'autre bout du tube contenant le charbon on fixe d'abord un tube à chlorure de calcium pour l'eau ¹, puis enfin un tube pesé rempli de chaux sodée pour absorber

¹ Comme le chlorure de calcium a fréquemment une réaction alcaline et qu'il absorbe l'acide carbonique, il est convenable de le saturer préalablement d'acide carbonique et de faire ensuite passer de l'air à travers le tube.

l'acide carbonique. Tout étant ainsi disposé, on chauffe d'abord l'oxyde de cuivre, puis la place où se trouve la substance avec une lampe à alcool ou à gaz, ce qui dégage encore un peu d'eau; on fait arriver lentement l'oxygène et on chasse l'humidité dans le tube à chlorure de calcium. Alors on chauffe l'oxyde de cuivre au rouge, puis la place où se trouve le charbon jusqu'à ce qu'on aperçoive un commencement d'ignition, et on règle le courant d'oxygène de façon que la combustion ne soit pas trop vive. Le dégagement d'acide carbonique est si abondant, qu'au commencement le tube à chaux sodée s'échauffe d'une manière sensible. Si ce dernier est suffisamment long, on n'a pas besoin de placer devant lui un tube à potasse. L'augmentation de poids donne l'acide carbonique.

La méthode par différence de *Karsten* consiste à dissoudre une quantité pesée de fer dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu; on rassemble le résidu sur le filtre d'amianté et à la fin on le lave avec une lessive un peu étendue et chaude de potasse, qui enlève les composés organiques. On lave à l'alcool pour débarrasser de la potasse, on sèche et on brûle comme plus haut le graphite qui reste.

*Frésenius*¹ opère ainsi pour doser directement le carbone combiné. Il dissout de 1 à 1,5 gr. de fonte dans l'acide sulfurique pur étendu, et il brûle le gaz bien desséché en le faisant passer dans un tube rempli d'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Il reçoit l'acide carbonique dans un tube à chaux sodée que l'on pèse. Il faut toujours s'assurer à la fin que l'hydrate de potasse n'enlèvera pas de matière organique au résidu; si cela arrivait, les résultats ne seraient pas exacts. Si l'on a un gazomètre en verre, comme celui que nous décrirons à propos de l'analyse des météorites, on peut appliquer la méthode sur une plus grande quantité de fer, 5 à 6 grammes. On dégage l'hydrogène comme plus haut, on le fait arriver dans une solution d'azotate d'argent pour arrêter l'hydrogène sulfuré, puis dans le réservoir, et on laisse refroidir. On note le volume du gaz dégagé et on opère la combustion d'une portion que l'on mesure. On fait passer le gaz du gazomètre d'abord à travers un tube à chlorure de calcium, puis sur de l'oxyde de cuivre ou de fer chauffé au rouge, et on dose l'acide carbonique en poids. On lit sur le gazomètre le volume d'acide carbonique employé et on calcule sur le tout.

Au lieu de transformer le carbone en acide carbonique par combustion dans l'oxygène, on peut, comme *Ullgreen* l'a proposé le premier, produire l'oxydation par chauffage avec de l'acide chromique et de l'acide sulfurique. On se sert pour cela, au lieu de l'appareil compliqué d'*Ullgreen*², de celui que j'ai imaginé pour le dosage de l'acide carbonique.

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IV, 74.

² Voy. *Frésenius*, *Analyse quantitative*, p. 930; *Balling*, *Art de l'essayeur*, p. 273, et *Post*, *Analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 210.

On introduit le carbone avec l'amianté dans un ballon à col long et étroit, de 200 C. C. de capacité environ (fig. 145), on ajoute une quantité suffisante d'acide chromique cristallisé (au moins 3 gr. CrO_3 par gramme de fer) et ensuite de l'acide sulfurique (2 parties d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'eau), après avoir réuni le ballon avec les autres parties

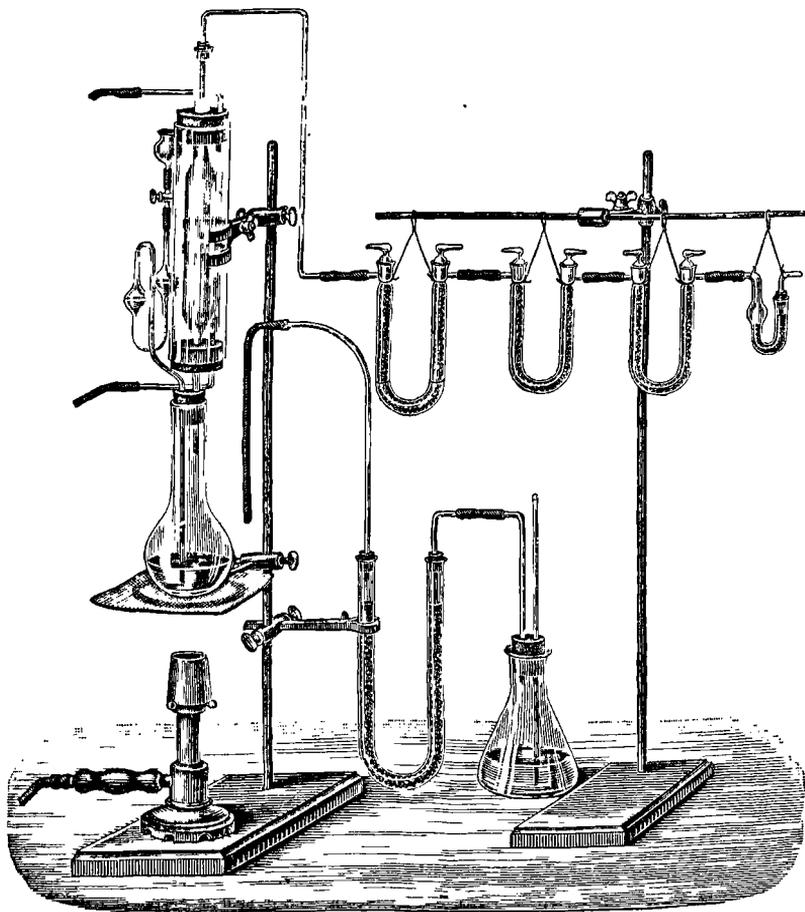


Fig. 165.

de l'appareil, on chauffe doucement et en même temps on fait passer un courant d'air régulier à travers l'appareil. On élève peu à peu la température et finalement on fait bouillir pendant un quart d'heure environ. La quantité d'acide carbonique est donnée par l'augmentation de poids des deux tubes à chaux sodée.

II. von Jüptner-Jonstorff supprime la séparation préalable du carbone par le chlorure de cuivre et d'ammonium ou autrement, et il oxyde directement le fer en poudre fine à l'aide de l'acide chromique et de l'acide sul-

furique. Pour effectuer le dosage, il se sert également de l'appareil précèdent. Pour que la décomposition soit complète, il ne faut pas employer de trop grandes quantités de fer. *Von Jüptner* recommande 1 à 3,5 gr. de fer avec quatre ou cinq fois autant d'acide chromique et 200 à 300 C. C. d'acide sulfurique à 1,4-1,6 de densité. On procède du reste comme plus haut.

Cette méthode est employée avec succès dans notre laboratoire. Il faut faire attention à ce que le liquide ne soit pas chauffé à l'ébullition tant que dure la dissolution. Il faut cinq à six heures pour décomposer complètement la fonte graphitique.

Pour le contrôle de la fabrication, le carbone combiné ne peut pas être dosé colorimétriquement avec une exactitude suffisante. Le procédé d'*Eggertz*¹ repose sur ce principe, que la solution d'un fer dans l'acide azotique offre une coloration d'autant plus foncée que la teneur en carbone chimiquement combiné est plus grande. Pour la comparaison, on se sert de la solution d'un acide dont la teneur en carbone est connue (*acide normal*), et la concentration de la liqueur est telle que chaque centimètre cube correspond à une teneur de 0,1 p. 100 en carbone. On peut aussi obtenir une solution normale de même couleur que la solution d'acide en dissolvant du caramel dans de l'alcool étendu ou en préparant un extrait de café torréfié également avec de l'alcool dilué; la couleur de ces dernières solutions est beaucoup moins altérable que celle de la première. Dans un tube à essais, on dissout 0,1 gr. de fer dans 1,5 à 5 C. C. d'acide azotique à 1,2 de densité et l'on chauffe au bain-marie à environ 80°, lorsque la solution est achevée. On verse la solution refroidie dans un tube gradué, et on traite encore une fois le résidu de la même manière par l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de réaction. On réunit les deux liquides et l'on étend avec de l'eau, jusqu'à ce que la coloration soit la même que celle de la solution normale.

D'après *Britton*, on procède de la manière suivante : Dans un tube à essais on chauffe dans 10 C. C. d'acide azotique (à 1,2 de densité) un échantillon pesé du fer (1 gr. pour une teneur en carbone allant jusqu'à 0,3 p. 100, 0,5 gr. pour une teneur plus élevée); après une digestion de 10 à 15 minutes, on décante la solution claire, et maintenant on fait encore digérer le résidu avec 5 C. C. du même acide azotique jusqu'à dissolution complète du fer. Les liquides clairs réunis (filtrés, si c'est nécessaire) sont versés dans un tube à essais de 12 centimètres de largeur et de 1 cent. de diamètre. Pour comparer la coloration, on prépare dans 15 tubes à essais de mêmes dimensions que celles qui viennent d'être indiquées des extraits de café torréfié dans l'eau et l'alcool, et de telle sorte que la nuance du premier tube corresponde à une solution de 1 gr. de fer dans 15 C. C.

¹ Voy. *Balling, loc. cit.*, p. 277, et *Post, loc. cit.*, p. 217.

d'acide azotique avec 0,02 p. 100 de carbone combiné, la nuance du second tube à celle d'une solution d'une égale quantité de fer avec 0,04 p. 100 de carbone et ainsi de suite en augmentant de 0,02 p. 100, de façon que la nuance du quinzième tube corresponde à une teneur en carbone de 0,30 p. 100. On fixe les tubes bouchés à un support, de manière qu'on puisse placer entre chacun d'eux le tube à comparer.

3. SOUFRE.

Première méthode. — On dissout en chauffant le fer pesé dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu et on conduit le gaz dans un tube incliné, rempli d'une solution ammoniacale d'argent. Il se précipite du sulfure d'argent noir, qu'on sépare par filtration et qu'on lave. Lorsqu'il est encore humide, on le fait tomber à l'aide de la fiole à jet dans un gobelet de verre et on le traite par l'eau de brome, qui transforme le soufre en acide sulfurique et l'argent en bromure insoluble. On porte sur le même filtre, on précipite le liquide filtré par le chlorure de baryum, on chauffe pour expulser le brome et pour condenser le précipité, puis on dose le sulfate de baryum par la méthode pondérale. Le poids trouvé, multiplié par 0,1374, donne le soufre.

Deuxième méthode. — En général, on transforme directement en acide sulfurique l'hydrogène sulfuré qui se dégage lorsqu'on chauffe le fer avec de l'acide chlorhydrique. On peut employer pour l'oxydation une solution de brome dans l'acide chlorhydrique ou le bromure de potassium ou, ce qui est de beaucoup préférable, le peroxyde d'hydrogène ammoniacal¹. Pour appliquer la méthode par le brome, on peut se servir de l'appareil construit par *Classen* (fig. 166). Le ballon A, de 500 C. C. environ de capacité, qui sert pour recevoir le fer et l'acide chlorhydrique, communique d'une part avec un appareil à acide carbonique de *Kipp* et d'autre part avec un tube à absorption C, rempli de perles de verre. Ce dernier peut être remplacé par une burette avec tube de remplissage latéral, de 60 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre. L'entonnoir à robinet *b* est rempli avec une solution de brome dans l'acide chlorhydrique concentré ou de bromure de potassium, et l'entonnoir *c* avec l'acide chlorhydrique étendu. Afin d'absorber les vapeurs de brome résultant de la décomposition, le deuxième trou du bouchon de C est muni d'un tube recourbé à angle droit, dont l'extrémité plonge dans une éprouvette remplie d'une lessive étendue de potasse ou de soude. Dans le ballon A contenant le fer on verse une quantité d'eau suffisante pour que le tube recourbé à angle droit destiné à amener l'acide carbonique plonge dans le liquide; on fait ensuite couler de *b* goutte

¹ A. Classen et O. Bauer, Emploi du peroxyde d'hydrogène dans l'analyse chimique (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVI, 1061).

à goutte de la solution de brome dans le tube C, de façon à remplir sa partie inférieure, et maintenant on ouvre l'entonnoir c contenant l'acide chlorhydrique. Pendant que l'on favorise la dissolution du fer en chauffant, on fait passer à travers le liquide un courant continu d'acide carbonique, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le métal soit complètement dissous. Lorsque l'eau de brome du tube à absorption est plus ou moins décolorée, on ajoute une nouvelle quantité de la solution de b et en même temps on ouvre le robinet inférieur de C, afin de faire écouler le liquide décoloré.

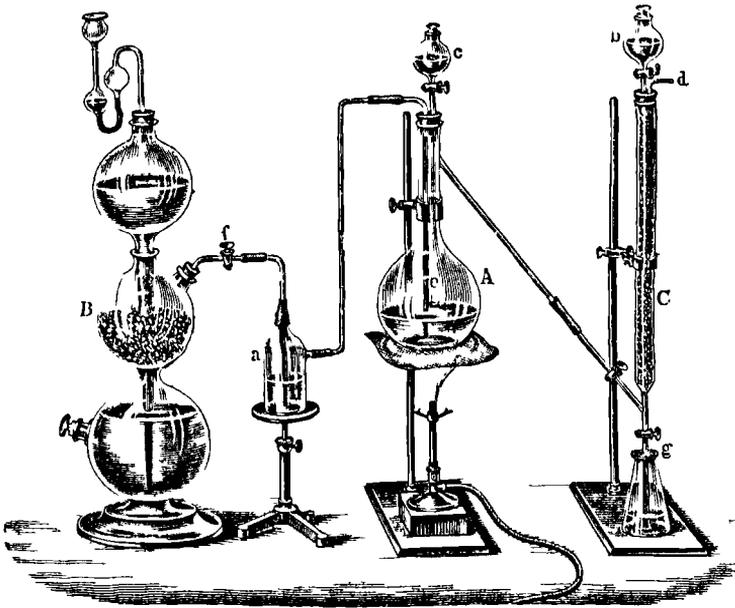


Fig. 166. — Dosage du soufre dans le fer.

Lorsque le fer est riche en carbone combiné, il se sépare dans le tube à absorption des gouttes huileuses, jaune rouge, de propylène bromé, qui disparaissent par le chauffage ultérieur du liquide.

La dissolution du fer achevée, on lave le tube avec de l'eau, on élimine le brome en excès par évaporation et dans la solution fortement étendue d'eau, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Avec le peroxyde d'hydrogène le dosage est beaucoup plus simple et plus sûr; la décomposition achevée, la précipitation de l'acide sulfurique après acidification peut être faite immédiatement et le sulfate de baryum se sépare en poudre beaucoup plus dense, de sorte que son traitement ultérieur ne présente aucune difficulté.

Comme on emploie pour l'oxydation du peroxyde d'hydrogène ammoniacal, il importe de condenser aussi complètement que possible l'acide chlorhydrique qui sert à dissoudre le fer, afin qu'il ne puisse pas se

former de solution acide de peroxyde d'hydrogène, qui oxyde moins énergiquement. C'est pourquoi il faut se servir du réfrigérant décrit précédemment pour le dosage du carbone ou de l'acide carbonique, lequel opère une condensation complète. La disposition de l'appareil dont je me sers est représentée par la figure 167. Le petit ballon qui sert pour recevoir le fer et l'acide chlorhydrique est fermé avec un bouchon percé de trois

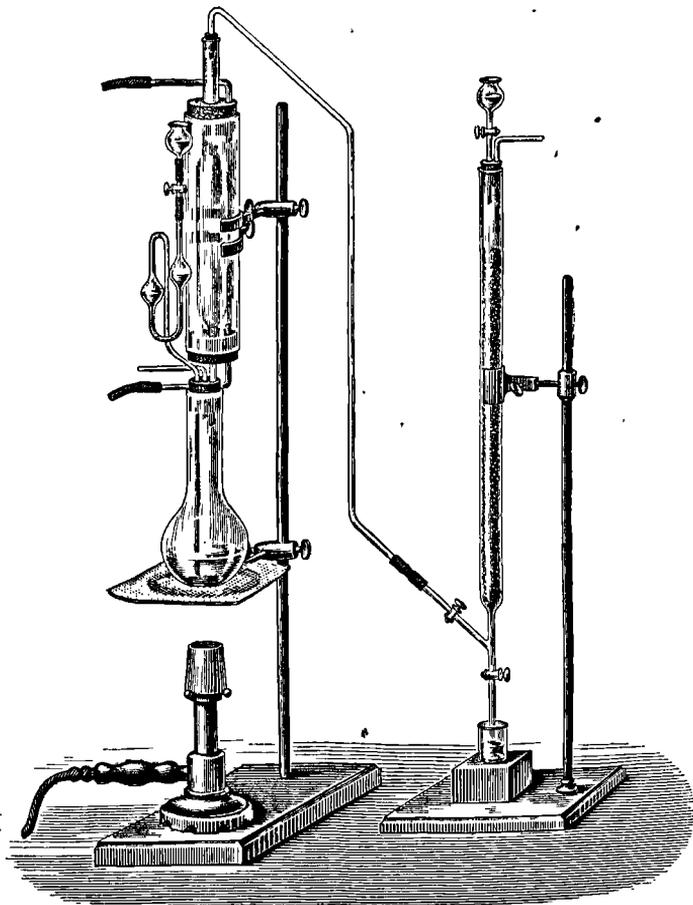


Fig. 167. — Dosage du soufre dans le fer.

trous. Dans le premier trou est fixé un tube abducteur, dans le second un tube à entonnoir et dans le troisième un tube pour amener de l'acide carbonique. Le tube abducteur est entouré d'un réfrigérant et il communique avec un deuxième tube vertical rempli de perles de verre, dans lequel le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage est oxydé par du peroxyde d'hydrogène y tombant goutte à goutte sans interruption. Pour dissoudre le fer, on fait tomber dans le ballon, par le tube à entonnoir, environ 50 C. C. d'acide chlorhydrique à 1,1 de densité et on fait ensuite passer à travers

le liquide un courant continu d'acide carbonique. En même temps, on fait couler, de l'entonnoir à robinet, dans le tube rempli de perles de verre, le peroxyde d'hydrogène mélangé peu de temps auparavant avec 1/3 de volume d'ammoniaque; le liquide tombe goutte à goutte par l'orifice inférieur, et on s'arrange de façon que le tube reste rempli de peroxyde d'hydrogène à peu près au quart. On favorise la dissolution du fer en chauffant, et lorsqu'elle est achevée on chauffe encore pendant quelque temps, tout en maintenant le courant d'acide carbonique. Si la quantité d'hydrogène sulfuré est grande, le peroxyde d'hydrogène contient aussi, en général, indépendamment de l'acide sulfurique (du sulfate d'ammonium), du sulfite d'ammonium. Pour transformer ce dernier en sulfate, on chauffe le liquide à l'ébullition pendant environ 5 minutes. Maintenant on acidifie avec précaution avec de l'acide chlorhydrique étendu et l'on précipite par le chlorure de baryum.

On obtient ainsi de bons résultats, en dosant l'acide sulfurique alcalimétriquement, comme l'a proposé *Eliasberg* (voy. Alcalimétrie).

4. MANGANÈSE.

1. *Méthode volumétrique.* — Les méthodes de *Volhard*, de *Meincke*, de *Hampe*, etc., applicables au titrage du manganèse, ont déjà été décrits précédemment avec détails. Si l'on veut se servir de la méthode de *Volhard*, on dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité pesée du fer, on évapore à siccité pour éliminer les hydrocarbures, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on oxyde par l'acide azotique, on évapore de nouveau au bain-marie et on décompose les azotates en chauffant avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on a employé un excès de ce dernier, il faut l'éliminer par évaporation. On procède du reste au titrage du manganèse comme il a été dit p. 205.

Pour doser le manganèse d'après la méthode de *Hampe*, on prend 1 gr. du fer riche en manganèse (ferromanganèse, fonte miroitante) et 5 à 10 gr. du fer pauvre (acier, fer fondu). Suivant la quantité du fer, on effectue sa dissolution avec 20 à 50 C. C. d'acide azotique à 1,4 de densité. Pour le fer graphitique, on emploie 20 fois plus d'acide azotique à 1,2, on étend avec de l'eau après dissolution, on filtre et on concentre par ébullition, jusqu'à apparition de vapeurs azotiques. L'oxydation par le chlorate de potassium et le reste de l'analyse se font comme il a été dit précédemment.

2. *Méthode pondérale.* — On peut employer la solution provenant du dosage du soufre. On la filtre et on transforme le sel de protoxyde de fer en sel de peroxyde par chauffage avec de l'acide azotique ou du chlorate de potassium (on essaye une partie du liquide avec le ferricyanure de potassium sur une plaque de porcelaine). Pour séparer le fer du manganèse, on précipite le premier sous forme de carbonate basique, d'acétate

basique ou de sulfate basique de peroxyde de fer, en se conformant aux indications suivantes.

a. Au liquide refroidi et mélangé avec un excès de chlorure d'ammonium, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide soit neutralisée, et l'on achève la neutralisation avec une solution étendue de carbonate d'ammonium. On ajoute de cette dernière, jusqu'à ce que le liquide abandonné au repos pendant quelque temps se trouble. Si l'on a employé trop de carbonate d'ammonium et s'il s'est produit un précipité persistant, on ajoute peu à peu de l'acide acétique étendu, jusqu'à redissolution du précipité. En faisant bouillir le liquide, tout le fer se sépare sous forme de sel basique. On laisse déposer, on verse le liquide clair *incolore*¹ sur un filtre et on lave le précipité par décantation avec de l'eau bouillante. Le liquide filtré est concentré par évaporation de 200 ou 300 C. C.

b. On neutralise la solution de fer fortement étendue avec du carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant, on ajoute de l'acétate de sodium solide (à peu près le double de la quantité du fer présent sous forme de *peroxyde*), on fait bouillir et on procède comme en a.

c. La précipitation sous forme de sulfate basique de peroxyde de fer doit être également précédée de la neutralisation exacte avec le carbonate de sodium. On ajoute ensuite une quantité égale ou une fois et demie plus grande de sulfate de sodium cristallisé, qui, sans chauffage préalable, produit la précipitation quantitative. En aucun cas on n'obtient une séparation tout à fait complète. S'il s'agit d'un dosage exact, les précipités doivent être redissous dans l'acide chlorhydrique et les précipitations répétées.

Dans la précipitation du fer sous forme de carbonate basique, il faut précipiter et doser le manganèse à l'état de sulfure (on précipite par le sulfure d'ammonium et on calcine le précipité dans un courant d'hydrogène). Dans les deux autres cas, on peut aussi effectuer la séparation sous forme de peroxyde, en chauffant avec du brome ou une solution de brome dans le bromure de potassium. Le précipité est lavé avec de l'eau et transformé par calcination au contact de l'air en oxyde salin de manganèse (Mn^2O^4).

H. von Jüptner mélange la solution de peroxyde de fer contenue dans un ballon jaugé avec du carbonate de sodium, il ajoute un excès de chlorure d'ammonium, puis du carbonate de baryum, et il chauffe, après addition préalable d'ammoniaque en excès. Maintenant on laisse digérer pendant quelque temps en agitant, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, on mélange bien et on filtre sur un filtre sec. Pour éliminer l'excès de

¹ S'il est coloré en jaunâtre, on le mélange avec de l'ammoniaque très étendue jusqu'à réaction alcaline.

baryum, on mélange une partie mesurée du liquide filtré bouillant avec de l'acide sulfurique étendu, on neutralise le liquide filtré avec de l'ammoniaque et on précipite à l'ébullition par le sulfure d'ammonium. On dissout le précipité de sulfure de manganèse dans l'acide acétique bouillant, on évapore à siccité dans une capsule en platine la solution, filtrée si c'est nécessaire, et l'on calcine le résidu. Avec la quantité obtenue de Mn^2O^3 on calcule le manganèse.

5. TUNGSTÈNE.

Il est quelquefois nécessaire de doser le tungstène dans certains aciers (acier de tungstène); la méthode suivante est, d'après *v. Jüptner*, tout à fait convenable pour cela. Pour séparer le tungstène sous forme d'acide tungstique, on peut employer l'eau régale et le brome. Dans le premier cas on arrose les copeaux d'acier avec de l'eau régale, on chauffe et on évapore à siccité. Si l'on se sert du brome, ce qui est préférable, parce qu'il se sépare tout d'abord peu d'acide tungstique et que la dissolution se fait très facilement, on verse de l'eau sur les copeaux métalliques et l'on ajoute peu à peu le brome par petites quantités. Dans les deux cas, il faut finalement préparer une solution azotique. On évapore à plusieurs reprises à siccité avec de l'acide azotique, on dissout dans l'acide azotique étendu et l'on filtre pour séparer le résidu consistant en acide tungstique et silice. Comme l'acide tungstique renferme encore du fer, on fond dans un creuset de platine avec du carbonate de sodium, on épuise par l'eau et on filtre pour séparer le résidu de peroxyde de fer. On acidifie le liquide filtré dans une capsule en porcelaine avec de l'acide azotique, on évapore à siccité au bain-marie, on reprend par l'acide azotique étendu et on détermine la somme de l'acide tungstique et de la silice par chauffage dans un creuset de platine. Pour obtenir la silice et la retrancher, on fond avec 5 parties de bisulfate de potassium, jusqu'à ce que dans la masse fondue on ne voie plus de flocons d'acide tungstique, et après refroidissement on épuise avec une solution étendue de carbonate d'ammonium. On filtre pour séparer la silice qui reste et on détermine le poids.

6. SILICIUM.

En traitant la fonte par l'eau régale et évaporant à siccité, le silicium se sépare sous forme d'acide silicique insoluble. En reprenant par l'acide chlorhydrique et en lavant, la silice reste sur le filtre avec du peroxyde de fer et du charbon. On enlève ce qui est sur le filtre avant que ce soit sec; on carbonise d'abord le filtre dans un creuset en platine fermé, puis, enlevant le couvercle, on le brûle, on ajoute la silice qu'on avait mise de côté, on fond avec du carbonate de potassium et de sodium pur et un peu de salpêtre, on dissout, on filtre, on évapore à siccité avec de l'acide

chlorhydrique, et enfin on dose la silice à la façon ordinaire. Toutes ces opérations avec la silice sont délicates à faire, à cause des pertes faciles. Je préfère, après la combustion du filtre, fondre avec du bisulfate de potassium, reprendre par l'eau et jeter sur le filtre. Le bisulfate brûle le charbon et dissout tous les oxydes. La silice séparée est blanche et pure.

V. *Jüptner* recommande d'arroser les copeaux de fer dans une capsule en porcelaine avec de l'acide chlorhydrique et d'ajouter une petite quantité de chlorate de potassium. Après dissolution, on évapore à siccité au bain-marie, on humecte le résidu refroidi avec de l'acide chlorhydrique concentré et au bout de quelque temps on étend avec de l'eau. On lave complètement le résidu de silice d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu (1 : 1) et ensuite avec de l'eau, et on en détermine le poids comme à l'ordinaire.

S'il s'agit d'un dosage exact de la silice, on ne peut pas éviter la fusion subséquente avec du carbonate de sodium ou du bisulfate de potassium.

Drown et *Shimer* font digérer 1 gr. de fer avec de l'acide azotique à 1,2 de densité; la décomposition effectuée, ils ajoutent 25 à 30 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 : 3) et ils chauffent en évaporant le liquide jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit presque complètement éliminé. Après refroidissement, on ajoute une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le sel de fer, on chauffe, on filtre bouillant et on lave complètement la silice d'abord avec 25 à 30 C. C. d'acide chlorhydrique (densité 1,1), puis avec de l'eau bouillante.

7. PHOSPHORE.

On fait digérer 5 à 10 gr. de fer avec de l'acide azotique à 1,2 et on évapore à siccité au bain-marie. Comme il est nécessaire de détruire les matières organiques entrées en dissolution, on chauffe le résidu au bain de sable, jusqu'à ce qu'on ne voie plus de vapeurs brunes. Après refroidissement, on fait digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré, on étend avec de l'eau, on filtre pour séparer la silice, et du liquide filtré on élimine l'acide chlorhydrique en excès par évaporation. On mélange la solution étendue d'eau avec de l'ammoniaque en excès, on ajoute de l'acide azotique pour redissoudre le précipité et l'on précipite l'acide phosphorique par la solution de molybdène. On peut, comme il a été déjà dit précédemment (p. 226), titrer directement le précipité molybdique, ou, d'après *Meineke*, le transformer en phosphomolybdate d'oxyde de molybdène (p. 516), ou bien encore le dissoudre dans l'ammoniaque et précipiter la solution par le chlorure de magnésium (p. 514). Le précipité de magnésium est titré d'après *Stolba* (p. 132), ou mieux transformé par calcination en pyrophosphate de magnésium, que l'on pèse.

8. CUIVRE.

Le fer ne renferme en général que de très petites quantités de cuivre, de sorte qu'un dosage volumétrique n'est guère possible. Si cependant on voulait procéder par voie volumétrique, on dissoudrait 5 à 6 gr. de fer dans l'acide chlorhydrique et l'on saturerait par l'hydrogène sulfuré la solution fortement étendue d'eau. On filtre pour séparer le précipité et après lavage on dissout ce dernier dans l'acide azotique. On évapore la solution avec de l'acide sulfurique, on étend avec de l'eau, on ajoute de l'iodure de potassium et de l'amidon et l'on titre l'iode séparé à l'aide de l'hyposulfite de sodium.

La pesée du précipité de sulfure de cuivre après calcination dans un courant d'hydrogène ne donne pas de bons résultats. S'il s'agit d'un dosage exact, on évapore la solution azotique du sulfure de cuivre avec de l'acide sulfurique, on étend avec de l'eau et l'on précipite le cuivre par électrolyse.

De petites quantités de cuivre peuvent aussi être dosées par la méthode colorimétrique ¹. Afin d'éliminer les matières organiques, on calcine d'abord le sulfure de cuivre dans un creuset en porcelaine, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et on élimine ce dernier par évaporation avec de l'acide azotique. Maintenant on ajoute une quantité déterminée d'ammoniaque et on compare la nuance avec celle de la solution normale, qui contient 0,0005 gr. Cu par centimètre cube et que l'on prépare en dissolvant 0,1 gr. de cuivre métallique dans 1 C. C. d'acide azotique à 1,2, ajoutant 125 C. C. d'ammoniaque à 0,95 et étendant à 200 C. C. ².

¹ Voy. Balling, *Art de l'essayeur*, édit. française par L. Gautier, p. 344.

² Analyse d'une fonte, par Fr. Mohr :

- 1) *Fer*. 0,5 gr. dissous dans l'acide sulfurique étendu = 81,1 C.C. caméléon. 0,5 gr. de fil de fer pur = 89,4 C.C.; donc fer = $\frac{81,1}{89,4} = 90,71$ p. 100.
- 2) *Manganèse*. 5 gr. dissous dans HCl, oxydés avec le chlorate de potassium; le peroxyde de fer précipité, puis le manganèse séparé avec le carbonate de sodium, on eut 0,3513 gr. $Mn^{2+}O^2 = 0,2531$ gr. de manganèse métallique = 5,062 p. 100.
- 3) *Phosphore*. Le peroxyde de fer du n° 2 fut mis en digestion avec du sulfure d'ammonium, on filtra, précipita avec le chlorure de magnésium et on eut 0,005 gr. de pyrophosphate de magnésium = 0,00139 gr. de phosphore = 0,0278 p. 100.
- 4) *Soufre*. a) Le gaz venant de la dissolution de 5 gr. de fonte fut conduit dans une solution de nitrate d'argent; le sulfure d'argent réduit par l'hydrogène au rouge donna 0,028 gr. d'argent métallique, correspondant à 0,0041 gr. de soufre = 0,082 p. 100.
b) 10 gr. de fonte furent dissous dans l'acide sulfurique; le gaz fut conduit dans une solution d'azotate d'argent; le précipité de sulfure d'argent fut traité par le chlore dans une dissolution de carbonate de potassium, et le liquide

Carbone dans le graphite.

La valeur du graphite dépend de la proportion du carbone qu'il contient. Deux procédés ont été donnés pour faire cette analyse par *W. Gintl* ¹.

1° On pèse le graphite, desséché entre 150° et 180°, dans un petit tube en verre peu fusible de 100 à 120 millimètres de longueur et 10 millimètres de diamètre, après l'avoir mélangé avec 20 fois son poids d'oxyde de plomb récemment calciné, et l'on fond le tout à la lampe d'émailleur à gaz. Avec de petites quantités de graphite l'opération dure 10 à 15 minutes. La perte de poids mesure l'acide carbonique, dont les $\frac{6}{22}$ représentent le charbon.

2° On mélange intimement un poids connu de graphite avec un excès de salpêtre, on met le tout dans un creuset en porcelaine ou en platine et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le graphite ait disparu. Dans la masse fondue on dose l'acide carbonique par la perte de poids avec un des appareils décrits à la page 544. Ou bien on dissout la masse fondue, on filtre et l'on précipite par le chlorure de calcium ou de baryum. On a ainsi le carbone sous forme de carbonate de calcium ou de baryum; seulement il ne faudra pas oublier qu'il pourrait être mélangé de silicate de calcium.

Le premier procédé est très net, si l'on a soin de prendre un excès d'oxyde de plomb, mais le second n'est pas à l'abri d'objections. Si l'acide azotique cède 4 atomes d'oxygène, il se forme 2 équivalents d'acide carbonique, qui ne rencontrent qu'un équivalent de potasse; si l'on admet qu'il n'y a que 2 équivalents d'oxygène cédés, alors il n'y a plus de base libre, puisqu'il reste de l'azotite de potassium. Il faudrait donc ajouter au salpêtre un alcali exempt d'acide carbonique, pour empêcher la perte du gaz acide carbonique produit; mais alors la précipitation par le chlorure de calcium n'est plus admissible. Enfin si, comme cela paraît le plus vrai-

filtré précipité par le chlorure de baryum donna 0,060 gr. de sulfate de baryum = 0,0092 gr. de soufre = 0,092 p. 100.

Moyenne de a) et de b) = 0,087 p. 100 de soufre.

5) *Silicium*. 5 gr. de fonte donnent 0,065 gr. SiO₂, donc 100 gr. de fonte = 1,300 gr. SiO₂ = 0,6067 silicium p. 100.

6) *Carbone*. 5 gr. de fer sont dissous dans l'iode, le résidu brûlé donne 0,640 gr. CO₂ = 0,1745 gr. carbone = 3,49 p. 100.

En somme, sur 100 parties :

| | |
|-----------------|--------|
| Fer | 90,710 |
| Manganèse | 5,062 |
| Phosphore..... | 0,028 |
| Soufre..... | 0,087 |
| Silicium..... | 0,607 |
| Carbone | 3,490 |
| | <hr/> |
| | 99,984 |

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 422.

semblable, l'azote se dégage tel quel du salpêtre, les 5 équiv. d'oxygène font 2 1 2 équiv. d'acide carbonique, qui ne peuvent pas non plus être retenus. On ne peut guère comprendre que les résultats de la seconde méthode puissent s'accorder avec ceux de la première.

On sait en outre que le carbone du graphite est transformé par voie humide, par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique modérément étendu, en acide carbonique, que l'on peut recueillir et doser. (Voy. aussi Fer : Dosage du carbone.)

Manganèses.

L'analyse des manganèses a une grande importance au point de vue technique.

La première chose importante, c'est de faire un choix convenable de l'échantillon. Il ne suffit pas de prendre par-ci par-là quelques morceaux dans un tas de minerai, de les placer dans un sac et de les envoyer au chimiste. Si celui-ci prend un de ces échantillons, tout ce qu'il saura, c'est la richesse de cet échantillon, mais non pas du tout la valeur moyenne de la masse totale. Pour y arriver, le tas sera coupé à la bêche suivant deux directions se croisant à angle droit, et tous les cinq ou dix coups de bêche on jettera de côté sur un terrain ferme une pelle de minerai. Cette quantité ainsi séparée, qui fera elle-même un tas, sera cassée au marteau en morceaux égaux de la grosseur d'une noix, et ceux-ci seront réunis avec la pelle. On en prendra ensuite quelques pelles que l'on concassera dans un mortier en fer à la grosseur d'un pois; puis, pour en faire un mélange plus intime, on en mettra environ une poignée dans un mortier plus petit, et on les pilera de manière à les réduire comme la poudre de chasse. On aura soin de ne jamais tamiser pour ne pas séparer la poussière. C'est alors de cette poudre grossière que le chimiste prend 25 ou 50 gram.; il en met la quantité plus que suffisante pour faire au moins deux analyses dans un mortier d'agate ou de porcelaine, et il la pulvérise finement. De cette manière, toute l'opération marche bien; mais un échantillon qui contient des morceaux un peu gros ne se laisse jamais complètement désagrèger. Il se dépose toujours au fond du vase de petits fragments noirs. C'est pour n'avoir pas parfaitement réduit le minerai en poudre, que l'on remarque souvent de grandes différences en répétant les analyses.

Maintenant il faut dessécher le manganèse, parce qu'on le conserve le plus ordinairement en plein air. Cette opération donne souvent lieu à des contestations entre le propriétaire de mines et le chimiste. Le premier, ayant tout intérêt à ce que la proportion pour cent soit la plus grande possible, demande une dessiccation complète à feu nu, et souvent on pousse la température jusqu'à faire presque rougir le manganèse. Mais,

comme en général les manganèses contiennent du sesquioxyde hydraté ou manganite, qui renferme 10,23 p. 100 d'eau, cet oxyde perd également son eau, et le bioxyde paraît plus riche qu'il ne l'est réellement. Si le peroxyde perd 10 p. 100 d'eau par la dessiccation, alors l'acheteur ne reçoit que 90 kilogrammes au lieu de 100 sur la teneur que lui a donnée l'analyse. Les manganèses de la Lahn, quand on les a débarrassés déjà de l'eau hygroscopique, perdent encore jusqu'à 7 et 8 p. 100 de leur poids quand on les chauffe à feu nu dans une capsule en porcelaine. Il en résulte un véritable bouillonnement dans la poudre, comme lorsque l'on calcine le carbonate de magnésium. C'est donc contre toute convenance et toute justice de retrancher des manganèses, avant leur analyse, une quantité d'eau qui leur est naturelle, et qui ne provient pas de causes accidentelles comme la pluie, des lavages, d'autant plus que l'acheteur sait fort bien que chaque fois cette eau entre dans la pesée. Cette dessiccation poussée si loin a de plus un autre inconvénient, c'est que les manganèses ainsi chauffés, et dont tous les pores sont alors ouverts par la perte totale de l'eau, sont hygroscopiques à un haut degré, tellement qu'il n'est plus possible de faire de pesées exactes. Un pareil manganèse placé immédiatement sur la balance absorbe en quelques minutes une telle quantité de vapeur d'eau, que le plateau sur lequel il est l'emporte bientôt et vient frapper contre la table; et on ne peut pas savoir combien il avait attiré d'humidité avant d'être mis sur la balance. Il importe donc de soumettre l'essai à une dessiccation convenable et uniforme.

Frésenius a fait sur ce sujet des recherches spéciales, dont il a publié les résultats dans une circulaire datée du 18 novembre 1854, adressée aux marchands et aux acheteurs de manganèse.

100 parties de manganèse desséché à l'air, et qui dans cet état contenait d'après une analyse faite suivant la méthode de l'auteur 65,536 p. 100 de MnO^2 , donnèrent les résultats consignés dans le tableau suivant :

| TEMPÉRATURE | DURÉE | EAU | MnO^2 P. CENT TROUVÉ A L'ANALYSE |
|--------------------|-------------------------|------|--|
| DE LA DESSICCATION | | | |
| 100 | 3 heures. | 3,20 | 67,01 |
| 110 | 1 $\frac{1}{2}$ | 3,36 | 67,81 |
| 140 | 1 $\frac{1}{2}$ | 4,24 | 68,44 |
| 180 | 1 $\frac{1}{2}$ | 5,22 | 69,15 |
| 200 | 1 | 5,77 | 69,54 |
| 220 | 1 $\frac{1}{2}$ | 6,16 | 69,83 |
| 240 — 250° | Le poids ne change pas. | | |

En chauffant au rouge, il se dégage encore 1,08 pour 100 d'eau, abstraction faite de l'oxygène mis en liberté. On peut de ces faits tirer les conséquences suivantes :

1° La température à laquelle on dessèche le manganèse et la durée de la dessiccation influent sur la proportion d'eau que l'on y trouve contenue, et chaque dessiccation ne conduit à un résultat déterminé que si on la pousse à une certaine température, et si on l'y maintient jusqu'à ce qu'à cette température-là il n'y ait plus de perte de poids.

2° La différence dans la proportion du bioxyde de manganèse que l'on trouve suivant que l'on opère la dessiccation à 100, 220 ou 250°, peut aller jusqu'à environ 3 p. 100. Cela demande une explication. Si les manganèses ne contiennent que du bioxyde pur et de l'eau, par la perte de 6 p. 100 d'eau la richesse doit augmenter aussi dans la même proportion, par conséquent de 6 p. 100. Mais la plupart des manganèses du Rhin et bien d'autres aussi renferment, outre le bioxyde, des oxydes inférieurs, comme par exemple la manganite, dont la formule est Mn^2O^3, H^2O , et le poids équivalent 87,72. Cette manganite peut aussi, en passant à l'état de protoxyde, céder un atome d'oxygène, par conséquent 87,72 de manganite = 43,36 parties de peroxyde, ou bien 100 de manganite = 49,43 de pyrolusite. Maintenant la manganite contient 10 p. 100 d'eau; si on la chasse en desséchant, il reste 90 de Mn^2O^3 anhydre = 49,43 de pyrolusite, par conséquent 100 de Mn^2O^3 anhydre = 54,92 de pyrolusite. On voit, d'après cela, que si la manganite perd 10 p. 100 d'eau, la proportion apparente de pyrolusite qu'elle renferme augmente de 5 p. 100.

Les résultats de *Frésenius* s'accordent parfaitement avec ce que nous venons de dire, puisque, quand la perte d'eau était de 6,15 p. 100, l'accroissement de peroxyde n'était que 2,82 p. 100.

Ainsi donc dans chaque cas, pour chasser l'eau hygroscopique, il faudra chauffer les manganèses au-dessus du point d'ébullition de l'eau, et je crois que la température de 120° centigrades est la plus convenable pour chasser cette eau, sans cependant encore décomposer les hydrates. L'emploi des bains liquides n'est pas commode, et l'on n'est pas toujours certain que la substance est bien à la température désirée. Je préfère chauffer le manganèse dans une capsule métallique un peu épaisse sur une petite flamme d'alcool, et remuer avec la boule d'un thermomètre. Lorsque l'instrument indique 110° C., j'éloigne le feu en continuant à remuer, le thermomètre monte encore vers 120°. Alors je place la capsule métallique sous une cloche en verre avec du chlorure de calcium, et je laisse refroidir avant de faire la pesée.

Ces considérations ont été émises par *Frésenius* d'après des recherches publiées dans une seconde circulaire du 27 janvier 1855. Il est parti de cette idée : que le manganèse devait reprendre à l'air l'eau hygroscopique

qu'il contenait et que la chaleur avait éliminée, tandis qu'il ne pouvait pas reprendre l'eau chimiquement combinée; c'est un raisonnement auquel on ne peut rien opposer. Dès lors il trouva qu'un manganèse desséché vers 120° reprend tout le poids qu'il avait perdu, en l'abandonnant à l'air, tandis que, chauffé au delà de 150°, son poids ne redevient jamais ce qu'il était d'abord, preuve qu'il y a déjà eu de l'eau chimique expulsée. De 120 à 150° on ne remarque aucune nouvelle perte de poids. On pouvait donc d'après cela regarder comme normale la dessiccation faite à 120°.

On fait la pesée rapidement sur la balance chargée d'avance et comme il convient. Pour diminuer l'accroissement de poids pendant la pesée, on a proposé d'équilibrer sur la balance le manganèse renfermé dans un flacon en verre, d'en faire ensuite tomber une quantité quelconque dans le vase préparé pour l'analyse, puis de mesurer la perte de poids du flacon. Cette méthode est certainement très exacte; mais elle a l'inconvénient que pour chaque analyse on emploie des quantités différentes de substance, et que par conséquent à la fin de chaque analyse il faut faire des calculs ennuyeux. L'opération cesse alors d'être technique, car il faut qu'il y ait toujours le plus de simplicité et d'uniformité dans les essais.

Je préfère peser promptement le manganèse sur une bonne balance en le plaçant dans une petite nacelle (fig. 168).

Celle-ci a la forme d'un cône tronqué obliquement, et est faite avec une feuille mince de laiton poli; une de celles que j'employais pesait 6,5 gr. Sa forme permet d'introduire facilement la poudre



Fig. 168.

dans le vase à décomposition sans qu'elle adhère aux parois.

L'ouverture la plus étroite par laquelle on verse la matière a environ 10^{mm} de diamètre; elle est donc assez étroite pour être introduite dans tous les vases. La forme conique permet à l'ouverture de descendre toujours jusqu'au milieu du col du flacon. Pendant la pesée faite avec une balance munie de bons arrêts, l'augmentation de poids n'est pas appréciable, car, une fois l'aiguille immobile, la balance reste encore assez longtemps sans trébucher. Ce n'est qu'après quelques minutes que le fléau penche du côté de la poudre. Pour mettre la quantité de poudre suffisante pour le poids voulu, on se sert d'une petite cuiller en laiton ou en argentan munie d'un long manche. Il faut commencer chaque essai par cette pesée, et maintenant nous arrivons à l'analyse proprement dite.

Il y a tant de méthodes pour doser les manganèses, soit par les pesées, soit par les mesures volumétriques, qu'il est réellement difficile de faire un choix. Dans cette opération purement technique, on doit tenir compte à la fois des exigences de la science et des nécessités pratiques. Les premières ont rapport à la rigueur de la méthode, les secondes à son appli-

cation facile. Quelque nombreux que soient les procédés volumétriques déjà proposés, et quelque grande que soit ma prédilection pour ce genre de travaux, je dois avouer que depuis des années je n'emploie que la méthode d'analyse par les poids de *Frésenius* et *Will*, et que je la regarde encore maintenant comme la plus commode pour les praticiens. Je vais donc la décrire ici, avec les modifications que plus de mille analyses m'ont conduit à y apporter.

On sait que le peroxyde de manganèse (MnO^2) est décomposé par l'acide oxalique ($\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$), de telle sorte que 2 équivalents d'acide oxalique prennent au manganèse 2 équivalents d'oxygène et se transforment en 4 équivalents d'acide carbonique, tandis que le peroxyde se change en protoxyde (MnO). Une addition d'acide sulfurique empêche la formation de l'oxalate de manganèse, sans quoi il faudrait une trop grande quantité d'acide oxalique; en outre, la réaction est plus vive et s'achève plus promptement. Comme l'équivalent du manganèse est 27,4, 1 équiv. de peroxyde pèse $27,4 + 15,96 = 43,36$, et il produit 2 équivalents d'acide carbonique pesant 43,89. Ainsi le poids de l'acide carbonique qui se dégage est presque égal au poids du peroxyde décomposé et peut servir à le mesurer. (Lorsqu'on admettait le poids équivalent du manganèse = 28, l'égalité était parfaite, attendu que MnO^2 et 2CO^2 pesaient autant, savoir 44.) Il en résulte que, dans l'analyse par pesée, il n'y aura qu'à déterminer exactement le poids de l'acide carbonique dégagé.

Pour cela, il faudra que l'acide carbonique soit parfaitement desséché. On y arrive, dans l'appareil de *Frésenius* et *Will*, au moyen de l'acide sulfurique renfermé dans un des deux ballons. J'ai toutefois remarqué que lorsque le dégagement gazeux est abondant, et lorsqu'on chauffe un peu fort le liquide, il sort souvent de l'appareil des vapeurs aqueuses, qui ne peuvent pas être arrêtées en ne passant qu'une fois à travers une couche peu épaisse d'acide.

Si l'on pèse 2,964 gr. de peroxyde de manganèse et si celui-ci était pur, ce poids devrait produire 3,00 gr. d'acide carbonique. 300 centigrammes représenteraient dès lors 100 pour 100, donc le nombre de centigrammes d'acide carbonique divisé par 3 donnera la quantité pour 100 de peroxyde de manganèse pur. Il est convenable de faire pour le manganèse avec une lame d'argent un poids de 2,964 gr., afin de ne pas avoir à chaque fois à mettre sept poids sur la balance.

Aussitôt qu'avec la petite nacelle (fig. 168) on a fait une première pesée de manganèse de 2,964 gr., on jette cette quantité dans le ballon de l'appareil (fig. 169), et immédiatement on pèse un nouveau poids égal, que l'on conserve pour une seconde analyse, soit dans la nacelle elle-même, soit sur une feuille de papier glacé. On verse dans le ballon 30 à 40 C. C. d'eau, et l'on y ajoute 4 à 5 C. C. d'acide sulfurique concentré, que l'on introduit

par le tube rempli de pierre ponce préalablement imbibée d'acide sulfurique. Une même quantité d'acide coule donc toujours dans le ballon, et la pierre ponce est toujours à chaque opération humectée par de l'acide sulfurique non étendu. Si l'on veut procéder encore plus sûrement, on adapte sur le tube à pierre ponce un petit tube à chlorure de calcium, que l'on peut diriger par en bas, afin de ne pas avoir un appareil trop haut. Si le manganèse contenait des carbonates, ils seraient décomposés par l'acide sulfurique aidé de la chaleur qui se développe, et l'acide carbonique serait expulsé. Un avantage essentiel de ma méthode, c'est d'écartier l'erreur provenant des carbonates terreux, sans qu'il soit nécessaire de faire un essai particulier dans ce cas, tandis que dans la méthode ordinaire de *Frésenius* et *Will* on ne met en contact avec le manganèse que l'oxalate neutre de potassium ou de sodium, on ne fait pas attention aux carbonates terreux, et, si on ne les a pas éliminés d'avance, ils entrent comme peroxyde de manganèse dans le résultat. Après avoir ajouté l'acide sulfurique, on aspire l'air contenu dans le ballon, au cas où il se serait dégagé de l'acide carbonique des sels terreux. Pour cela le bouchon est traversé par un tube en verre, terminé à la partie supérieure par un bout de tube en caoutchouc vulcanisé que l'on pourra fermer avec une petite cheville de bois. Cette fermeture est hermétique et bien préférable au tampon de cire. Le tube de verre descend presque jusqu'à la surface du liquide ou même y plonge un peu si l'on veut. On enlève la cheville de bois, on aspire par le petit tube à dessécher. On replace la cheville et on porte l'appareil sur la balance. A côté de lui on met un petit vase en laiton rétréci à la partie supérieure, ou un morceau de tube en verre auquel on a fait un fond plat, en appliquant sur une brique vernissée l'extrémité fermée encore ramollie par la chaleur de la lampe à émailleur. Dans ce petit vase on met la quantité nécessaire d'acide oxalique cristallisé. Comme 1 équivalent de peroxyde de manganèse (= 43,36) décompose juste 1 équiv. d'acide oxalique cristallisé (= 62,85) et qu'on a pris presque 3 gr. de peroxyde, il faudrait si le manganèse était pur 4,34 gr. d'acide oxalique. Mais généralement les manganèses ne contiennent guère plus de 60 pour 100 de bioxyde; on pèsera donc une fois pour toutes 4 gr. d'acide oxalique que l'on mettra dans ce petit vase en secouant un peu pour tasser, et l'on fera une marque jusqu'à l'endroit où s'élève la surface des 4 gr. d'acide oxalique; ou bien on coupera les bords jusque-là, si le vase est en laiton. On aura de cette manière

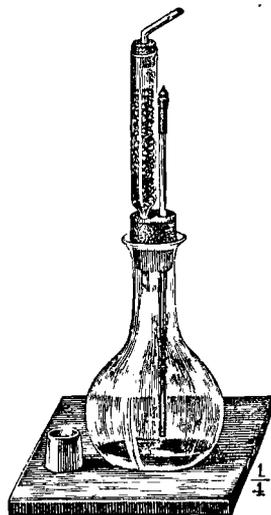


Fig. 169. — Analyse pondérale du peroxyde de manganèse.

une petite mesure commode de la quantité plus que suffisante d'acide oxalique à employer dans chaque cas. Cette petite mesure pleine d'acide oxalique est placée à côté de l'appareil sur le plateau de la balance, et on fait la tare exacte. On retire l'appareil, on l'ouvre, on jette le contenu du petit vase dans le ballon, on le ferme aussitôt avec le bouchon, et on replace la mesure sur la balance, en ayant bien soin de ne pas jeter les quelques cristaux d'acide oxalique qui pourraient y rester.

Aussitôt il se fait un abondant dégagement de gaz, et le mélange qui était noir devient brunâtre, puis enfin brun pur. On regarde s'il reste au fond du flacon des fragments de manganèse non décomposés. On chauffe, lorsque le dégagement de gaz a cessé, sur une petite flamme d'alcool, et par là le dégagement recommence. Il ne faudrait pas oublier cette partie de l'opération, car sans cela il reste souvent 4 ou 5 pour 100 de manganèse non décomposé. On continue de chauffer jusqu'à ce que le gaz ne se dégage plus, ce qu'on peut facilement distinguer d'un commencement d'ébullition. Afin que pendant cette opération le bouchon ne perde pas d'humidité, on l'enduit préalablement avec de la cire jaune fondue ou avec un peu de suif, ce qui a en outre l'avantage de préserver le liège du contact inévitable de l'acide sulfurique. Les bouchons en caoutchouc ne sont pas, il est vrai, attaqué par l'acide, mais ils finissent par devenir très durs. Quand la décomposition est complète, ce qu'on reconnaît au calme de la surface du liquide et à l'aspect rougeâtre du fond du ballon, on aspire l'air après avoir enlevé la petite cheville de bois. On remplace ainsi l'acide carbonique qui remplit l'appareil par de l'air atmosphérique, comme cela était avant la réaction. Sans cette précaution, on peut commettre une erreur au moins de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ p. 100, suivant les dimensions de l'appareil. On laisse refroidir, on détermine exactement la perte de poids. Le nombre ainsi obtenu étant divisé par 3, et la virgule avancée de deux rangs vers la droite, on a la proportion pour 100 de bioxyde de manganèse pur.

C'est là le moyen le plus aisé et le plus sûr de faire en poids l'analyse du manganèse. L'appareil est facile à construire, l'absorption de l'eau est complète par la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, lequel avant chaque expérience est amené au même état de concentration. Les tubes à chlorure de calcium ne suffisent pas, parce qu'à cause de l'humidité du gaz chaud ils se saturent facilement et ne peuvent être ramenés qu'avec beaucoup de peine au même état qu'auparavant. Les appareils en verre très légers et soufflés avec art d'une seule pièce n'ont aucune valeur pratique, parce qu'entre deux essais il faut vider l'acide sulfurique concentré pour pouvoir enlever dans le vase inférieur le résidu de l'opération précédente. Il est si ennuyeux de verser cet acide et de nettoyer chaque fois les tubulures, que l'on ne tarde pas à mettre bientôt l'appareil de côté. Pour qu'un appareil puisse être réellement commode dans la pratique, il faut

qu'il puisse servir à 8 ou 10 analyses successives, sans avoir autre chose à y faire que de le nettoyer, et pour cela il faut toujours que le flacon à dégagement soit indépendant des autres pièces.

Parmi les autres méthodes d'analyse en poids, celle indiquée par *Fuchs* avec le cuivre métallique ne peut s'employer qu'avec les manganèses exempts de fer, que l'on rencontre très rarement, et elle nécessite toujours alors un essai préalable pour savoir s'il y a de l'oxyde de fer.

La méthode que nous venons de décrire n'est pas encore une opération analytique des plus rigoureuses; cela tient à l'état physique du manganèse, dont la désagrégation complète dépend de la manière plus ou moins parfaite avec laquelle il a été réduit en poudre; en outre, la nature hygroscopique des surfaces de verre n'est pas non plus sans influence. C'est là un des avantages des *méthodes volumétriques*, d'être à l'abri de la plupart de ces causes successives d'erreur.

1. DOSAGE PAR LE CHLORE DÉGAGÉ.

Comme procédé volumétrique pour analyser les manganèses, nous citerons d'abord la mesure du chlore qu'ils dégagent avec l'acide chlorhydrique. On recueille le chlore dans de l'iodure de potassium et on dose l'iode mis en liberté avec la solution décime d'hyposulfite de sodium, en suivant les indications qui ont été données précédemment (p. 267).

On pèse 0,434 gr. de manganèse bien desséché et l'on distille dans un petit ballon avec de l'acide chlorhydrique concentré (fig. 170). On prend autant de C. C. d'une solution d'iodure de potassium à 33 ou 34 gr. par litre, que l'on suppose qu'il y a de peroxyde pur pour 100. Quelques minutes suffisent pour achever la distillation, et le titrage avec l'hyposulfite décime est très rigoureux;

on ne peut pas se tromper d'une goutte. Cette méthode a en outre l'avantage de se fonder sur la réaction chimique même à laquelle on emploie les

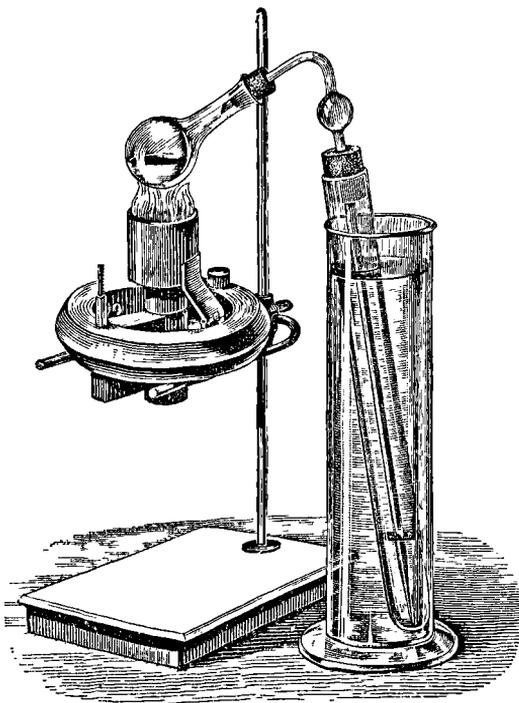


Fig. 170. — Distillation du chlore.

manganèses dans l'industrie, savoir la préparation du chlore. Tous les manganèses se dissolvent complètement dans l'acide chlorhydrique bouillant, tandis que certaines variétés compactes résistent à l'action de l'acide oxalique en dissolution étendue. Toutes les impuretés qui peuvent se trouver dans le manganèse, carbonates terreux, peroxyde de fer, ne gênent en rien la réaction. La substance qui sert de mesure est l'iode, dont l'équivalent par rapport à celui du chlore est très exactement établi.

Il est évident qu'on peut aussi se servir pour la distillation du chlore de

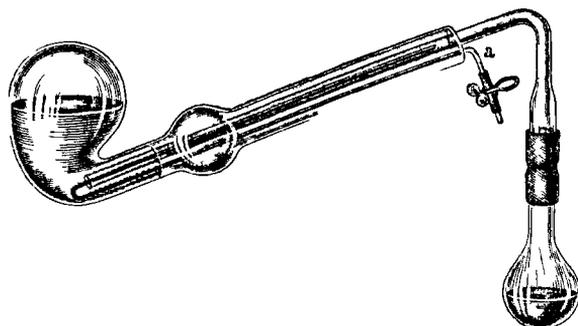


Fig. 171. — Distillation du chlore (appareil de Morawski et Stingl .

l'appareil de *Bunsen* représenté par la figure 106 (p. 268). Cet appareil a été heureusement modifié par *Morawski* et *Stingl*¹ en vue de l'analyse des manganèses.

Comme par une longue ébullition du manganèse avec l'acide chlorhydrique la solution d'iode de potassium peut remonter dans le vase à décomposition et qu'une soupape de verre ne suffit pas pour éviter cet inconvénient, on introduit dans le tube à dégagement un tube de verre recourbé (fig. 171). La branche recourbée de ce tube sort de l'appareil à absorption et est fermée en *a* avec une pince. Si le liquide tend à remonter dans le petit ballon, il suffit, pour l'en empêcher, d'ouvrir la pince.

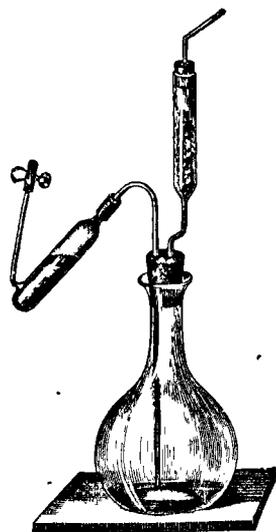


Fig. 172.

Sherer et *Rumpf*², qui ont comparé les divers modes d'analyses des manganèses, ont trouvé que ce dernier procédé est le plus rigoureux; c'est par erreur qu'ils le nomment procédé de *Bunsen*; ce dernier a indiqué la distillation du chlore, qui n'est nécessaire avec les manganèses qu'à cause de la présence du peroxyde de fer; il mesurait l'iode avec l'acide sulfureux. Mais toute la méthode telle que la décrivent *Sherer* et *Rumpf* est indiquée dans la première édition de cet ouvrage (1855).

L'appareil de la figure 172 est aussi fort commode, il permet de faire passer un courant d'air qui entrainera tout le chlore.

Le vase distillatoire est un tube un peu large fermé à un bout et portant

¹ *Journ. f. prakt. Chemie*, XVIII, 401.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 48.

auprès de cette extrémité un mince tube de verre soudé; l'autre bout du tube est étiré en tube d'un diamètre juste suffisant pour que le manganèse en poudre puisse y passer. Comme il faut éviter les bouchons avec le chlore, on prend un tube à dégagement de même grosseur que la partie effilée du vase distillatoire et on les réunit avec un bout de tube en caoutchouc, en ayant soin que les bords des tubes de verre se touchent autant que possible. Le tube abducteur étiré en pointe plonge jusqu'au fond de la dissolution d'iodure de potassium versée dans le grand ballon à fond plat. Celui-ci est fermé avec un bouchon dont la face inférieure est garnie de paraffine et à travers lequel passe le bout étiré d'un tube rempli de fragments de verre; c'est par ce tube qu'on verse la solution d'iodure de potassium. Quand le dégagement du chlore cesse et que le liquide commence à monter dans le tube abducteur, on ouvre la pince et on fait passer pendant quelques minutes un courant d'air dans l'appareil en réunissant le tube à fragments de verre avec un aspirateur. Pendant la distillation on plonge le ballon dans l'eau froide. On mesure l'iode éliminé dans le ballon même, après y avoir introduit les fragments de verre.

2. DOSAGE PAR LES SELS DE PROTOXYDE DE FER.

On a déjà dit précédemment (voy. le chap. Caméléon) comment doit être traité le peroxyde de manganèse résultant d'une analyse en vue du dosage du manganèse. Il s'agit ici du manganèse naturel, dont l'action oxydante est seule prise en considération, tandis que la teneur en manganèse est indifférente. Nous supposons que l'on a entre les mains une solution empirique de caméléon avec 5,643 gr. de permanganate de potassium par litre et du sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium convenablement préparé. Comme 2 équiv. de sel de fer = 391,28 peuvent prendre l'oxygène de 1 équiv. de peroxyde de manganèse = 43,36, le sel de fer est égal à neuf fois le peroxyde :

$$\left(\frac{391,30}{43,36} = 9,02 \right).$$

Nous pouvons donc, connaissant approximativement la qualité du manganèse, calculer préalablement la quantité du sel de fer, qui est un peu plus que suffisante pour décomposer le manganèse. On pèse exactement 1 gr. de l'échantillon préparé du manganèse et on l'introduit dans l'un des ballons de l'appareil représenté par la figure 173, on ajoute 30 C. C. d'eau et un peu d'acide sulfurique et enfin la quantité nécessaire du sel de fer. Si l'on suppose que le manganèse est à 60 p. 100, que le gramme pesé contient par conséquent 0,60 gr. MnO^2 , $9 \times 0,60$ ou 5,40 gr. de sel de fer seront suffisants. On prend alors le nombre immédiatement supérieur divisible par 7, par conséquent 5,6, ou pour plus de certitude le nombre sui-

vant, c'est-à-dire 6,3 gr. = 0,9 gr. Fe sous forme d'oxydure, et on note la quantité prise du sel de fer. Le second ballon contient de l'eau. On favorise la réaction du sel de fer sur le peroxyde de manganèse en chauffant un peu et agitant fréquemment, afin que le sel se dissolve et n'adhère pas au fond. A la fin, on chauffe en faisant bouillir doucement, et on maintient le

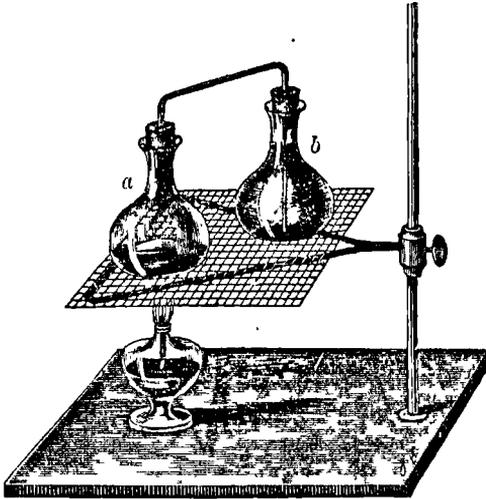


Fig. 173.

mélange en ébullition jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de grains noirs au fond du ballon. On éloigne la flamme; l'eau du second ballon passe alors promptement dans le premier ballon et le refroidit un peu. Il est convenable de mettre préalablement dans ce dernier quelques fragments de magnésite, afin de déplacer l'air atmosphérique par un dégagement d'acide carbonique. Le contenu du premier ballon est généralement troublé par du peroxyde de fer et des silicates. On l'étend à 300 C. C., on en filtre 100 C. C.

dans un petit flacon et on mesure le reste du protoxyde de fer avec le caméléon. Cette opération effectuée trois fois donne la totalité de l'oxydure non oxydé. On retranche cette somme de la quantité de fer employée primitivement et on multiplie le reste par 0,776; le produit donne la teneur centésimale en peroxyde de manganèse. Si l'on a employé 6,3 gr. de sel de fer, cette quantité contient $6,3 = 0,9$ Fe sous forme d'oxydure. Les centimètres cubes de caméléon employés représentent, comme on le voit, des centigrammes Fe sous forme d'oxydure, et le facteur 0,776 est le rapport entre le peroxyde de manganèse et le fer, lequel résulte de $\frac{\text{MnO}_2}{2\text{Fe}} = \frac{13,36}{53,88} = 0,776$.

On peut éviter cette multiplication en prenant 0,776 gr. de manganèse, dans lequel cas les centigrammes de fer indiquent la teneur centésimale en MnO_2 .

Cette méthode est beaucoup employée en Angleterre et elle est aussi recommandée par *Lunge*¹. Au lieu du sel double de fer, *Lunge* emploie une quantité pesée de fil à fleurs.

3. DOSAGE PAR UNE QUANTITÉ DÉTERMINÉE D'ACIDE OXALIQUE ET TITRAGE DE L'ACIDE OXALIQUE NON OXYDÉ.

Ce dosage doit être également considéré comme une analyse par reste. Comme on l'a déjà dit précédemment, l'acide oxalique est transformé par

¹ *Chemische Industrie*, 1881, p. 373.

le peroxyde de manganèse en acide carbonique et le reste est lui-même converti en acide carbonique par le caméléon et ainsi mesuré. On pourrait tout rapporter à l'acide oxalique; mais alors la solution empirique de caméléon serait incommode. On devrait donc dans le système peser le manganèse en poids équivalent (4,336 gr. ou la moitié), ajouter une solution normale d'acide oxalique avec 62,85 gr. par litre et une fois la réaction terminée titrer $\frac{1}{3}$ du liquide filtré avec le caméléon décime. Mais, comme le dosage de l'acide oxalique est plus lent que celui du protoxyde de fer, la méthode n'est que peu employée. Si l'on pouvait préparer du peroxyde de manganèse chimiquement pur et *anhydre*, ce corps serait le meilleur point de départ pour toutes ces analyses.

Le protochlorure de manganèse pur traité par l'hypochlorite de sodium jusqu'à formation d'acide permanganique donne une poudre noire qu'on regarde généralement comme du peroxyde de manganèse.

1,414 gr. de cette poudre, desséchée à 120° , fut traité par 10,5 gr. de sel double de fer, et après il fallut encore une quantité de caméléon représentant 2,564 gr. de sel de fer. La quantité de MnO^2 ne correspond donc qu'à $10,5 - 2,564 = 7,936$ gr. de sel double de fer = 79,36 p. 100 de MnO^2 .

Cette poudre n'est donc qu'un hydrate, ne correspondant pas à ceux que l'on connaît. On en prépara de nouveau avec l'hypochlorite de sodium. On en pesa 7,81 gr. après simple dessiccation à l'air libre, puis on les chauffa. Les pertes furent :

| | | |
|-----------|-----------------|---|
| 0,116 gr. | à 180° | |
| 0,160 | — | 240 |
| 0,240 | — | 300 |
| 0,260 | } | à des températures successives pour lesquelles on ne pouvait plus faire usage du thermomètre. |
| 0,340 | | |
| 0,410 | | |
| 0,460 | | |
| 0,470 | | |
| 0,470 | = | 6,018 p. 100 d'eau. |

Ce composé correspond au peroxyde de manganèse, $3 MnO^2 + H^2O$, décrit par *Rammelsberg* et qui renferme 6,9 p. 100 d'eau.

Il resterait donc à chercher d'autres corps dont le poids équivalent, parfaitement établi par rapport à celui du manganèse, pourrait servir de base à l'analyse des minerais de manganèse.

Pour savoir si un peroxyde renferme des quantités égales d'oxygène libre et d'oxygène combiné, le poids équivalent du métal n'y est pour rien, et il y a un moyen fort ingénieux par lequel on n'a besoin ni d'avoir le peroxyde absolument sec, ni même de le peser.

Lorsqu'un peroxyde de la formule RO^2 est distillé avec de l'acide chlorhydrique, il dégage 1 molécule de chlore et 1 molécule de chlore reste combinée au métal.

On fait passer le chlore libre dans l'iodure de potassium et avec l'hypo-sulfite de sodium on mesure l'iode éliminé.

On verse la solution dans une capsule de porcelaine, on évapore à siccité, et dans le résidu on dose le chlore avec la solution décime d'argent et le chromate de potassium ou d'après la méthode de *Volhard*. Les deux volumes de liqueur normale devront être égaux; dans tous les cas, leur rapport donnera celui des quantités d'oxygène libre et d'oxygène combiné.

Je vais indiquer pour terminer le moyen que j'emploie pour doser quantitativement les différents degrés d'oxydation du manganèse dans les minerais ¹.

Les différentes sortes de manganèses sont des mélanges de sesquioxyde $Mn^2O^3 = 78,74$ et de peroxyde $MnO^2 = 43,36$.

Dans les méthodes indiquées plus haut, tout l'oxygène libre est calculé comme provenant du peroxyde. D'après les nombres précédents, on voit que 78,74 parties de sesquioxyde dégagent autant de chlore que 43,36 parties de bioxyde, mais il reste dans le résidu 2 molécules de chlore avec le sesquioxyde et une seule avec le bioxyde, et, si nous regardons ce chlore comme de l'acide chlorhydrique perdu, il est clair que pour la même quantité de chlore obtenu on perd deux fois plus d'acide chlorhydrique avec le sesquioxyde qu'avec le bioxyde. Il peut donc être intéressant de connaître exactement la nature du minerai.

On pourra trouver la proportion des deux degrés d'oxydation en mesurant d'abord l'oxygène disponible, puis le protoxyde de manganèse contenu dans le minerai. Mais ce dosage par la voie ordinaire est très long, parce qu'il faut séparer l'oxyde de fer, la chaux, faire des précipitations, des lavages, des calcinations. Nous y arrivons bien plus simplement en prenant la même méthode pour les deux dosages. Nous choisirons par exemple le procédé simple de *Frésenius* et *Will* par la perte d'acide carbonique. On prend deux poids égaux du minerai, on mesure la perte d'acide carbonique en traitant par l'acide oxalique un des poids tel quel et l'autre après l'avoir transformé en Mn^2O^4 par une très forte calcination au rouge blanc.

Soient A l'acide carbonique provenant du minerai naturel et B celui produit par le minerai calciné.

Il faut en déduire : 1° le poids p d'oxygène libre et 2° le poids m de protoxyde de manganèse.

Dans la réaction de l'acide oxalique sur les oxydes de manganèse, l'oxygène libre correspond aux $8/44$ ou aux $2/11$ du poids de l'acide carbonique dégagé, car dans l'acide oxalique (C^2O^3) il y a déjà 3 équiv. d'oxy-

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXVII, 382.

gène et le quatrième équivalent d'oxygène (7,98) pour 2 équiv. d'acide carbonique (43,89) provient de l'oxyde de manganèse.

$$\text{Par conséquent, l'oxygène libre } p = \frac{2}{11} A. \quad (1)$$

Si l'on calcine un oxyde quelconque de manganèse seul ou avec du peroxyde de fer, il reste toujours Mn^3O^4 . Ici 3 équiv. de protoxyde de manganèse, 3MnO (106,14), correspondent à 2 équiv. d'acide carbonique (43,89), qui se forment aux dépens du quatrième équivalent d'oxygène de l'oxyde salin. Par conséquent,

$$43,89 : 106,14 = B : \text{protoxyde de manganèse,}$$

d'où

$$\text{Protoxyde de manganèse} = B \frac{106,14}{43,89} \text{ ou } m = 2,4183 B. \quad (2)$$

Soient maintenant x la quantité de MnO^2 et y celle de Mn^2O^3 renfermées dans le manganèse à essayer, on aura d'abord :

$$x + y = m + p. \quad (I)$$

Le bioxyde de manganèse contient $\frac{7,98}{43,36} = 0,184$ d'oxygène libre, et pour x ce sera $0,184 x$. Le sesquioxyde Mn^2O^3 en contient $\frac{7,98}{78,34} = 0,102$, et dans y il y en aura $0,102 y$. La quantité totale p est connue par l'égalité (I), on aura donc la seconde équation :

$$0,184 x + 0,102 y = p. \quad (II)$$

Des équations I et II on déduit facilement :

$$\begin{aligned} m + p - x &= \frac{p - 0,184 x}{0,102}, \\ 0,102 (m + p) - 0,102 x &= p - 0,184 x, \\ 0,083 x &= p - 0,102 (m + p), \\ \text{enfin } x &= \frac{p - 0,102 (m + p)}{0,0829} = \text{quantité de } \text{MnO}^2, \end{aligned}$$

et, par conséquent :

$$y = m + p - x = \text{quantité de } \text{Mn}^2\text{O}^3.$$

Voici une analyse faite de cette façon.

On prit deux échantillons de 2 gr. d'un minerai ordinaire de la Lahn. Le premier, traité directement dans l'appareil *Frésenius* et *Will*, donna 1,135 gr. $\text{CO}^2 = A$.

Le second après calcination fournit 0,430 gr. $\text{CO}^2 = B$.

$$\begin{aligned} \text{On en déduit : } p &= 2/11. 1,135 &= 0,2063 \text{ gr.} \\ m &= 2,4205 \times 0,430 &= 1,0408 \text{ —} \\ \text{Donc } m + p &= 1,2471 \text{ gr.} \end{aligned}$$

Si nous substituons les valeurs de m et de p dans l'équation pour x , nous avons :

$$\begin{aligned} x &= \frac{0,2063 - 0,402 \times 1,2471}{0,089} = 0,9698 \text{ gr. MnO}^2 \\ \text{et } y &= 1,2471 - 0,9698 = 0,2773 \text{ gr. Mn}^2\text{O}^3, \end{aligned}$$

et, comme on a opéré sur 2 grammes, on aura p. 100 :

$$\begin{aligned} 48,49 \text{ bioxyde, MnO}^2 \\ 13,86 \text{ sesquioxyde, Mn}^2\text{O}^3. \end{aligned}$$

Il faut encore s'assurer que ce résultat est bien d'accord avec l'analyse ordinaire.

Les 2 grammes du manganèse non calciné ont donné 1,135 gr. d'acide carbonique, qui correspondent à 1,1212 gr. de MnO^2 , puisque $\text{CO}^2 = 44$ est fourni par $\text{MnO}^2 = 43,5$. Cela ferait alors 56,06 p. 100 de peroxyde de manganèse pur, en prenant le titre commercial.

Mais nous avons trouvé seulement 48,49 de MnO^2 , et 13,86 de Mn^2O^3 .

A $\text{Mn}^2\text{O}^3 = 78,74$ correspond $\text{MnO}^2 = 43,36$, et dès lors les 13,86 p. 100 de Mn^2O^3 représenteraient $\frac{43,36 \times 13,86}{78,74} = 7,623 \text{ MnO}^2$.

Ajoutant cette quantité aux 48,49 trouvés, nous obtiendrons pour la richesse calculée en bioxyde pur :

$$\begin{array}{r} 48,490 \\ 7,623 \\ \hline 56,113 \end{array}$$

et directement nous avons 56,100 MnO^2 .

L'accord est aussi parfait qu'on peut le désirer.

Au lieu de la méthode par l'acide carbonique, on pourrait employer tout autre procédé volumétrique : par exemple, faire bouillir le minerai avant et après calcination avec de l'acide chlorhydrique concentré, recevoir le chlore dans l'iodeure de potassium et mesurer l'iode mis en liberté avec l'hyposulfite de sodium décime. Dans ce cas,

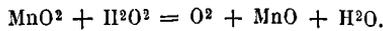
$$\begin{aligned} 1 \text{ C. C. de la liqueur décime} &= 0,0008 \text{ gr. oxygène libre.} \\ \text{—} &= 0,010614 \text{ gr. protoxyde de manganèse.} \end{aligned}$$

Les analyses de manganèses, effectuées d'après différentes méthodes, donnent des résultats concordants. Ainsi 1,111 gr. d'un manganèse ordi-

naire fut analysé avec le sel double de fer et on lui trouva une teneur de 42,71 p. 100, et une quantité plus petite, de 0,435 gr., distillée avec l'acide chlorhydrique dans l'iodure de potassium, donna 42,77 p. 100 MnO^2 .

Deux essais d'un autre manganèse donnèrent, d'après *Frésenius* et *Will*, 50,274 et 50,372 p. 100, et avec l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium 50,26 p. 100 MnO^2 .

On a déjà dit précédemment que *Lunge*, pour déterminer le titre de la solution de caméléon, décompose le permanganate de potassium en solution acide par le peroxyde d'hydrogène et mesure dans le nitromètre le gaz oxygène devenu libre. *Lunge*¹ emploie aussi le même appareil pour la détermination de la teneur du manganèse. En présence d'acide sulfurique étendu, l'oxygène actif du manganèse ainsi que celui du peroxyde d'hydrogène sont mis en liberté :



La pratique de l'analyse est extrêmement simple. Si le manganèse contient des carbonates, on introduit l'échantillon en poudre très fine dans le flacon *a* de l'appareil représenté par la figure 174, on l'arrose avec de l'acide sulfurique étendu et on agite, afin de décomposer les carbonates. Maintenant on remplit le petit vase *b* avec du peroxyde d'hydrogène, on suspend le flacon *a* au nitromètre plein de mercure, puis, tenant solidement avec la main le robinet à trois voies *c* du tube mesureur *d*, on mélange avec le manganèse le peroxyde d'hydrogène en inclinant *a* et on agite jusqu'à ce que la décomposition soit terminée.

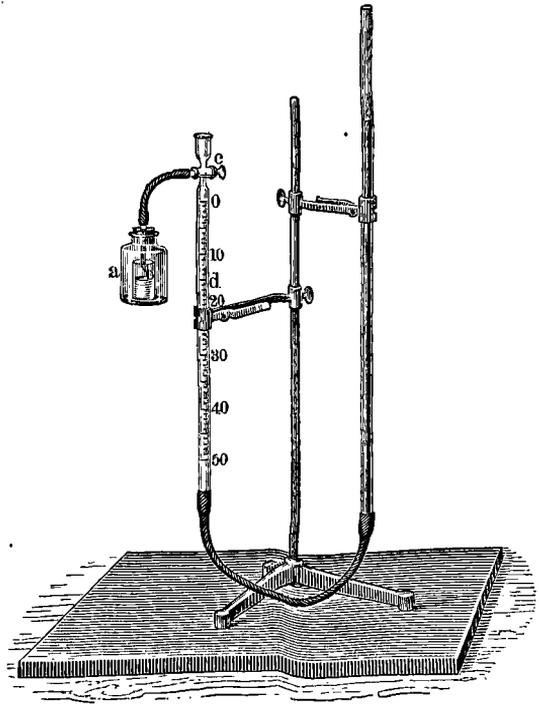


Fig. 174.

Dans un manganèse d'Espagne *Lunge* a trouvé d'après la méthode par

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVIII, 1872.

le fer, décrite précédemment, une teneur de 62,6 p. 100 (moyenne de deux expériences) et dans le nitromètre 62,3 p. 100 MnO^2 .

Mélange de minerais de fer et de manganèse.

1 C. C. d'hyposulfite de sodium décime = 0,010614 gr. MnO , ou 0,00822 gr. Mn.

Pour favoriser la formation des scories dans les hauts fourneaux, on emploie souvent des minerais de manganèse qui ne peuvent pas servir à la préparation du chlore. Ici leur richesse en oxygène n'a pas d'importance, c'est la proportion de manganèse métallique qu'il faut connaître, et, comme le peroxyde de fer a aussi sa valeur, il faut en même temps le doser. Pour faire les deux essais en une seule opération, on procède de la façon suivante :

On réduit le minerai en poudre fine, on le dessèche et l'on en prend 0,5 gr. environ. On chauffe au rouge cerise clair dans un creuset en platine pour transformer tous les oxydes de manganèse en Mn^2O^4 . On chauffe la poudre dans l'un des appareils représentés par les figures 172 et 173, avec de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on reçoit le chlore dans une dissolution étendue d'iodure de potassium. Lorsqu'il ne se dégage plus de chlore, ce que l'on reconnaît à la couleur du gaz dans l'appareil, on retire rapidement le tube abducteur et le ballon, et l'on dose l'iode avec l'hyposulfite de sodium décime.

Le liquide du ballon où a eu lieu la décomposition renferme le fer à l'état de perchlorure, que l'on dose soit avec l'iodure de potassium, soit avec le protochlorure d'étain et la solution d'iode.

L'oxyde salin Mn^2O^4 pour 3 équiv. de protoxyde MnO ne cède que 1 équiv. d'oxygène, par conséquent ne met en liberté que 1 équiv. de chlore ou d'iode. Comme la solution d'hyposulfite est faite pour 1 équiv. d'oxygène, chaque C. C. correspond à $\frac{1}{10000}$ de 3 équiv. de protoxyde de manganèse ou de manganèse métallique. $3 \text{ MnO} = 106,14$, donc 1 C. C. NaO , S^2O^2 décime = 0,010614 gr. MnO ou 0,00822 gr. Mn.

Pour le peroxyde de fer, chaque C. C. d'hyposulfite = 0,005588 gr. de fer métallique.

L'oxyde salin de manganèse fortement calciné ne se dissout que lentement dans l'acide chlorhydrique et l'on doit par suite prolonger longtemps le chauffage avec cet acide. C'est pourquoi, s'il y a lieu de procéder comme il vient d'être dit, il serait peut-être préférable de doser le manganèse d'après *Volhard* dans un échantillon particulier et de titrer le fer dans la solution chlorhydrique avec le protochlorure d'étain ou d'après un autre procédé.

Pour titrer le manganèse, il faut d'abord précipiter le fer au moyen

d'oxyde de zinc (obtenu par calcination de blanc de zinc du commerce). On dissout l'échantillon dans l'acide chlorhydrique concentré, et on élimine l'acide en excès par évaporation à siccité presque complète. On redissout le résidu dans de l'acide sulfurique étendu et de l'eau et on fait tomber la solution, avec la silice, dans un ballon de 1/2 litre. On neutralise la majeure partie de l'acide libre avec de la soude caustique ou carbonatée et on ajoute de l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau, jusqu'à ce que la solution de fer foncée se prenne subitement en masse et que le liquide surnageant le précipité offre une apparence laiteuse. Après avoir rempli le ballon jusqu'au trait, on laisse le précipité de fer se déposer, ce qui se fait rapidement, on filtre sur un filtre sec et l'on emploie une partie mesurée du liquide filtré pour le titrage avec le caméléon. On procède dans ce but d'après la page 205.

Météorites.

Les météorites sont formés de deux sortes d'éléments : des silicates et du fer métallique renfermant du nickel. En général, ces substances sont mélangées, rarement elles sont tout à fait séparées. Il y a des pierres météoriques qui ne contiennent pas de fer métallique et réciproquement des masses de fer métallique sans silicates. La proportion des deux est fort inégale. Souvent il y a de petites masses de fer répandues dans tout le météorite et elles forment par le poli de petites taches métalliques brillantes au milieu de la masse siliceuse terne; de même on voit parfois des nids d'olivine dans la masse ferrugineuse. La détermination de la proportion entre le fer et les silicates n'offre aucun intérêt, parce que souvent dans le même morceau la distribution est fort inégale. La séparation ne peut être faite que mécaniquement avec un aimant, quand il y a peu de fer. Comme on a déjà trouvé tous les rapports, depuis 1 jusqu'à 100 p. 100 de fer, cette recherche n'offrira rien de nouveau.

Les silicates sont en général difficiles à reconnaître; ils sont intimement mélangés, et une analyse en bloc n'a pas la moindre importance. La question de l'analyse d'un météorite est donc le plus souvent purement qualitative.

Recherche des silicates.

On commence par chercher s'il n'y aurait pas de matière organique, comme on en a déjà trouvé dans plusieurs météorites. On épuise la pierre réduite en poudre avec de l'éther, de l'alcool absolu ou de la benzine, en opérant à chaud. On filtre, on distille, et on laisse évaporer le résidu sur un verre de montre. S'il reste une matière organique, on tâche d'en reconnaître la nature, autant que le permet la petite quantité qu'on a pu obtenir. On en détermine, au moins approximativement, le point de fusion, la

solubilité dans l'alcool, l'action de l'eau, celle de la chaleur dans un tube en verre bien sec; on examine si elle brûle avec flamme sur une lame de platine, si la flamme est brillante; s'il y a de l'odeur, s'il reste du charbon, etc.

On examine ensuite si les silicates contiennent de l'eau. On pulvérise un petit morceau, on le dessèche à l'air à côté de chlorure de calcium, puis on chauffe au rouge dans un appareil convenable. Il faut que l'eau soit visible dans un tube en U, suivi d'un tube à chlorure de calcium pour empêcher une perte, et l'accroissement de poids des deux tubes donne la quantité d'eau. La simple perte de poids de la substance calcinée au rouge dans un creuset de platine ne donne pas de résultats assez certains. Les météorites renferment jusqu'à 1,5 p. 100 d'eau, comme les gneiss et les granites de notre globe.

En troisième lieu, on recherche si les silicates renferment de l'acide carbonique. Ce fait n'est pas encore parfaitement établi. Comme, en tout cas, il y en aurait fort peu, il faut employer de très petits appareils. On fait passer le gaz dans un volume mesuré d'eau de baryte titrée avec l'acide oxalique décime, et, suivant la méthode de *Peltenkofer*, on mesure avec l'acide oxalique décime et le papier de curcuma la baryte non carbonatée qui reste; on en déduit le poids de l'acide carbonique. S'il y avait du fer ou du sulfure de fer, le gaz renfermerait de l'hydrogène ou de l'acide sulfhydrique ou tous les deux ensemble, et nous indiquerons plus loin leur dosage.

S'il n'y a pas de fer métallique, on peut se servir de la masse désagrégée par l'acide chlorhydrique pour l'analyse ultérieure. On évapore le tout à siccité dans une capsule en porcelaine, pour rendre la silice insoluble, on reprend par l'acide chlorhydrique et l'on dose le peroxyde de fer, l'alumine, la chaux, la magnésie et les alcalis.

S'il y a du fer métallique mélangé, l'analyse n'a plus de sens, parce qu'une partie du fer appartient aux silicates (olivine), l'autre partie au fer météorique proprement dit. On peut s'occuper de la silice amorphe et du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, en enlevant la silice avec de la soude caustique étendue, puis on la précipite, on la sèche, on la calcine et on la pèse.

Le résidu du traitement par la soude renferme maintenant des silicates, que l'on pourra analyser en bloc comme un mélange d'augite et de feldspath. Mais avant il est important de chercher comment se comporte la densité de ce résidu avant et après une longue calcination au rouge.

On dessèche bien à une température assez élevée, on prend la densité par la méthode du flacon; puis on chauffe fortement ces silicates au rouge dans un creuset de platine en se servant du chalumeau à gaz; ou bien on emploie un creuset de Hesse en posant la matière sur un lit d'amianté et

on détermine ensuite la densité. Si une forte calcination au rouge a pour effet de diminuer la densité, on peut en conclure avec certitude que ces silicates ont été formés par la voie humide. Après cette opération, les silicates se dissolvent bien plus facilement dans l'acide fluorhydrique et peuvent être analysés par ce moyen. Mais cette analyse n'a pas grand intérêt scientifique.

Analyse des masses de fer météorique.

S'il n'y a pas de silicates, la pierre se compose de fer avec quelques centièmes de nickel (jusqu'à 10 p. 100), et un composé insoluble dans

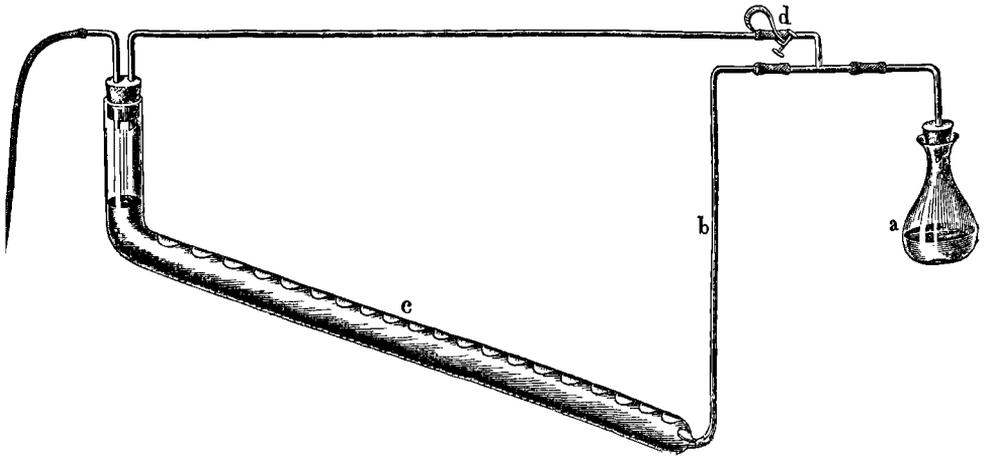


Fig. 175. — Appareil pour l'analyse du fer météorique.

les acides faibles, la schreibersite, formé de fer, de nickel et de phosphore. La proportion de ces trois substances n'est pas intéressante à connaître, elle est trop variable. Mais au point de vue géologique il est important de savoir si le fer nickelifère renferme du carbone combiné, et, comme on peut réunir la solution de cette question à l'analyse de la masse ferrique, il faut diriger l'opération de façon à faire du même coup les deux analyses. Le fer météorique est souvent imprégné de monosulfure de fer, et l'on peut avoir, dans la masse du fer, du monosulfure de fer et des silicates. Il faut donc faire entrer dans la même opération le dosage de ces substances ; c'est pour y arriver que j'ai imaginé l'appareil suivant (fig. 175).

On pèse 6 à 8 grammes de fer météorique, que l'on met dans le petit ballon *a*, relié à un appareil à absorption. Celui-ci consiste en un tube *c* disposé comme le montre la figure, de 350 millimètres de long et 20 millimètres de diamètre extérieur ; il renferme une dissolution ammoniacale d'azotate d'argent. Le tube de caoutchouc de gauche est relié au gazomètre de la figure 176, après qu'on en a rempli complètement d'eau le flacon de droite et qu'on a placé celui de gauche à une telle hauteur que

les niveaux dans les deux soient sur le même plan, ce qui se fait facilement quand les robinets sont ouverts. Tout étant disposé, on verse de l'acide chlorhydrique dans le ballon *a*, que l'on réunit à l'appareil à absorption, en évitant soigneusement les fuites. En chauffant, on détermine la dissolution et le dégagement des gaz. Ceux-ci, après avoir tra-

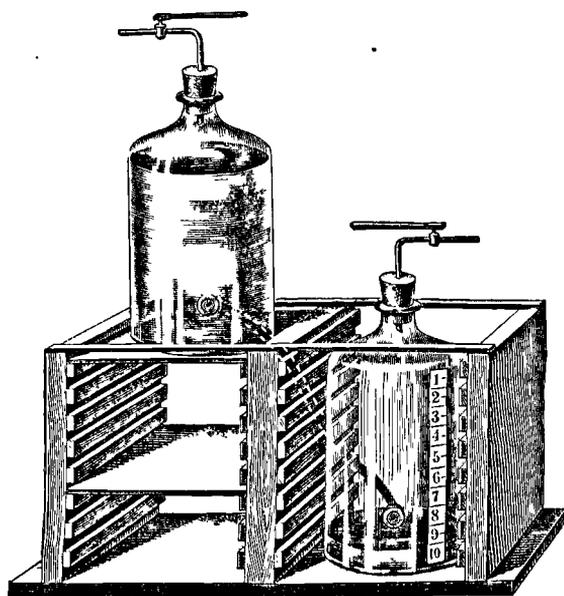


Fig. 176. — Gazomètre.

versé le tube *b*, passent par bulles à travers la solution d'argent contenue dans *c* et se rendent dans le gazomètre. Tout l'acide sulfurique est ainsi transformé en sulfure d'argent, et il ne passe que l'hydrogène et les autres gaz non absorbables ou décomposables par la solution d'argent, mélangés naturellement avec l'air qui remplissait l'appareil. Lorsque le dégagement gazeux commence, on peut diminuer la pression dans l'appareil en modifiant la hauteur relative des flacons du gazomètre : on abaisse celui de gauche et on élève celui de droite. Lorsque le dégagement a cessé, ce que l'on reconnaît facilement au gazomètre et au tube à absorption, on ouvre la pince *d*, on enlève la lampe et on laisse refroidir. Le ballon se remplit du mélange gazeux du gazomètre, et la solution du tube *c* ne peut pas remonter jusque dans le ballon. Après le refroidissement, on remet le liquide au même niveau dans les deux flacons du gazomètre et l'on mesure le volume du gaz dans l'un des flacons, à l'aide de l'échelle graduée dont il est muni. Le robinet du second flacon est toujours ouvert, ou bien on peut supprimer le bouchon. On a donc ainsi le volume en C. C. de l'hydrogène dégagé, et on en peut approximativement conclure la proportion de fer ; à cause du nickel qui est aussi dissous, cela n'est pas absolument exact, mais seulement approximatif, les poids atomiques des deux métaux n'étant pas très différents.

Il faut maintenant essayer si le gaz non retenu par la solution d'argent renferme un carbure d'hydrogène. On sépare le gazomètre, on y adapte un tube en verre étiré, terminé par un bout de tube en platine, comme les chalumeaux, et qui passe à travers un bouchon pouvant fermer un flacon à large goulot. On remplit ce flacon avec de l'air bien pur d'acide carbo-

nique, que l'on y insuffle avec un soufflet en le faisant auparavant passer dans un tube rempli de chaux sodée; on verse de l'eau de baryte dans le ballon, on secoue, on rejette cette eau de baryte et on en verse une nouvelle quantité, qui doit rester parfaitement limpide; on laisse sortir le gaz du gazomètre, on l'allume, et en plongeant la flamme dans le flacon on ferme celui-ci avec le bouchon. Par suite de la chaleur dégagée, il y a bien accroissement de pression, mais il est compensé par la disparition de l'oxygène, de sorte qu'on laisse brûler la flamme jusqu'à ce qu'elle s'éteigne naturellement. On ferme le gazomètre et on laisse refroidir. Avec douze masses météoriques qui furent ainsi essayées (Toluca, Misteka, Zacatecas, Durango [Mexique], Atacama [Amérique du Sud], Bohumiliz [Bohême], Arva [Hongrie], Agram [Croatie], Braunau [Bohême], Cap de Bonne-Espérance, Bahia [Brésil], Schwetz [Prusse]), on ne trouva pas trace de carbone dans le gaz; l'eau de baryte resta parfaitement limpide, le gaz au sortir du réservoir était tout à fait inodore. Comme le météorite de Toluca renferme du graphite, ainsi que l'a montré *Krantz*, il en résulte qu'il n'a pu se former par voie de fusion, mais par la voie humide. De même, la pierre de Pultusk est formée de fer et de nickel sans soufre, mais avec du monosulfure de fer, et l'on peut les séparer avec un aimant. Mais la recherche du carbone combiné est bien plus intéressante qu'une analyse quantitative. Du reste on pourrait faire celle-ci avec le contenu du ballon *a*.

On étend d'eau, on filtre et on sépare ainsi la schreibersite en petits cristaux et quelques résidus de silicates. Dans le liquide filtré on a le fer et le nickel; on en fait 300 C. C., dont on prend une partie pour faire les dosages. On peroxyde le fer, on le précipite avec l'acétate de sodium, et dans le liquide filtré on précipite le nickel à l'état de sesquioxyde avec l'hypochlorite de sodium et on le dose.

Chaux carbonatée magnésifère. — Ankérite.

Séparation du manganèse et du fer d'avec les alcalis et les terres.

On rencontre bien souvent des mélanges en proportions variables des composés isomorphes de l'acide carbonique avec la chaux, la magnésie, le protoxyde de fer et celui de manganèse. Leur analyse se fait de la façon suivante.

On dose l'acide carbonique en poids avec un des appareils décrits à la page 544. L'acide carbonique ne se dégage complètement qu'à chaud; aussi peut-il facilement passer avec lui un peu d'acide chlorhydrique, mais on évite cet inconvénient en prenant l'acide un peu étendu et en chauffant modérément. S'il n'y a que de la chaux et de la magnésie, on en

effectue le dosage par précipitation avec l'oxalate d'ammonium et le phosphate de sodium et d'ammonium. Mais s'il y a du fer et du manganèse, on dose d'abord l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique comme précédemment et on prend pour l'analyse un nouvel essai, que l'on dissout dans l'acide azotique, on évapore à siccité et l'on chauffe fortement. On fait bouillir le résidu avec de l'azotate ou du chlorure d'ammonium; la chaux et la magnésie rentrent alors en solution, tandis que le fer et le manganèse restent non dissous. Dans le liquide filtré on sépare la chaux et la magnésie de la façon connue. S'il y avait des alcalis, ce qui arrive rarement avec les minéraux en question, on précipiterait la chaux avec l'oxalate d'ammonium, on évaporerait le liquide filtré, et, suivant *Schaffgotsch*, on précipiterait la magnésie avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. En évaporant et calcinant le liquide séparé par filtration du carbonate ammoniaco-magnésien, on aurait les alcalis sous forme de chlorures, dont on déterminerait le poids.

Pour la séparation du magnésium d'avec les alcalis, on peut aussi suivre la méthode indiquée par *A. Classen*¹. Lorsqu'on a précipité le calcium par l'oxalate d'ammonium, on concentre le liquide filtré à 25 ou 30 C. C., on ajoute 10 à 20 C. C. d'une solution d'oxalate d'ammonium saturée à froid, on chauffe à l'ébullition et l'on précipite la solution bouillante, en agitant, par l'acide acétique cristallisable, dont on ajoute peu à peu un volume égal à celui du liquide à précipiter. Après un repos de six heures dans un lieu chaud, on filtre pour séparer le précipité d'oxalate de magnésium, on lave avec un mélange d'eau, d'alcool et d'acide acétique à volumes égaux, et, en le chauffant avec précaution dans un creuset de platine, on transforme l'oxalate de magnésium en magnésie, dont on détermine le poids. Pour doser les alcalis dans le liquide filtré, on évapore au bain-marie à siccité, on élimine les sels ammoniacaux en chauffant le résidu avec précaution, on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et on évapore le liquide filtré dans une capsule en platine pesée. Le résidu desséché à 120° des chlorures alcalins est pesé après refroidissement.

Le précipité de manganèse et de fer resté insoluble après l'ébullition avec l'azotate d'ammonium est lavé, calciné et pesé. Il contient de l'oxyde salin de manganèse (Mn^3O^4)² et du sesquioxyde de fer. On le distille avec de l'acide chlorhydrique et on reçoit le chlore dans l'iodure de potassium, pour doser l'iode avec l'hyposulfite décime. Au résidu on ajoute de l'iodure de potassium, on laisse digérer dans un flacon bouché et on laisse refroidir. On dose de même l'iode éliminé et on le calcule en carbonate de protoxyde de fer; ou bien on dissout à l'ébullition dans l'acide chlorhy-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 373.

² *Ann. d. Chem. et Pharm.*, LXXXVII, 263.

drique, on précipite le peroxyde de fer par l'acétate de sodium et dans le liquide filtré le manganèse par l'eau de brome. S'il y avait en même temps de l'alumine, on la déduirait de la différence entre le poids du précipité primitif et le poids de Mn^2O^4 et Fe^2O^3 trouvés. Ou bien on l'enlève avec la potasse caustique, et dans la liqueur filtrée on la précipite à l'ébullition avec du chlorure d'ammonium.

Comme l'oxyde Mn^2O^4 contient 3 équiv. de manganèse et seulement 1 équiv. d'oxygène libre, il suit que $Mn^2O^4 = 114,12$ correspond à 3 atomes de carbonate de protoxyde ($= 57,325$) : on a $3 \times 57,325 = 171,975$. Donc 1 C. C. d'hyposulfite décime $= 0,011412$ gr. Mn^2O^4 , et $0,0172$ gr. $MnCO^3$. De même pour le fer 1 C. C. hyposulfite décime $= 0,00798$ gr. $Fe^2O^3 = 0,01157$ gr. $FeCO^3$.

Fer magnétique dans les basaltes et roches analogues.

La plupart des analyses de basaltes sont faites en bloc, c'est-à-dire qu'on indique chacun des éléments, sans avoir égard aux espèces minérales qu'ils constituent dans la roche. Mais depuis qu'il a été démontré que, suivant toute probabilité, le clivage naturel de la roche en colonnes prismatiques est dû à une contraction de la masse, produite par le changement du fer spathique en oxyde magnétique, le dosage de ce dernier peut avoir une certaine importance. Si 3 équivalents de carbonate de protoxyde de fer se changent en 1 équivalent d'oxyde magnétique, 173,595 parties de carbonate ne donnent que 115,74 parties d'oxyde magnétique, d'après l'équation :



Un atome d'oxygène est absorbé et 3 équivalents d'acide carbonique sont éliminés. Nous aurons les volumes en divisant les poids par les densités. Le volume des 173,595 parties de fer spathique dont la densité est 3,8 sera $\frac{173,595}{3,8} = 45,66$; celui des 115,74 parties correspondantes de fer magnétique de densité 5,09 est $\frac{115,74}{5,09} = 22,74$. Il y aura donc par la transformation une contraction de 45,66 volumes à 22,74, c'est-à-dire plus de la moitié. Cette contraction répartie dans toute la masse produira, si elle est plus forte que la cohésion, la séparation en colonnes isolées. C'est à cause de cela qu'il importe de doser le fer magnétique; remarquons en outre que, comme oxyde libre au milieu de silicates acides, il exclut la possibilité de toute fusion originelle, de même que par la fusion du basalte l'oxyde de fer magnétique disparaît. Dans le basalte naturel on peut enlever le fer magnétique avec des acides faibles; la roche se décolore par cette opération, elle devient poreuse et prend une apparence trachytique.

Le dosage de l'oxyde magnétique dans les basaltes et les autres méla-phyres ne peut reposer que sur le peroxyde de fer qu'il fournira, car la plupart des basaltes renferment du carbonate de protoxyde de fer, de l'olivine, dont le protoxyde s'ajoutera à celui de l'oxyde magnétique, et par conséquent le dosage de ce protoxyde ne conduira à rien. Tant qu'il y aura dans le basalte du carbonate de protoxyde de fer, on n'y pourra pas rencontrer d'autres composés oxydés ferriques; mais, quand la transformation sera complète, tout le fer passera peu à peu à l'état d'hydrate de peroxyde, et on ne pourra plus doser l'oxyde magnétique. Dans ce cas, la proportion de protoxyde de fer est toujours faible et insuffisante pour former de l'oxyde magnétique avec le peroxyde trouvé, tandis que dans les basaltes il y a toujours plus de protoxyde de fer que ce qui devrait correspondre au peroxyde trouvé pour constituer le fer magnétique.

Il y a deux méthodes pour doser le peroxyde de fer dans l'oxyde magnétique : 1) on peut le décomposer dans un flacon fermé avec l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium et doser l'iode mis en liberté avec l'hyposulfite décime; 2) le procédé par le protochlorure d'étain. Les deux moyens donnent des résultats exacts et concordants.

Voici une analyse d'oxyde magnétique. Un beau cristal octaédrique fut réduit en poudre fine dans un mortier en agate; 0,200 gr. furent mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium dans un flacon en verre, dont l'air avait été expulsé par un courant rapide d'acide carbonique. Le lendemain tout l'oxyde magnétique était dissous et de l'iode était libre. On étendit de beaucoup d'eau et on titra avec l'hyposulfite de sodium décime et la solution d'amidon. Il fallut 17,3 C. C. d'hyposulfite. Si l'on admet le poids équivalent de Fe^3O^4 égal à 116 en nombre rond, 1 C. C. de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ décime correspond à 0,0116 gr. de fer magnétique. Les 17,3 C. C. donnent par conséquent $17,3 \times 0,0116 = 0,20068$ gr. de fer magnétique au lieu de 0,200 gr. On recommença avec 0,400 gr. et cette fois on employa 34,4 C. C. d'hyposulfite, qui font $34,4 \times 0,0116 = 0,39904$ gr. d'oxyde magnétique, au lieu de 0,400 gr. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter qu'une seule liqueur normale et dont le titre se conserve assez bien.

La méthode de *Frésenius* par le protochlorure d'étain exige deux dissolutions : une de protochlorure de force quelconque et l'autre d'iode d'un titre connu. On peut préparer directement cette dernière, et mieux même, à cause de la sensibilité de la réaction de l'iodure d'amidon, on emploiera des solutions normales décimes ou étendues à peu près autant que celles-ci, et dans le cas où le titre en serait inconnu ou douteux on l'établira de la façon suivante :

On pèse un cristal d'hyposulfite de sodium chimiquement pur, on le dissout dans l'eau, on ajoute de l'amidon, puis la liqueur d'iode à essayer

jusqu'à coloration bleue persistante. Comme 24,764 gr. d'hyposulfite de sodium donnent 1000 C. C. de solution décime, on calcule le poids du cristal d'après la proportion suivante :

$$24,764 : 1000 = \text{cristal} : x.$$

Les centimètres cubes réellement employés doivent maintenant être multipliés par un nombre, de façon à donner exactement cet x . On obtient donc ce facteur en divisant x ou les centimètres cubes qui doivent être employés par ceux qui l'ont été en réalité. On note ce nombre sur la solution d'iode elle-même et on multiplie avec lui toutes les quantités employées, afin de les transformer en solution décime d'iode, quantités à l'aide desquelles on peut alors calculer d'après les tables les substances cherchées.

On établit le titre de la solution d'étain d'après celui de la solution d'iode. On prend avec une pipette 1 C. C. de protochlorure d'étain, et on ajoute un peu d'amidon et de l'iode jusqu'à coloration bleue. En prenant toujours dans les analyses le chlorure d'étain avec la pipette qui a servi à fixer le titre, on n'aura pas à s'occuper de son exactitude.

Pour faire l'essai de cette méthode, on prit 0,200 gr. du même oxyde magnétique octaédrique que plus haut; on ajouta 2 C. C. de protochlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique dans un petit ballon fermé avec une soupape en caoutchouc. On chauffa à une douce ébullition, jusqu'à dissolution complète. On plongea alors le ballon dans l'eau froide pour le faire refroidir, on ouvrit et on titra au bleu avec la liqueur d'iode.

Voici les résultats : le coefficient de la liqueur d'iode était 0,403, elle était par conséquent plus faible que la solution décime, et 1 C. C. de protochlorure d'étain = 25 C. C. d'iode; dans l'analyse, on avait employé, pour 2 C. C. de chlorure d'étain, 7 C. C. de solution d'iode.

2 C. C. de chlorure d'étain = 50 C. C. d'iode; $50 - 7 = 43$ C. C., qui représentent l'oxydation du sel d'étain. Or 43 C. C. en font réellement $43 \times 0,403 = 17,329$ de liqueur décime d'iode, qui multipliés par 0,0116 donnent 0,2010164 gr. d'oxyde magnétique, au lieu de 0,200.

0,5 gr. de fer magnétique décomposés avec 5 C. C. de solution d'étain ont exigé encore 18 C. C. de solution d'iode, par conséquent $125 - 18 = 107$ C. C. de solution d'iode auraient été décolorés par la solution d'étain; ces 107 C. C. multipliés par 0,403 donnent 43,1 C. C. de solution d'iode décime, qui multipliés à leur tour par 0,0116 donnent 0,49996 gr. de fer magnétique, au lieu de 0,5 gr.

0,5 gr. du même oxyde furent désagrégés avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, et, en mesurant le protoxyde de fer avec le caméléon, on en trouva 0,1563 gr., soit 31,26 p. 100. La formule Fe^3O^4 correspond à 31,03 p. 100.

Quand on opère avec les basaltes, il faut faire attention que la matière réduite en poudre ne se prenne pas en gelée avec l'acide chlorhydrique, ce qui arrive très facilement s'il y a des quantités un peu notables d'olivine, de néphéline et d'autres silicates décomposables par l'acide chlorhydrique. Pour l'empêcher, on met au fond du petit ballon muni d'une soupape en caoutchouc une couche de grenats que l'on a préalablement fait bouillir avec la dissolution de protochlorure d'étain. En prenant 2 gr. de basalte en poudre, 2 C. C. de solution de protochlorure d'étain, et une quantité notable d'acide chlorhydrique, on verra qu'on a mis assez de sel d'étain, si pendant l'ébullition il ne se forme plus de coloration jaune. On chasse l'air par l'ébullition, on secoue plusieurs fois pour diviser les grumeaux gélatineux, on laisse refroidir et on achève comme plus haut.

Les résultats ne sont pas aussi concordants avec le basalte qu'avec le fer magnétique pur, parce que, par une ébullition prolongée, les quantités même faibles d'augite et de hornblende peuvent céder un peu de peroxyde de fer. Il sera donc bon dans une série d'analyses d'opérer avec la même quantité d'acide chlorhydrique et de faire bouillir pendant le même temps.

On traita deux fois successivement 2 gr. de basalte du Siebengebirge par 2 C. C. de protochlorure d'étain, et on trouva :

1. 8,43 pour cent d'oxyde magnétique.
2. 8,204 —

Le basalte de Kammerbühl donna :

1. 6,09 pour cent d'oxyde magnétique.
2. 6,67 —

Admettant la seconde détermination comme la plus exacte, les 6,67 p. c. de Fe^3O^4 représentent 2,1032 p. 100 du protoxyde de fer de tout le basalte. Un dosage direct du protoxyde de fer avec le caméléon donna 4,781 p. c. de FeO . Retranchons-en 2,103, la différence 2,678 p. c. représente le FeO qui entre dans le carbonate de protoxyde de fer et l'olivine. Cet excès de protoxyde par rapport au peroxyde est un indice que le peroxyde est à l'état d'oxyde magnétique. Si dans ces basaltes le protoxyde de fer trouvé directement ne suffisait pas pour former de l'oxyde magnétique avec le peroxyde fourni par le protochlorure d'étain, il n'y aurait pas lieu à le calculer en oxyde Fe^3O^4 .

On trouve assez fréquemment dans les basaltes de la pyrite martiale et de la pyrite magnétique. Celle-ci se décompose par l'acide chlorhydrique en acide sulfhydrique, qui avec le perchlorure de fer forme du protochlorure et un dépôt de soufre. Dans ce cas, le dosage de l'oxyde magnétique

serait entaché d'erreur, et nous ne possédons pas de moyen de déterminer la proportion de ces composés, car nous avons souvent dans les basaltes six espèces minérales différentes que l'acide chlorhydrique dissout, savoir : le carbonate de protoxyde de fer, celui de calcium, la pyrite magnétique, l'olivine, la néphéline et aussi un peu de labradorite; il y en a peu au contraire qui, avant calcination, ne sont pas attaquées par l'acide chlorhydrique, telles que l'oligoclase, l'augite ou la hornblende. L'analyse en bloc des basaltes n'offre pas d'intérêt scientifique, puisque le fer peut être fourni par trois ou quatre minéraux, la chaux peut provenir de deux (le carbonate et la labradorite), la silice et l'alumine de deux ou de trois. Il serait bien plus utile pour la géologie de trouver un moyen de doser, ne serait-ce qu'approximativement, quelques-unes des six ou sept espèces minérales qui composent le basalte.

Phosphate de peroxyde de fer, fer limoneux.

Pour doser l'acide phosphorique, on l'enlève avec un carbonate alcalin et on précipite avec la solution de chlorure de magnésium. Voici comment on opère.

On prépare un fondant avec parties égales de chlorure de potassium, chlorure de sodium, carbonate de potassium et carbonate de sodium; il fond très facilement. Avec une lampe à alcool on en fait fondre 8 à 10 grammes dans un creuset en platine et l'on y ajoute la limonite préalablement desséchée et réduite en poudre; on remue avec un fil de platine. On maintient en fusion pendant dix minutes, et on laisse refroidir. On dissout la masse saline dans l'eau, on jette sur un filtre et on lave. Le liquide filtré limpide est additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, on sursature avec l'ammoniaque et on précipite avec la solution de chlorure de magnésium. Il se forme un précipité blanc de pyrophosphate ammoniaco-magnésien, que l'on transforme par calcination en phosphate de magnésium, et on pèse ce dernier.

Si l'on avait dissous de la silice, on évaporerait à siccité avec le sel ammoniac, on reprendrait par l'eau et on précipiterait l'acide phosphorique comme plus haut.

Quant au fer, on peut le doser en dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique, puis traitant par l'iodure de potassium, ou le protochlorure d'étain, ou avec le caméléon après réduction préalable en protochlorure, ou avec la solution de bichromate de potassium.

Le procédé qui vient d'être indiqué pour doser l'acide phosphorique est le plus convenable. L'acide azotique ne dissout pas tout le phosphate d'une façon bien certaine, et avec l'acide chlorhydrique on introduit trop de fer dans la liqueur.

5 gr. de limonite (minerai des prairies) perdirent 0,570 gr. = 11,4 p. 100 par calcination; fondus avec le mélange indiqué plus haut, ils donnèrent un résidu insoluble pesant 4,366 gr., et le liquide filtré, avec la solution de chlorure de magnésium, produisit un précipité qui laissa 0,116 gr. de pyrophosphate de magnésium = 0,07424 gr. d'acide phosphorique. En résumé :

| | |
|--|---------|
| Peroxyde de fer (et oxyde de manganèse)..... | 87,320 |
| Acide phosphorique..... | 1,485 |
| Eau | 11,400 |
| | <hr/> |
| | 100,205 |

On a déjà décrit précédemment la marche à suivre pour le dosage de l'acide phosphorique à l'aide de la solution de molybdène.

**Acide sulfurique, acide phosphorique et cuivre
dans les minerais de fer.**

Le minerai finement pulvérisé est fondu avec le mélange indiqué précédemment (carbonate de potassium et de sodium, chlorure de potassium, chlorure de sodium) et auquel on ajoute 1/4 de salpêtre; on opère dans un creuset en platine avec la lampe à alcool pour éviter le soufre que peut contenir le gaz de l'éclairage. On maintient pendant un quart d'heure en fusion, on reprend par l'eau, on évapore à siccité avec addition d'acide chlorhydrique pour éliminer la silice, on reprend par l'eau et l'on filtre. Comme les éléments qu'on cherche sont en faible proportion, il ne faut pas opérer sur trop peu de minerai. On en prendra de 5 à 10 grammes, et l'on fera 500 C. C. de liqueur avec 10 grammes; 100 C. C. représentent alors 2 gr. de minerai.

On prend 250 C. C. (= 5 gr. de minerai), on les sursature avec l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum. Dans le liquide séparé par filtration d'avec le sulfate de baryum, on précipite le cuivre à chaud avec l'acide sulfhydrique.

Les 250 C. C. qui restent sont précipités avec l'ammoniaque et la solution de chlorure de magnésium pour avoir l'acide phosphorique sous forme de pyrophosphate de magnésium, que l'on pèse.

Sulfate de fer et sulfate de cuivre.

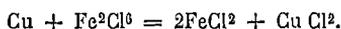
(Vitriol vert et vitriol bleu.)

On peut doser directement le protoxyde de fer avec le caméléon, et dans le même liquide, ou mieux dans un autre poids de la matière à essayer égal au premier, on précipite le cuivre avec du cadmium et de l'acide chlorhydrique et on le pèse.

On pourrait aussi dissoudre le cuivre réduit dans le perchlorure de fer additionné d'acide chlorhydrique et doser le protochlorure de fer formé avec le caméléon. Voici ici le cas où, deux corps étant dosés avec la même liqueur titrée, on peut faire l'analyse sans balance, sans poids (page 56) et avec une liqueur d'un titre inconnu.

Lorsque deux corps à poids équivalents inégaux agissent de la même manière sur un même liquide titré, celui qui a le poids équivalent le plus grand emploiera pour des quantités égales de substance la plus petite quantité du liquide, et cela suivant le rapport des poids équivalents. Il faut donc, comme il a été déjà expliqué; multiplier la quantité employée de liqueur titrée par le poids équivalent. Mais dans le cas actuel les deux corps agissent différemment sur le caméléon.

Le protoxyde de fer se peroxyde avec 1 équiv. d'oxygène pour 2 équiv. de protoxyde. D'autre part 1 équiv. de cuivre transforme 2 équiv. de perchlorure de fer en 2 équiv. de protochlorure :



Il faut donc pour le cuivre deux fois plus de caméléon que pour la quantité équivalente de protoxyde de fer; par conséquent dans ce cas particulier le caméléon pour le cuivre doit être multiplié par le demi-poids équivalent du sulfate de cuivre.

Voici une analyse faite par ce procédé :

Sur une balance on prit deux poids égaux, l'un de sulfate de cuivre pur, l'autre de sulfate de protoxyde de fer, mais on ne s'inquiéta pas de la valeur réelle de ces poids; on savait seulement qu'ils étaient égaux.

Le sulfate de cuivre fut précipité avec l'acide sulfurique et le zinc, le cuivre métallique fut dissous dans du perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique, et, avec une solution de caméléon d'une force inconnue, on titra le sel de fer réduit; il fallut 78,8 C. C. de ce caméléon.

Pour le sel de protoxyde de fer, on employa 35,5 C. C. du même caméléon.

Multiplions les 35,5 C. C. de caméléon pour le sel de fer par 139, poids équivalent en nombre rond du sulfate de fer cristallisé, nous aurons 4934,5.

Prenons la moitié des 78,8 C. C. de caméléon pour le sel de cuivre, soit 39,4, et multiplions-les par 124,68, poids atomique du sulfate de cuivre cristallisé, nous obtenons 4912,39.

Les quantités relatives des deux sulfates seraient donc 4934,5 et 4912,39, c'est-à-dire des quantités égales, en tenant compte des légères erreurs d'expérience inévitables.

Sulfates de fer, de cuivre et de zinc.

(Vitriol vert, vitriol bleu, vitriol blanc.)

On peut précipiter le cuivre par le cadmium ou le zinc et le peser; doser le fer avec le caméléon et avoir le zinc par différence. Ce serait un peu plus long si l'on voulait s'assurer qu'outre le fer et le cuivre il n'y a que du zinc.

On pourrait aussi précipiter le cuivre avec des fils de fer et le peser (suivant *Kerl*); dans le liquide filtré, après avoir peroxydé le fer, on le précipiterait à l'ébullition avec de l'acétate de sodium, et dans le liquide nouveau filtré on doserait le zinc avec l'ammoniaque et le sulfure de sodium. On mesurerait le fer dans un nouvel essai avec le caméléon.

On peut aussi séparer les trois métaux avec l'acide sulfhydrique. Dans une dissolution des sulfates contenant de l'acide chlorhydrique en excès l'hydrogène sulfuré précipite le cuivre à l'état de sulfure. Dans le liquide filtré additionné d'acétate de sodium et d'acide acétique, l'acide sulfhydrique précipite aussi le zinc à l'état de sulfure. Enfin dans le liquide séparé du sulfure de zinc par filtration on chasse l'acide sulfhydrique et on dose le fer avec le caméléon. On traite les deux sulfures par le perchlorure de fer et l'acide chlorhydrique, et on dose encore avec le caméléon. On a ainsi trois volumes de permanganate. Comme le fer ne prend qu'un demi-équiv. d'oxygène, tandis que les deux sulfures rendent libres chacun 2 équiv. de protoxyde de fer, qui prennent 1 équiv. d'oxygène, on multipliera le caméléon correspondant au fer par le double du poids équiv. du sulfate de protoxyde de fer et les deux autres nombres par le poids équivalent simple de chaque sulfate correspondant.

Sulfates de cuivre et de zinc avec acide libre.

(Liquide des piles.)

On dose l'acide libre par le procédé de *Kieffer* avec la liqueur cupro-ammoniacale.

On sépare le cuivre et le zinc avec l'hydrogène sulfuré, on précipite aussi le zinc à l'état de sulfure, et les deux sulfures sont traités par le perchlorure de fer et l'acide chlorhydrique et dosés avec le caméléon. Pour trouver la proportion des métaux par rapport à l'acide libre, le caméléon doit avoir un titre déterminé; ou bien il faut dissoudre le sulfure de cuivre précipité dans l'acide azotique, sursaturer par l'ammoniaque et doser les deux métaux avec le sulfure de sodium; ou bien doser le cuivre directement avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium, et le zinc dans le liquide filtré avec le sulfure de sodium.

Sulfure de fer artificiel.

Le monosulfure de fer se transforme avec l'acide chlorhydrique en protochlorure avec dégagement d'hydrogène sulfuré; si le sulfure renferme du fer métallique, il se produit en même temps de l'hydrogène. S'il y a aussi du bisulfure de fer, il reste sous forme d'un résidu noir insoluble. Sur ces réactions repose le dosage volumétrique des deux éléments du sulfure de fer : on dissout le sulfure dans de l'acide chlorhydrique, on fait arriver le gaz dans un volume connu d'une solution titrée d'iode, et on mesure avec l'hyposulfite de sodium décime l'excès d'iode. On titre à froid le protochlorure de fer avec le caméléon, après l'avoir fortement étendu.

On pulvérise autant que possible le sulfure de fer (0,5 gr.) dans un mortier en acier, on le met dans un assez grand tube à essais, que l'on ferme avec un bon bouchon traversé par un tube abducteur étroit. On ajoute un excès d'acide chlorhydrique concentré, on ferme rapidement le tube et on plonge immédiatement le tube abducteur dans une dissolution mesurée d'iode additionnée d'un peu d'amidon. On peut se servir de l'appareil décrit à la page 115. Dans le récipient on met environ moitié de son volume d'eau distillée bouillie, 100 C. C. de solution décime d'iode et un peu de solution d'amidon. Quand le gaz se dégage, le soufre qui se dépose trouble la liqueur, mais elle doit toujours rester bleue. Si par hasard elle se décolore, on ajouterait 10 C. C. d'iode. A la fin, on achève le dégagement gazeux en faisant bouillir, ce qui chasse aussi tout l'acide sulfhydrique de l'appareil.

0,5 gr. de sulfure de fer furent traités de cette façon. La solution de protoxyde de fer étant étendue à 300 C. C., on en prit 100 qui exigèrent 40,8 C. C. de caméléon, donc pour le tout 122,4 C. C. de permanganate. Il fallait 33,8 C. C. de celui-ci pour peroxyder la solution de 0,1 gr. de fil de fer. Les 122,4 C. C. correspondent donc à $\frac{0,1}{33,8} \times 122,4 = 0,3621$ gr. = 72,42 p. 100 de fer métallique.

Dans le récipient on avait mis 90,63 C. C. de solution décime d'iode et après l'opération il fallut 9,6 C. C. d'hyposulfite décime; donc le soufre est mesuré par 81,03 C. C. d'iode décime. Cela donne $81,03 \times 0,0016 = 0,129648$ gr. = 25,93 p. 100 de soufre. Ainsi nous avons :

| | |
|--------------------------|--------|
| Fer..... | 72,42 |
| Soufre..... | 25,93 |
| | <hr/> |
| | 98,35 |
| Matières étrangères..... | 1,65 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Ce sulfure renferme donc beaucoup moins que 1 équiv. de soufre (36,39 p. 100), et par conséquent il y a du fer libre, ce qui est vérifié par la présence de l'hydrogène dans le gaz qu'il dégage.

Un autre sulfure du Harz contenait 27,16 p. 100 de soufre et 69,76 p. 100 de fer; il y avait donc encore excès de fer métallique.

Si le sulfure renferme plus de 1 équiv. de soufre, il y a du bisulfure qui reste non dissous. On dose la partie dissoute comme plus haut, en séparant le résidu avec un filtre à amiante dans un tube de verre. Ensuite on traite le tampon d'amiante et ce qu'il a retenu par l'eau régale; le soufre se dissout à l'état d'acide sulfurique que l'on précipite avec un sel de baryum, et on dose le fer avec le caméléon. Le soufre dégagé sous forme d'hydrogène sulfuré offre seul de l'intérêt.

Soufre.

Le dosage du soufre dans les sulfures métalliques se fait en le transformant en acide sulfurique. Pour produire l'oxydation, on emploie le chlorate de potassium mélangé avec du carbonate de potassium et de sodium. Avec le salpêtre on a toujours des résultats trop forts de 2 ou 3 p. 100, parce que la présence de l'azotate de potassium non décomposé entraîne toujours la précipitation d'un peu d'azotate de baryum avec le sulfate. Il se précipite alors une quantité de baryte plus grande que celle qui correspond à l'acide sulfurique.

On fait un mélange de 1,5 partie de carbonate de potassium pur, 1 partie de carbonate de sodium et 2 parties de chlorate de potassium. On mélange intimement dans un creuset de platine ces sels avec le sulfure réduit en poudre fine, et en couvrant le creuset on élève graduellement la température jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. Après refroidissement, on nettoie le creuset extérieurement, on le met dans une capsule en porcelaine avec de l'eau, on dissout en chauffant, on filtre et on lave. Le liquide renferme les sulfates alcalins mélangés avec des carbonates. On sursature faiblement avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'acide sulfurique avec un volume mesuré et en excès de solution normale de chlorure de baryum. Après avoir un peu chauffé, on précipite par le carbonate d'ammonium et l'on filtre. On dose le carbonate de baryum dans le précipité avec l'acide normal et on achève les calculs suivant la page 110.

Ce dosage réussit quand la désagrégation se fait bien, mais cela n'arrive pas toujours.

0,5 gr. de galène furent fondus avec 2 gr. du mélange alcalin et 1 gr. de chlorate de potassium; on ajouta encore un peu de chlorate pendant la fusion. L'oxyde de plomb séparé avait la couleur du minium.

Au liquide filtré on ajouta 10 C. C. de chlorure de baryum normal, puis on précipita avec le carbonate d'ammonium. Le carbonate de baryum satura 5,5 C. C. d'acide chlorhydrique normal dans une première expérience et dans une seconde 5,7 C. C.

Dans le premier cas, le soufre correspond à $10 - 5,5 = 4,5$ C. C. de chlorure de baryum normal, ce qui fait $0,016 \times 4,5 = 0,072$ gr. = 14,4 p. 100 de soufre.

Dans le second on a $10 - 5,7 = 4,3$ chlorure de baryum; $4,3 \times 0,610 = 0,0688$ gr. = 13,76 p. 100 de soufre.

Suivant la formule, il faudrait 13,41 p. 100 de soufre.

Soufre dans les pyrites et les blendes dosé alcalimétriquement à l'état d'acide sulfurique.

Le procédé indiqué par *Pelouze*¹ pour le dosage du soufre dans les pyrites employées dans la fabrication de l'acide sulfurique repose sur la saturation par un alcali de l'acide sulfurique formé. On fond le sulfure réduit en poudre fine avec du chlorate de potassium et un poids connu de carbonate de sodium anhydre, avec addition de chlorure de sodium pour empêcher une combustion trop vive. Le soufre se change en acide sulfurique qui sature une partie de la soude. Le chlorate de potassium se change en chlorure, qui ne modifie pas la neutralité. On mesure ensuite alcalimétriquement le reste du carbonate alcalin.

Pour opérer, on prend 1 gr. de minerai réduit en poudre très fine, on le mélange intimement dans un mortier avec 5 gr. exactement pesés de carbonate de sodium récemment calciné et environ 7 gr. de chlorate de potassium et 5 gr. de sel marin pur décrépité. On chauffe le tout au rouge sombre dans un creuset en platine pendant 8 à 10 minutes. Après refroidissement on fait bouillir avec de l'eau, on filtre dans un ballon jaugé de 500 C. C.; ou bien on verse tout dans le ballon et on laisse déposer. On prend 100 C. C. du liquide et on les titre alcalimétriquement avec l'acide chlorhydrique normal. Comme 1 équiv. de soufre donne 1 équiv. d'acide sulfurique, saturant 1 équiv. de soude, on voit que 1 C. C. d'acide normal correspondra à $\frac{1}{1000}$ d'équiv. de soufre ou à 0,01599 gr. En prenant 1,599 gr. du minerai, la différence entre les C. C. d'acide normal employés et ceux correspondant au poids de carbonate de sodium donnera la proportion p. 100 de soufre. Si la masse était du soufre pur, 1,599 gr. donneraient 3,993 gr. d'acide sulfurique anhydre (SO³), qui neutraliseraient 5,293 gr. de carbonate de sodium, c'est-à-dire la quantité qui dans notre système entre dans 100 C. C. de liqueur normale.

Pour éviter d'avoir souvent à calciner du carbonate de sodium, on peut en calciner une certaine quantité et en peser d'avance plusieurs échantillons de 5 grammes, que l'on conservera en les enveloppant dans du papier glacé noir et en plaçant ces petits paquets dans un flacon à l'émeri à large goulot, dont le bouchon sera graissé avec du suif.

¹ *Comptes rendus*, LIII, 685.

Pour que l'opération soit bonne, il faut que le résidu lavé, traité par l'acide chlorhydrique, ne laisse pas déposer de soufre; tout doit se dissoudre sauf le quartz. Avec les pyrites grillées l'addition du chlorure de sodium, est inutile. Il est indispensable de faire bouillir la masse fondue avec de l'eau. On peut modifier la proportion de sel marin d'après l'énergie de la réaction. Il faut que le chlorure de sodium soit exempt d'acide sulfurique. Pour cela, on précipite une solution de sel marin par de l'eau de baryte, on abandonne à l'air ou bien on fait passer un courant d'acide carbonique, on filtre et on laisse cristalliser. On sèche les cristaux, on les broie et on les chauffe fortement. Le dosage du soufre peut être exact à 1 ou 1 1/2 p. 100.

On a reproché au procédé de *Pelouze* de donner des résultats inexacts avec les minerais pauvres. S'il y a du peroxyde de fer, il se dégagera du chlore.

*Kolb*¹ recommande la méthode suivante : On prend 5 grammes de minerai en poudre fine, s'il y a plus de 10 p. 100 de soufre, ou 10 grammes avec les minerais pauvres; on mélange intimement avec 50 gr. d'oxyde de cuivre en poudre et 5 gr. de carbonate de sodium pur et anhydre. On chauffe le mélange, en remuant souvent, sur une flamme de gaz dans une capsule en platine (ou en fer, en cuivre), et on évite d'élever la température jusqu'au rouge; au bout d'un quart d'heure l'oxydation du soufre est complète. On reprend par l'eau chaude, et dans la liqueur on dose alcalimétriquement le carbonate alcalin restant.

D'après les expériences de *Lunge*², il vaut mieux employer pour la désagrégation des pyrites un mélange d'acide azotique (densité 1,42) avec 1/3 de volume d'acide chlorhydrique fumant. La décomposition effectuée, on évapore à siccité au bain-marie, on décompose complètement les azotates en évaporant à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique concentré, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, on étend avec de l'eau, et dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Minerais de fer.

Il ne s'agit ici que des minerais oxydés. Ce sont le peroxyde de fer (fer ologiste, hématite rouge, sanguine), l'hydrate de peroxyde de fer (fer hydroxydé, fer oxydé jaune, limonite), l'oxyde salin (fer magnétique), le carbonate de protoxyde de fer (fer spathique).

Lorsqu'il s'agit simplement de déterminer la teneur en fer, on procède avec 1 gr. de la poudre d'après une des méthodes indiquées précédem-

¹ *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, 1X, 407.

² *Chemische Industrie*, 1882, p. 77.

ment. Dans les deux premières méthodes, on lit la teneur en fer sur la burette.

On dissout le fer spathique réduit en poudre fine avec de l'acide sulfurique, en ayant soin de chasser l'air de l'appareil, et immédiatement, ou après réduction par le zinc, on dose le fer avec le caméléon. Le fer carbonaté pur donne le même résultat avant ou après l'action du zinc.

*W. Hempel*¹ fait remarquer que dans le traitement par l'acide chlorhydrique les minerais de fer ne sont pas toujours complètement décomposés; il reste une gangue plus ou moins ferrugineuse, qui doit être désagrégée par le carbonate de sodium, pour y doser le fer. Afin d'éviter cet inconvénient et aussi, lorsqu'on a affaire à des mélanges d'oxydure et de peroxyde, pour oxyder le premier et pouvoir déterminer la teneur totale avec le protochlorure d'étain, *Hempel* mélange 0,3 gr. du minerai en poudre fine avec 0,4 gr. de carbonate de sodium dans un mortier d'agate, et il ajoute ensuite 2 gr. de carbonate de calcium précipité. Le mélange est calciné pendant une heure environ dans un creuset de platine au contact de l'air, il est dissous après refroidissement dans l'acide chlorhydrique concentré et titré. En présence du manganèse, il se forme pendant la désagrégation du manganate de sodium, dont on reconnaît la présence à la couleur verte de la masse fondue. Pour convertir le manganate en protochlorure de manganèse, il faut faire bouillir pendant longtemps la solution chlorhydrique dans un grand ballon jusqu'à expulsion de tout le chlore. Comme l'indique *Hempel*, on peut aussi arriver à la décomposition complète avec la chaux seule, sans carbonate de sodium. Si l'on mélange le fer avec six à huit fois son poids de chaux et si l'on calcine, on peut aussi combiner le dosage du fer avec celui du manganèse. Ainsi que l'avait autrefois fait remarquer *Bunsen*, on obtient toujours dans ce cas le manganèse sous forme de sesquioxyde, Mn_2O_3 , qui, comme on l'a déjà dit précédemment, dégage par ébullition avec l'acide chlorhydrique une quantité déterminée de chlore. On dose donc l'iode qui est mis en liberté par le chlore conduit dans une solution d'iodure de potassium. On titre avec le protochlorure d'étain le résidu contenu dans le récipient.

Il pourrait y avoir, outre le manganèse, de la chaux et de la magnésie, qu'il faut doser.

On oxyde la solution chlorhydrique en chauffant avec de l'acide azotique ajouté goutte à goutte, on fait bouillir, on étend d'eau et on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble. On ajoute de l'acétate de sodium, on précipite le peroxyde de fer par ébullition.

En dissolvant le peroxyde avec de l'acide chlorhydrique et traitant par le zinc, on peut aussi doser le fer.

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVIII, 1130.

On neutralise le liquide filtré acétique avec de la soude caustique ou carbonatée, et l'on précipite à chaud le manganèse avec de l'eau bromée (ou de l'hypochlorite de sodium), ce qui précipite du peroxyde de manganèse dense, qui se sépare facilement par filtration. Cet hydrate de peroxyde peut être mesuré en le traitant par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique et en évaluant l'iode libre avec l'hyposulfite; ou bien on peut le doser avec un poids connu de sel double de fer et la solution de caméléon. $\text{Fe} \times 0,4903 = \text{Mn}$. Il est moins convenable de transformer le précipité manganique en Mn^3O^4 et de déterminer le poids de cette combinaison.

Dans le liquide séparé par filtration de l'oxyde de manganèse, on peut précipiter la chaux par l'oxalate d'ammonium et la doser avec le caméléon, et dans le nouveau liquide filtré précipiter la magnésie par le phosphate de sodium et d'ammonium, ainsi qu'il a déjà été indiqué plusieurs fois.

Pour doser l'acide phosphorique dans la limonite, on fond le minéral avec du carbonate de sodium et de potassium, on filtre, on mélange le liquide filtré avec du sel ammoniac et on précipite l'acide phosphorique avec la solution de chlorure de magnésium. On calcine et on pèse. Le précipité contient 63,98 p. 100 d'acide phosphorique.

Fer chromé ¹.

Ce minéral, qui sert de matière première pour tous les sels de chrome du commerce, se compose d'oxyde de chrome et de protoxyde de fer, et ordinairement on ne détermine que la teneur en oxyde de chrome et quelquefois aussi celle en fer. Il faut d'abord le réduire en *poudre très fine* dans un mortier en agate. On fait la désagrégation dans un creuset en platine ou en argent. Avec le premier métal on prend du carbonate de sodium, avec le second de la soude ou de la potasse caustique. On remplace, en prenant un creuset en platine, par une plus haute température l'énergie chimique plus grande des alcalis caustiques. A l'aide de ces deux moyens, on peut obtenir une désagrégation complète; cependant la poudre spécifiquement plus lourde se dépose au fond du creuset dans la masse fondue et peut ainsi être soustraite à la décomposition. Pour éviter cet inconvénient, *R. Kayser* ² recommande de fondre, avec deux parties de carbonate de sodium anhydre et trois parties d'hydrate de calcium, le fer chromé en poudre très fine et lévigué. L'infusibilité de la chaux empêche le dépôt de la poudre. *Fleischer* ³ chauffe au rouge pendant

¹ Voy. Balling, *Manuel de l'art de l'essayeur*, trad. par L. Gautier, p. 540.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 287.

³ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, p. 330.

une demi-heure la poudre fine avec huit fois son poids de borax fondu. Le chrome se transforme en chromate soluble. *Calvert* mélange le minéral en poudre fine, avec trois fois son poids de chaux sodée, et ajoute un quart d'azotate de sodium et calcine pendant environ deux heures dans un creuset en platine. Suivant *Britton*, on obtient une désagrégation facile et complète avec 4 gr. (pour 0,5 gr. de minerai) d'un mélange de 1 partie de chlorate de potassium et 3 parties de chaux sodée. *Dithmar* fond environ 0,5 gr. de fer chromé avec 5 à 6 gr. d'un mélange de 2 p. de verre de borax et 3 p. de carbonate de potassium et de sodium. On dose l'acide chromique au moyen du sel double de fer; c'est le procédé le plus facile (voy. p. 254). On sursature la solution filtrée, étendue et refroidie du chromate de potassium, avec l'acide sulfurique, et dans un vase taré et rempli de sel double de fer on prend à l'aide d'une cuiller de petites quantités de ce sel, que l'on jette dans la solution acide de chromate de potassium, jusqu'à ce que la couleur, après neutralisation répétée, passe successivement au jaune, au brun, au brun verdâtre et enfin au vert émeraude pur. On détermine ensuite à l'aide de la balance la quantité de sel double employé. Mais, comme dans tous les cas on a ajouté un petit excès de ce dernier, on le dose avec le caméléon. La teneur en fer du sel ajouté, moins celle lue sur la burette à caméléon, multipliée par 0,4557, donne l'oxyde de chrome, et par 0,3128, le chrome métallique.

On dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud le peroxyde de fer qui reste sur le filtre, en versant tout simplement l'acide dans le filtre et en repassant plusieurs fois s'il le faut jusqu'à ce que tout soit dissous, ce qui arrive généralement. Quelquefois il reste un peu de minerai non désagrégé. On peut incinérer le filtre avec son contenu, broyer de nouveau dans le mortier en agate et recommencer la désagrégation. On réduit ensuite le perchlorure de fer avec le zinc et l'on titre avec le caméléon après avoir fortement étendu.

Si l'on a opéré la première fusion avec du salpêtre et du chlorate de potassium, il peut y avoir des résidus de ces sels dans la liqueur primitive. Dans ce cas, on ne peut pas procéder immédiatement au dosage de l'acide chromique. Il faut d'abord neutraliser les carbonates alcalins par l'acide chlorhydrique, précipiter avec le chlorure de baryum, laver le précipité quand il est encore humide, le décomposer par une digestion prolongée avec l'acide sulfurique et le sel double de fer. On achève avec le caméléon.

Minerais de cuivre et produits des fonderies ¹.**a. MINERAIS OXYDÉS.**

(Cuivre oxydé rouge, malachite, phosphate.)

Ce sont les minerais les plus rares et les plus faciles à analyser. On ne s'occupe en général que du cuivre. On fait bouillir le minerai pesé (2 à 3 gr.) avec de l'acide sulfurique étendu; avec le cuivre oxydulé rouge on ajoute un peu d'acide azotique. On précipite ensuite avec le cadmium ou le zinc pur. On chauffe au rouge le ciment de cuivre dans un courant d'hydrogène, comme nous le dirons plus loin, puis on pèse ou bien on le traite par le sulfate de peroxyde de fer et on mesure avec la solution empirique de caméléon. L'acide sulfurique a l'avantage de rendre insoluble le plomb que pourrait renfermer le minerai. Si l'on veut doser le fer, il faut d'abord essayer si dans la liqueur sulfurique il est au minimum ou au maximum d'oxydation. S'il est à l'état de peroxyde, on traite par l'acide chlorhydrique, et après la précipitation du cuivre par le zinc on peut de suite doser le fer avec le caméléon.

Avec les minerais pauvres on prend 10 grammes de substance.

b. MINERAIS SULFURÉS.**1. Précipitation du cuivre métallique.**

Pyrite de cuivre ($\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$) = 34,52 de cuivre, 30,53 de fer, 34,95 de soufre p. 100. Cuivre panaché ($3\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$); protosulfure natif (Cu^2S).

Dosage du cuivre seulement.

Il faut que le minerai soit réduit en poudre très fine, sans cela la désagrégation est très difficile. On en met 5 grammes dans une petite capsule en porcelaine (100 millimètres de diamètre) qu'on peut couvrir avec le fond d'un ballon, on verse de l'acide azotique concentré avec un peu d'acide sulfurique, on laisse digérer quelque temps, puis on évapore à siccité. Il se dépose toujours du soufre qui enveloppe le reste du minerai. On chauffe la capsule découverte de façon à brûler tout le soufre, ce qui chasse en même temps tout l'acide azotique. Après refroidissement, on reprend par l'eau chaude et un peu d'acide sulfurique, on porte à l'ébullition et on décante avec précaution sur un filtre, sans faire sortir le résidu de la capsule. Sur le résidu on verse de nouveau de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, et l'on évapore de nouveau à siccité. Ordinairement il y a encore du soufre que l'on brûle. Si le minerai a été bien

¹ Voy. Balling, *Manuel de l'art de l'essayeur*, p. 309, et Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 252.

pulvérisé, deux traitements suffisent ordinairement et il ne reste que du quartz; autrement il faut souvent renouveler l'opération jusqu'à quatre fois. A la fin on jette tout sur le filtre, on lave avec de l'eau chaude et l'on précipite le cuivre avec du cadmium ou du zinc pur. Les baguettes de ces métaux se couvrent d'un dépôt spongieux de cuivre rouge rosé. On abandonne jusqu'au lendemain; le liquide se décolore et le cuivre se rassemble au fond du vase.

On essaye toutefois la liqueur en versant un peu de dissolution d'acide sulfhydrique dans une capsule en porcelaine et en y faisant tomber avec un agitateur une goutte de liquide. Il ne doit pas y avoir de coloration brune, mais seulement un précipité blanc de sulfure de zinc. Si cela a lieu, on décante le liquide clair dans un vase à précipité, on verse de l'eau chaude sur le dépôt, on remue, on laisse déposer et on décante de nouveau dans le même vase. A la fin, avec la fiole à jet, on fait tomber le précipité métallique dans un creuset en platine (fig. 177), qui repose sur une

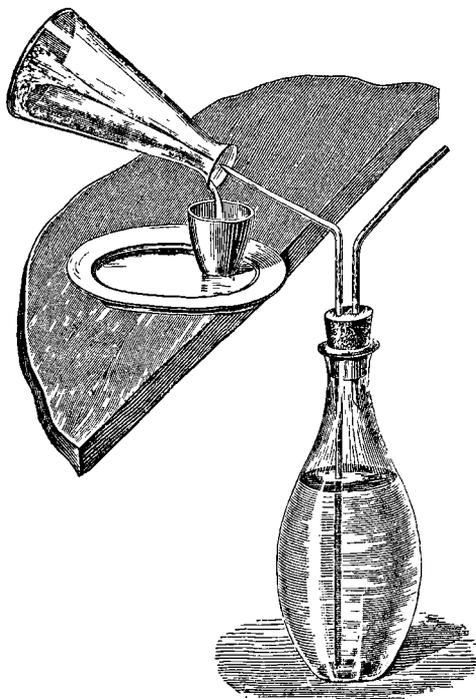


Fig. 177.

assiette en porcelaine posée sur le bord de la table. La baguette de cadmium ou de zinc reste seule dans le ballon, on la retire et on la lave avec la fiole à jet en recevant l'eau dans le creuset jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide, et on sèche le cuivre. Pour cela, le mieux est de chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène. On ferme le creuset avec une lame de mica percé d'un trou central dans lequel on fait passer le bout d'un tube amenant le gaz hydrogène et on chauffe le creuset dès que l'air est déplacé. Le gaz, en s'échappant entre le couvercle et le creuset, brûle toujours avec une flamme verte, sans que cependant on puisse constater une diminution de poids du cuivre. On éteint la flamme et on laisse refroidir en continuant un courant lent d'hydrogène. Après refroidissement, on peut peser tout à son aise après avoir substitué le couvercle du creuset à la lame de mica perforée. Le cuivre a une belle couleur rouge rose, quelquefois un peu jaunâtre. Si l'on ne peut pas produire un courant d'hydrogène, on lave le cuivre en dernier avec de l'alcool et on le

sèche entre 110° et 120°. Il faut dans tous les cas obtenir le même résultat dans deux pesées consécutives.

Pour dégager l'hydrogène sulfuré, on se sert de l'un des appareils qui seront décrits plus loin.

La méthode donne des résultats très satisfaisants, comme on peut s'en assurer en opérant avec du cuivre, que l'on dissout et que l'on précipite de nouveau.

La précipitation du cuivre est activée par l'emploi d'un vase en platine, capsule ou creuset, ou par le contact d'une laine de platine. Il se forme un élément galvanique, qui accélère la décomposition. On verse le liquide, contenant le cuivre dans une capsule en platine et l'on y plonge une baguette de cadmium ou de zinc, dont la pointe repose au fond de la capsule et qui s'appuie sur les bords. Il se forme immédiatement autour de la pointe un précipité rouge, qui s'étend de plus en plus et finit par recouvrir tout le fond de la capsule sous forme d'une couche de cuivre adhérente rouge rosé pur. Il se dépose un peu de cuivre spongieux sur la baguette métallique servant à la réduction. On s'assure comme précédemment si la précipitation est complète en touchant quelques gouttes de solution d'hydrogène sulfuré avec une baguette de verre plongée dans le liquide. S'il ne se produit plus de coloration brunâtre, on retire la baguette métallique, on fait tomber le cuivre spongieux adhérent avec le doigt, on lave le cuivre dans la capsule à l'eau distillée bouillante, puis, avec de l'alcool concentré, on dessèche à 110-120° et on pèse, en plaçant la tare de la capsule de platine dans le plateau opposé ou en retranchant son poids que l'on connaît.

On dissout le cuivre dans la capsule avec quelques gouttes d'acide azotique; c'est pour cela que l'on ne peut pas se servir d'une capsule en argent. Autrefois on employait une capsule en cuivre mince, que naturellement on était obligé de peser à chaque expérience. L'opération terminée, on élimine tout le cuivre qui peut être enlevé mécaniquement. Après chaque analyse le poids de la capsule devient un peu plus grand, et après une série d'opérations on peut en détacher une capsule cohérente formée par galvanoplastie, si l'on a eu soin de frotter avec un peu de graisse la capsule primitive.

Le cuivre peut aussi fort bien être chauffé fortement dans un courant d'hydrogène dans la capsule en platine même, et alors la pesée se fait avec plus de certitude.

2. Cuivre séparé à l'état de sulfure.

La désagrégation et la séparation du plomb, de l'étain, de l'antimoine par l'acide azotique et l'acide sulfurique se font comme plus haut. Le liquide filtré chaud renferme tout le cuivre et aussi toujours du peroxyde

de fer; il peut y avoir en outre du zinc, du manganèse et des terres. Dans ce liquide on peut précipiter tout le cuivre par l'hydrogène sulfuré. On chauffe à l'ébullition et l'on fait passer un rapide courant d'acide sulfhydrique, en agitant de temps en temps. On fait usage pour cela d'un appareil donnant le gaz sulfuré d'une façon continue; on en a construit de plusieurs formes. Celui de *Kipp* (fig. 178) se trouve dans tous les laboratoires.

La boule du milieu renferme le sulfure de fer, et l'acide est de l'acide chlorhydrique (ou sulfurique) ordinaire avec moitié de son volume d'eau. L'appareil de *Babo* (fig. 179) remplit le même but. Les deux boules, qui communiquent entre elles, sont maintenues dans un support en bois, auquel on peut donner telle inclinaison que l'on voudra à l'aide d'une vis de pression. Quand on n'en fait pas usage, on incline le support de façon que la boule qui contient l'acide soit la plus basse.

La disposition la plus simple et la plus commode est celle de la figure 180. On pose le flacon sur la table quand on ne travaille pas.

Avec ces appareils, la précipitation du cuivre a lieu très rapidement; l'avantage d'opérer à la température de l'ébullition, c'est que le sulfure de cuivre se rassemble alors facilement, se dépose vite, et on peut, en faisant dégager le gaz dans

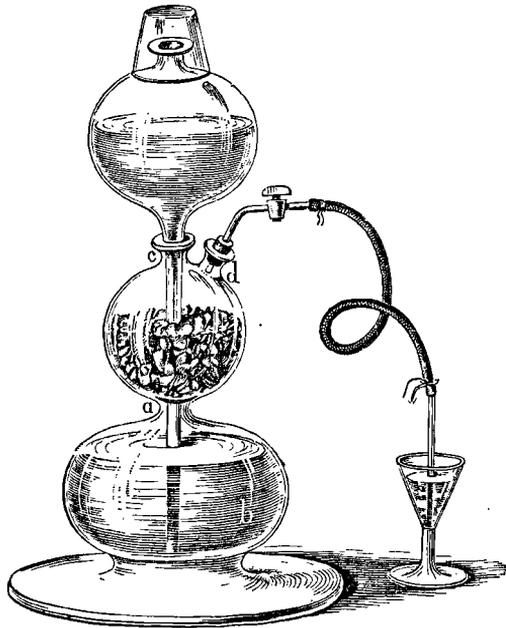


Fig. 178. — Appareil à hydrogène sulfuré de Kipp.

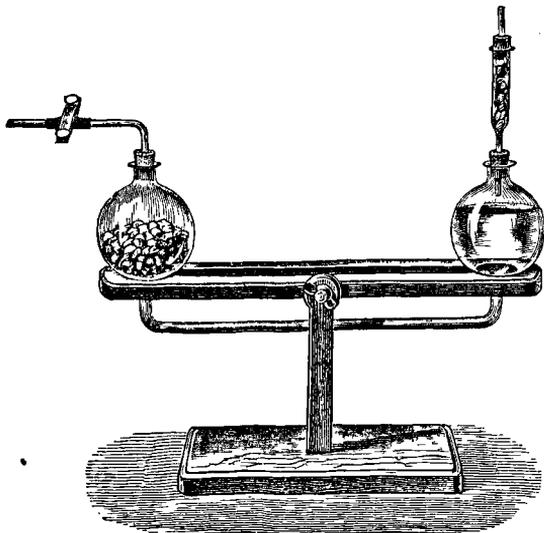


Fig. 179. — Appareil de Babo.

la couche limpide de liquide, reconnaître si l'opération est terminée, ce qui a lieu lorsqu'il n'y a plus de coloration brune. On jette le liquide chaud sur un petit filtre; il passe très facilement, et le sulfure de cuivre dense se lave complètement avec de l'eau chaude. Le sulfure ainsi obtenu n'a pas le désagrément de celui préparé à froid, qui s'oxyde sur le filtre même, mais il se dessèche sans altération en une masse compacte d'un noir bleu.

La précipitation du cuivre en solution acide par ébullition avec de l'hy-

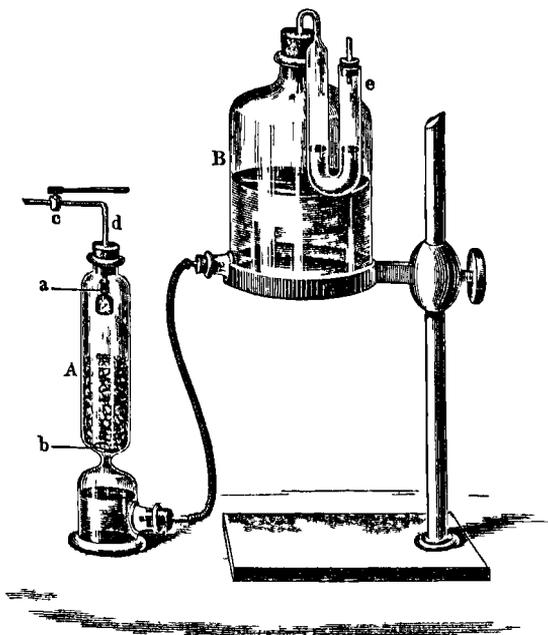


Fig. 180. — Autre appareil à hydrogène sulfuré.

posulfite de sodium donne un précipité mélangé avec beaucoup de soufre, qui ne s'oxyde pas non plus pendant la filtration et le lavage.

Le plus court maintenant est de transformer ce sulfure en sous-sulfure Cu_2S , en le chauffant dans un courant d'hydrogène ou de gaz de l'éclairage, et de le peser tel quel. Lorsque le précipité et le filtre sont secs, on brûle le filtre seul à l'air libre sur le couvercle du creuset ou un fil de platine et on laisse tomber les cendres dans le creuset, placé par précaution sur une assiette en porcelaine. Il faut que la combustion du filtre soit poussée assez loin pour qu'il n'y ait plus de points en ignition. On ajoute ensuite le sulfure de cuivre, on couvre le creuset avec une lame de mica percée et on fait arriver par ce trou un courant d'hydrogène ou de gaz de l'éclairage, en portant la température au rouge vif. L'hydrogène et le soufre éliminé brûlent en s'échappant entre le creuset et son couvercle. Le précipité est du protosulfure de cuivre, mais à cause de la présence d'un sel de

peroxyde de fer dans la liqueur il renferme toujours un excès de soufre; ce dernier corps est donc en quantité suffisante pour retransformer en sulfure le peu d'oxyde de cuivre qui aura pu se former sur le filtre. Le calcul est simple : $\text{Cu} \cdot \text{S} \times 0,79803 = 2 \text{ Cu}$.

3. Méthode volumétrique.

Le premier liquide filtré, provenant du traitement du minerai désagrégé comme il a été dit p. 672, avec les acides azotique et sulfurique, contient tout le cuivre et beaucoup de fer. On précipite le cuivre par le cadmium ou le zinc pur et on dose le cuivre séparé avec le sulfate de peroxyde de fer et la solution empirique de caméléon, d'après la page 214. C'est certainement le procédé le plus exact et en même temps le plus sûr, qui offre ce précieux avantage, qu'on n'est pas obligé de séparer préalablement le peroxyde de fer, comme dans les méthodes par le sulfure de sodium, le cyanure de potassium (p. 454). Si l'on veut doser aussi le fer, on peut le mesurer immédiatement avec la solution empirique de caméléon dans le liquide séparé du cuivre par décantation. Il faut enlever avec de l'acide chlorhydrique ce qui reste sur le filtre, réduire par le zinc, et faire un titrage séparé. L'acide sulfurique ne dissout pas aussi facilement et aussi complètement le peroxyde de fer que l'acide chlorhydrique. Si, en présence du plomb, on a repris par l'acide chlorhydrique la première masse évaporée à siccité, tout le fer se trouve dans le liquide séparé du cuivre par filtration. Le dosage du cuivre par l'iode de potassium et l'hypo-sulfite de sodium n'est pas à recommander.

Outre la désagrégation par voie humide, qui a été précédemment décrite, on a aussi recommandé celle par voie sèche. *E. Fleischer*¹ a indiqué un mélange salin tout à fait convenable pour cette opération. Il se compose de 5 parties de chlorate de potassium, de 4 parties de carbonate de sodium sec et de 3 parties de sel marin. Le minerai en poudre *très fine* est mélangé avec 12 parties de ce mélange et fondu dans un creuset de platine. Au commencement, la masse se boursoufle un peu, aussi faut-il employer un grand creuset, mais peu à peu elle s'affaisse et forme une masse rouge en fusion tranquille. Après refroidissement, on traite par l'eau le contenu du creuset et on fait tomber entièrement dans une capsule en porcelaine; on verse sur un filtre le liquide noir qui en résulte et on lave à l'eau chaude. On fait retomber le contenu du filtre dans la capsule à l'aide de la fiole à jet et on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique. Le cuivre oxydé se dissout complètement, tandis qu'il reste beaucoup de peroxyde de fer non dissous. Du liquide filtré on précipite le cuivre par le zinc et on le dose, comme il a été dit page 214, avec le sulfate de peroxyde de fer et le

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, édit. française, p. 356.

caméléon. Si l'on dissout le peroxyde de fer dans l'acide chlorhydrique bouillant, on connaît si tout le sulfure de cuivre a été oxydé. S'il n'en est pas ainsi, il faut recommencer la fusion beaucoup plus compliquée que la désagrégation humide, pour laquelle il suffit d'ajouter une nouvelle quantité d'acide. Pour éviter cela, le minerai doit être réduit en poudre très fine. Dans ce mode de désagrégation, le dosage du soufre est très facile, parce qu'il se trouve dans le premier liquide filtré sous forme d'acide sulfurique, et il peut après acidification être purifié par le chlorure de baryum. Si pour dissoudre la poudre noire on emploie de l'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique, on peut aussi doser le fer par le caméléon dans le liquide séparé par décantation du cuivre métallique.

4. *Méthode mixte.*

La Société des mines et fonderies du Mansfeld avait proposé pour le dosage de ses minerais pauvres un prix qui a été décerné au procédé de *Steinbeck*.

Voici en quoi consiste ce procédé. Dans un ballon à fond plat on met 5 grammes de minerai en poudre avec 40 à 50 C. C. d'acide chlorhydrique ordinaire de densité 1,16, ce qui décompose les carbonates terreux et dégage de l'acide carbonique avec un peu d'acide sulfhydrique. On ajoute ensuite 6 C. C. d'acide azotique étendu dans la proportion de volumes égaux d'eau et d'acide de densité 1,2; on laisse digérer 1 2 heure à une douce chaleur au bain de sable et à la fin on fait bouillir 10 à 15 minutes, ce qui détermine la dissolution du cuivre et celle des métaux qui l'accompagnent, fer, plomb, zinc, nickel, cobalt, manganèse. On filtre dans un vase à précipité de 400 C. C. et l'on précipite le cuivre avec une baguette de zinc d'environ 8 grammes, touchée par une lame de platine. On s'assure avec l'acide sulfhydrique que la précipitation est complète. Le cuivre se dépose en masse spongieuse et une partie adhère au platine. Par un lavage complet avec de l'eau on se débarrasse de tout le liquide; on peut dans cette opération perdre un peu de cuivre qui nage dans le liquide, mais cela arrive aussi bien dans toutes les autres méthodes de précipitation. Le cuivre précipité est dissous à une douce chaleur dans 8 C. C. de l'acide azotique étendu employé déjà plus haut; après refroidissement, on ajoute 40 C. C. d'ammoniaque (2 vol. eau pour 1 vol. ammoniaque de densité 0,93), et dans cette dissolution bleue on dose le cuivre avec le cyanure de potassium. On fixe le titre du cyanure avec une solution de cuivre contenant une quantité connue de métal, à peu près égale à celle que l'on cherche.

Ce procédé donne lieu à quelques remarques.

Comme la désagrégation se fait avec l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, le plomb passe dans la dissolution à l'état de chlorure, et, comme

il est précipité par le zinc en même temps que le cuivre, il faut redissoudre ce dernier. Mais si l'on désagrègeait avec l'acide azotique et l'acide sulfurique, ou bien avec l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et un excès d'acide sulfurique, et si l'on évaporait ensuite à siccité dans une capsule en porcelaine, etc., on n'aurait plus trace d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, et le cuivre et le fer seuls seraient dissous sans trace de plomb. En précipitant cette dissolution dans une capsule en platine par le cadmium ou le zinc, on n'aurait qu'une pesée à faire pour avoir le cuivre, à moins d'un milligramme. Dans les deux cas le lavage du cuivre est le même. Or n'est-il pas plus court et plus certain de peser la capsule en platine bien sèche, que de redissoudre le cuivre et le doser par le cyanure de potassium, dont il ne faut pas, il est vrai, prendre le titre pour chaque analyse, mais dont il faut cependant le vérifier souvent si l'on ne fait pas d'analyse tous les jours. La pesée du cuivre dans une capsule dont le poids est connu est une opération absolument sûre, qui n'exige aucun calcul, parce qu'elle donne le corps cherché immédiatement dans un état de pureté complète. On peut tenir compte de la perte possible de cuivre par le lavage, en recevant les eaux dans un verre, les laissant déposer, décantant, et faisant passer le dépôt dans la capsule, où on le lavera plusieurs fois avec de l'eau et ensuite avec de l'alcool concentré. Toute la série des opérations de *Steinbeck* est motivée par la présence du plomb, que l'on peut cependant éliminer facilement avec l'acide sulfurique. Le sulfate de plomb est insoluble dans l'acide sulfurique libre, et nous ne voyons pas pourquoi on ne ferait pas usage de cet acide. Lorsque dans un liquide renfermant du plomb on ajoute du sulfate de sodium, le plomb se précipite si complètement que dans la liqueur filtrée l'acide sulfhydrique produit à peine une coloration. Il n'y a aucune raison pour ne pas précipiter le plomb par ce moyen, d'autant plus que le sulfate de sodium que l'on ajouterait favoriserait la décomposition galvanique ultérieure.

Quant au choix du cyanure de potassium pour doser le cuivre, on sait qu'il ne peut conduire qu'à des erreurs. *Steinbeck* cherche à l'éviter en tâchant de maintenir ses liquides toujours au même degré de concentration et à la même température; jusqu'à un certain point il peut y parvenir. Mais on ne saurait recommander une méthode qui ne peut donner des résultats concordants que lorsqu'on se place toujours dans les mêmes conditions; au contraire, un procédé est d'autant plus exact qu'il est indépendant de toutes les circonstances accessoires. Mais, après tout, ce mode de dosage est-il bien nécessaire? *Fleitmann* avait déjà indiqué de dissoudre le cuivre précipité dans le perchlorure de fer et mieux dans le sulfate de peroxyde de fer et de mesurer ensuite, avec le caméléon, le fer ramené au minimum d'oxydation. Dans tous les cas, ce moyen est aussi bon et même meilleur que celui par le cyanure de potassium. L'opération est plus

courte et plus facile que la calcination dans un courant d'hydrogène suivie d'une pesée.

5. Méthode électrolytique.

La méthode électrolytique, que *Luckow* avait imaginée spécialement pour le dosage du cuivre dans les schistes du Mansfeld, a également été adoptée par la Société des mines et fonderies du Mansfeld. Cette méthode a été reconnue excellente, et tous les jours on s'en sert pour faire de nombreux dosages de cuivre. Comme l'électrolyse, à cause de sa simplicité et de son exactitude, offre aussi de nombreux avantages pour le dosage d'autres métaux et qu'elle sera sans doute de plus en plus employée, je vais la décrire avec quelques détails.

On grille d'abord le minerai, ce qui du reste n'est nécessaire que pour ceux qui sont bitumineux. On en prend de 1 à 3 grammes que l'on met dans un vase à fond plat de 5 à 6 centimètres de haut et 4 cent. de diamètre; on ajoute 2 à 3 C. C. d'acide azotique et 10 à 15 gouttes d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe au bain de sable, d'abord à vase couvert, puis à vase découvert, jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit évaporé. En ajoutant un peu d'acide chlorhydrique, on favorisera l'évaporation et

l'on empêchera les projections. On lave ensuite le couvercle en verre avec un peu d'acide azotique étendu qu'on reçoit dans le vase, on dissout le résidu en chauffant avec de l'eau et enfin on remplit le verre à moitié avec de l'acide azotique étendu. La concentration de ce dernier doit être telle que pour environ 200 C. C. d'eau il y ait 20 C. C. d'acide azotique à 1,21. La filtration de la gangue est inutile.

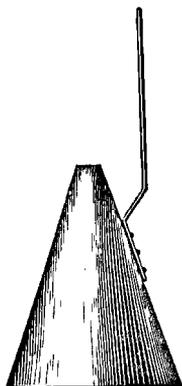


Fig. 181.

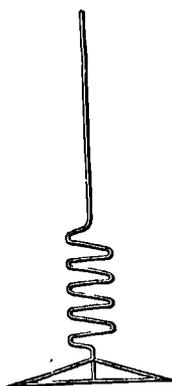


Fig. 182.



Pour séparer le cuivre, la Société du Mansfeld se sert d'un cône en platine comme celui qui est représenté au quart de grandeur naturelle par la figure 181. Comme électrode positive, devant se relier au pôle de même nom de la pile, on se sert de la spirale en platine représentée par la figure 182. On place cette dernière sur le fond du gobelet de verre et on fixe le cône à 3 millim. environ au-dessus de la spirale. La figure 183 montre comment les choses sont disposées. Comme source électrique on se sert d'une batterie formée d'éléments de *Meidinger*, ou d'une pile thermo-électrique,

ou d'autres éléments, dont l'intensité du courant doit être telle qu'elle fournisse au voltamètre 3 à 4 C. C. de gaz détonant par minute. Dès

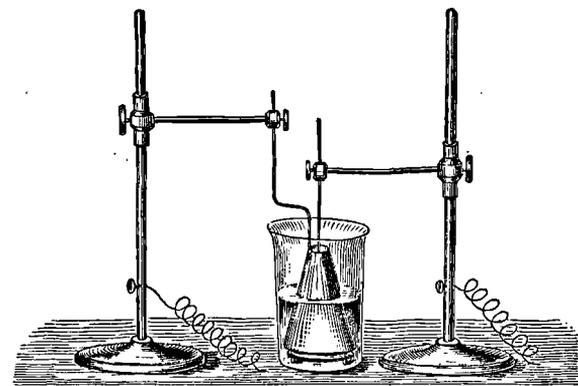


Fig. 183.

que le courant est fermé, le cuivre se dépose sous forme d'un enduit solide métallique sur le cône en platine communiquant avec le pôle négatif de la pile. Lorsque la réduction est terminée, on retire en même temps du liquide le cône et la spirale en platine et on plonge immédiatement le cône dans de l'eau distillée, afin d'éliminer l'acide azotique et d'empêcher la dissolution du cuivre. On lave complètement avec de l'eau et on élimine celle-ci en plongeant le cône dans l'alcool pur. On dessèche le cône pendant quelques instants au bain d'air et on le pèse après refroidisse-

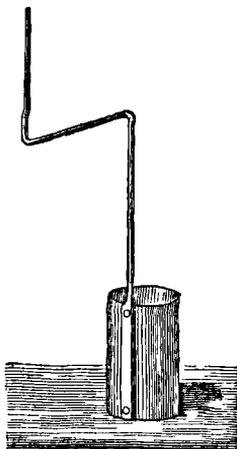


Fig. 184.

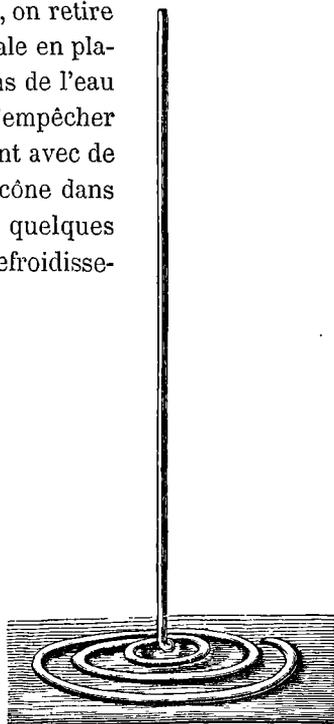


Fig. 185.

ment. Lorsqu'il s'agit de ne séparer que de petites quantités de cuivre, la Direction des mines de Mansfeld emploie comme électrode négative le

cylindre en platine représenté par la figure 184 (en 1/2 grandeur naturelle) et comme électrode positive un gros fil de platine enroulé en spirale (fig. 185). La disposition est la même que précédemment.

Je préfère pour la séparation électrolytique du cuivre une solution contenant de l'acide sulfurique libre à une liqueur mélangée d'acide azotique.

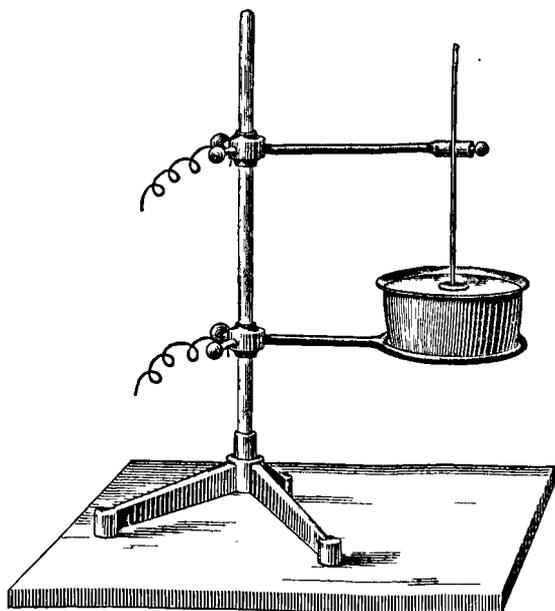


Fig. 186.

Afin d'éviter une perte de cuivre, on place le gobelet de verre, une fois la réduction terminée, sur un triangle métallique et celui-ci dans une capsule en porcelaine, et, sans interrompre le courant, on déplace l'acide au moyen d'un filet d'eau projeté avec la fiole à jet. J'emploie pour la réduction du cuivre l'appareil représenté par la figure 186 et dont les différentes parties ont été décrites p. 617.

La précipitation du cuivre en solution acide permet de séparer en même temps d'autres métaux, qui en

présence d'une quantité suffisante d'acide libre ne sont pas réduits (fer, cobalt, nickel, zinc, chrome, aluminium, baryum, strontium, calcium et magnésium) ou se déposent sous forme de peroxydes sur l'électrode positive (manganèse et plomb).

Si avec le cuivre il y a de petites quantités d'antimoine et d'arsenic, par réduction du premier en solution acide on obtient aussi la séparation des deux derniers. Mais, lorsqu'il y a beaucoup d'antimoine et d'arsenic, ceux-ci se déposent sur le cuivre, qui alors offre une coloration noirâtre plus ou moins intense. Pour avoir le cuivre pur, il faut alors chauffer dans une flamme de gaz l'électrode sèche : les deux métaux se volatilisent et le cuivre est oxydé. On dissout l'oxyde de cuivre dans l'acide azotique et on recommence l'électrolyse.

Pour séparer le cuivre des sulfates ou des chlorures, je me sers de la combinaison double soluble d'oxalate de cuivre et d'oxalate d'ammonium. Si pendant l'électrolyse on chauffe le liquide à 70 ou 80°, cette combinaison est réduite rapidement et complètement par un courant faible. Pour obtenir un beau dépôt de cuivre métallique, il suffit d'employer un courant donnant au voltamètre 0,1 à 0,2 C. C. de gaz détonant par minute. Un cou-

rant plus fort n'est pas convenable. La solution de cuivre à réduire, contenant aussi peu que possible d'acide libre, est mélangée avec une solution d'oxalate d'ammonium saturée à froid, de façon que le volume total du liquide s'élève à 170-200 C. C. Pour reconnaître la fin de la réduction, on prend une goutte du liquide contenu dans la capsule de platine où s'est faite l'électrolyse, et sur un verre de montre on mélange la solution acidifiée avec de l'acide chlorhydrique avec une goutte de solution de ferrocyanure de potassium récemment préparée.

Cette méthode permet également de séparer le cuivre d'avec les métaux et les acides (fer, cobalt, nickel, zinc, manganèse, chrome, aluminium, acide phosphorique et sulfurique), qui peuvent se trouver en même temps. Si le minerai de cuivre renferme du calcium, ce dernier reste à l'état insoluble lors de la transformation du cuivre en oxalate double, et il peut être séparé par filtration. S'il y a beaucoup d'antimoine et d'arsenic, on fait digérer le minéral dans l'acide azotique jusqu'à décomposition complète, on évapore à siccité au bain-marie, on élimine l'acide azotique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique concentré, on dissout le résidu dans une petite quantité d'eau additionnée d'un peu d'acide acétique, on mélange avec une solution concentrée d'oxalate de potassium (1 gr. $K^2C^2O^4$ dans 3 C. C. H^2O) jusqu'à ce qu'il se produise une solution bleu clair et l'on chauffe. On filtre pour séparer la gangue (et l'oxalate de calcium), on lave le résidu avec de l'eau bouillante et un peu d'oxalate de potassium et on étend le liquide filtré à 50 C. C. Après le refroidissement du liquide, presque tout le cuivre se sépare à l'état cristallisé sous forme d'oxalate double. Pour rendre la précipitation quantitative, on sursature le liquide par l'acide acétique concentré. On sépare le précipité par filtration, on le lave avec un mélange à parties égales d'acide acétique, d'alcool et d'eau, et après dessiccation on le dissout sur le filtre dans une solution bouillante d'oxalate d'ammonium. On étend le liquide filtré avec de l'oxalate d'ammonium et on procède comme plus haut.

Si la proportion de l'antimoine et de l'arsenic est très grande, on volatilise préalablement ces métaux sous forme de chlorures ¹. Dans ce but, on mélange le minéral en poudre fine avec environ quatre fois son poids de sel ammoniac et l'on chauffe doucement dans un creuset couvert. On recommence l'opération, si c'est nécessaire.

Minerais de zinc.

Les minerais de zinc que l'on peut rencontrer sont :

1° La calamine, mélange de carbonate de zinc, de peroxyde de fer, de silice, d'alumine, etc. ;

¹ Classen, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 388.

2° La blende, qui est du sulfure de zinc quand elle est pure, mais qui est toujours mélangée avec du sulfure de fer, du sulfure de cadmium, et qui parfois alterne avec de la galène, de la pyrite cuivreuse;

3° De la blende grillée sous forme de poudre rouge, provenant des fabriques d'acide sulfurique;

4° Des minerais siliceux, la calamine siliceuse arsénifère, et qui anhydre se nomme willemite.

Les minerais de zinc renferment toujours du fer, qui peut être éliminé sous forme de peroxyde, mais non de protoxyde. Il faut donc dans la désagrégation avoir aussi en vue la peroxydation du fer. Les minerais de zinc oxydés sont complètement dissous par une longue digestion à chaud dans l'acide chlorhydrique assez concentré. Tous les composés de zinc se dissolvent avec la plus grande partie du fer, dont on terminera la peroxydation avec quelques morceaux de chlorate de potassium. En calcinant au préalable le minerai, les composés de zinc se dissolvent dans l'acide azotique faible, tandis qu'une petite portion du peroxyde de fer entre en dissolution. On peut aussi désagréger en évaporant jusqu'à siccité avec de l'acide sulfurique un peu étendu; de cette façon toute la silice reste insoluble, et tout l'oxyde de fer se dissout.

La blende, à cause de sa grande cohésion, n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique seul, ou ne l'est qu'après une longue ébullition; il faut toujours à la fin de l'opération achever avec un peu de chlorate de potassium ou d'acide azotique. Le silicate de zinc, la willemite, sera évaporée avec l'acide chlorhydrique à siccité, puis redissoute.

Pour précipiter le peroxyde de fer, on peut employer :

1. L'ammoniaque;
2. Ou l'acétate de sodium à l'ébullition.

La première méthode, qui consiste à précipiter le peroxyde de fer par l'ammoniaque et à dissoudre l'oxyde de zinc dans un excès du précipitant, est celle que l'on préfère; mais elle n'est pas la plus exacte, parce que le peroxyde de fer entraîne toujours avec lui de l'oxyde de zinc que l'on ne peut pas lui enlever avec de l'ammoniaque. Cette quantité de zinc oxydé entraînée est variable et dépend de la quantité de peroxyde de fer. On peut en retrouver une partie, mais non pas tout, en redissolvant dans l'acide chlorhydrique et reprécipitant à chaud par l'ammoniaque. Mais cette seconde opération, fort ennuyeuse, est presque toujours négligée. Les deux précipitations avec l'ammoniaque exigent moins de peine et de temps que la seule précipitation en solution acétique, parce que dans cette dernière la filtration est très lente, et vers la fin il passe ordinairement un peu d'oxyde de fer à travers le filtre. Celui qui veut se contenter d'une précipitation doit lui-même se rendre compte de l'erreur qui peut en résulter. Ce qui reste encore d'oxyde de zinc dans le peroxyde de fer après la

deuxième précipitation n'offre que peu d'importance au point de vue pratique. Il faut en tout cas faire cette précipitation dans des liqueurs très étendues et chaudes, pour empêcher la formation de grumeaux de peroxyde de fer; l'addition préalable du sel ammoniac est d'un bon effet, comme gênant la précipitation du zinc.

La seconde méthode de séparation du peroxyde de fer est basée sur l'emploi de l'acétate de sodium. On neutralise l'acide chlorhydrique libre avec de la soude caustique étendue ou du carbonate de sodium, jusqu'à ce que le liquide paraisse trouble, mais qu'au bout de quelque temps il ne se forme pas un abondant précipité de peroxyde de fer (voy. aussi p. 629). Le papier bleu de tournesol doit indiquer un peu d'acide libre.

On ajoute 2 ou 3 gr. d'acétate de sodium en cristaux, on étend de beaucoup d'eau et l'on fait bouillir. Tout le fer se dépose alors sous forme d'acétate basique de peroxyde de fer et le liquide qui surnage est clair et incolore. Il ne faut pas prolonger pendant longtemps l'ébullition, parce que autrement le précipité est difficile à laver. On s'assure qu'il n'y a plus de fer en dissolution en mettant une goutte de liquide sur une assiette en porcelaine avec une goutte de prussiate jaune. On sépare par filtration, et on lave à l'eau chaude, ce qui est parfois assez long quand le peroxyde de fer est de nature colloïdale. C'est cette raison qui fait que dans la pratique on préfère souvent le premier procédé, bien qu'il soit moins rigoureux. La désagrégation du minerai, l'oxydation du fer et sa précipitation peuvent très bien se faire dans une assez grande capsule à manche et à bec. Le liquide filtré est additionné de sel ammoniac et d'ammoniaque caustique jusqu'à nouvelle dissolution du précipité et on fait un volume connu (300 C. C.) avec la liqueur. Si l'on a pris 3 grammes de minerai, on aura trois fois 100 C. C. = 1 gr. de minerai à sa disposition et on pourra faire au moins deux dosages.

Le dosage du zinc par précipitation à l'état de sulfure, décomposition de ce dernier par le sulfate de peroxyde de fer et titrage à l'aide du caméléon, nécessite aussi une séparation préalable du fer. On a proposé de transformer la solution acide de zinc en acétate de zinc par l'addition d'acétate de sodium et de précipiter le zinc à l'état de sulfure avec l'acide sulfhydrique. Sans doute il se précipite d'abord du sulfure de zinc, mais après il se précipite aussi du sulfure de fer noir, qu'un excès d'acide acétique ne peut pas redissoudre. Le sulfate de peroxyde de fer pur additionné d'acétate de sodium et d'acide acétique donne aussi avec l'acide sulfhydrique un précipité notable de sulfure de fer. On ne peut donc pas opérer ainsi.

Lors donc que tout le fer aura été précipité, comme plus haut, par l'ammoniaque ou l'acétate de sodium, on précipitera dans le liquide filtré le zinc avec l'acide sulfhydrique, on lavera le sulfure de zinc, et on le trai-

tera par le sulfate de peroxyde de fer et le caméléon, ainsi qu'il est indiqué à la page 230.

L'emploi de l'hydrogène sulfuré est le grand embarras dans cette méthode si exacte. On tourne la difficulté en se servant du sulfure de sodium pour la précipitation et on détermine la fin de la réaction avec le chlorure de nickel.

Ordinairement on dose le zinc dans la solution ammoniacale en le précipitant avec une solution titrée de sulfure de sodium, comme il a été décrit précédemment (p. 424).

Dans les laboratoires où l'on effectue chaque jour un grand nombre de dosages de zinc, on opère, afin d'obtenir des résultats concordants, d'après un procédé spécial, qui ne varie que suivant que le minerai renferme ou non du cuivre. Dans le laboratoire de la société de Stolberg, on opère de la manière suivante ¹.

a. EN PRÉSENCE DU CUIVRE.

Dans un ballon de 500 C. C. environ de capacité on évapore à siccité au bain de sable, avec 15 C. C. d'eau régale, 0,5 gr. du minerai pulvérisé, préalablement desséché à 100°, on mélange avec 7 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 : 2) et on évapore jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs denses et blanches d'acide sulfurique. Après refroidissement, on ajoute environ 50 C. C. d'eau, on mélange avec 7 C. C. d'hyposulfite de sodium (1 partie de Na²S²O³ cristallisé dans 20 p. d'eau) et on fait bouillir pour précipiter le cuivre, jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide. On filtre pour séparer le précipité, on lave à l'eau bouillante, on fait bouillir le liquide filtré pendant une demi-heure environ, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique et ensuite de l'eau de brome, jusqu'à ce que le liquide soit coloré en jaune par un excès de brome. On mélange la solution bouillante oxydée avec 25 C. C. d'ammoniaque et on chauffe de nouveau à l'ébullition. On filtre le précipité, on le lave plusieurs fois avec de l'eau, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite encore la solution comme il a été dit avec de l'ammoniaque. On filtre, on lave complètement à l'eau bouillante et l'on étend les liquides filtrés réunis à un demi-litre. Pour éliminer l'excès d'ammoniaque, on abandonne le liquide à lui-même jusqu'au lendemain à la température ordinaire.

b. EN L'ABSENCE DE CUIVRE.

Pour l'oxydation de la blende, on procède comme plus haut. Comme la précipitation avec l'hyposulfite de sodium est inutile, on mélange avec 3 ou 4 C. C. d'acide sulfurique étendu (1 : 2), afin de séparer le plomb, et on

¹ Communication inédite de H. Nissenson, chimiste à Stolberg.

évapore comme il a été dit. Après refroidissement, on étend avec de l'eau, on filtre, on lave avec de l'acide sulfurique dilué (1 : 10) et comme plus haut on précipite le liquide filtré par l'ammoniaque.

On fixe le titre de la solution de sulfure de sodium avec du zinc métallique pur. On se guide pour la quantité à prendre de ce dernier sur la teneur approximative du minerai de zinc à titrer; cette quantité oscille entre 0,22 et 0,27 gr. On dissout avec 15 C. C. d'eau régale dans un gobelet de verre maintenu incliné; on étend avec de l'eau, on ajoute 25 C. C. d'ammoniaque, on remplit avec de l'eau jusqu'à la marque le ballon d'un demi-litre et on laisse reposer jusqu'au lendemain.

Si l'on veut doser par pesées le zinc dans les minerais, on peut employer l'une des méthodes suivantes. On concentre par évaporation dans une capsule en porcelaine le liquide non mélangé de sel ammoniac, duquel on a séparé par filtration le précipité d'acétate de fer, et l'on précipite avec un léger excès de carbonate de sodium. On lave complètement à l'eau bouillante le précipité de carbonate de zinc, et après dessiccation on le transforme en oxyde de zinc par calcination dans un creuset de platine. $\text{ZnO} \times 0,80257 = \text{Zn}$.

La méthode précédente donne généralement des résultats un peu trop forts. D'après une autre méthode, due à *Classen*, on dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré (environ 10 C. C.) 0,5 gr. de la blende en poudre très fine, on étend avec 25 C. C. d'eau et on sature par l'hydrogène sulfuré. On filtre pour séparer les sulfures métalliques, on lave d'abord avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et ensuite avec de la solution sulfhydrique pure, et on concentre le liquide filtré par évaporation au bain-marie. Lorsque la majeure partie du liquide est évaporée et l'hydrogène sulfuré expulsé, on oxyde le fer par le peroxyde d'hydrogène ou l'eau de brome et maintenant on évapore à siccité. On oxyde encore le résidu avec le peroxyde d'hydrogène ou le brome, on verse sur la substance pesée 6 à 7 fois son poids d'oxalate de potassium (1 p. $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4$ dans 3 p. H^2O), on fait digérer pendant quelques instants au bain-marie et on dissout à chaud le précipité de fer dans un peu d'acide acétique étendu. On obtient finalement une solution d'oxalate de fer et de potassium plus ou moins colorée en vert suivant la quantité du fer. On décante la solution claire, et s'il reste un précipité blanc d'oxalate de zinc on le dissout en chauffant de nouveau avec une petite quantité d'oxalate de potassium. Pour précipiter le zinc, on étend le liquide avec de l'eau à 40 ou 50 C. C., on chauffe à l'ébullition et en agitant on ajoute peu à peu un égal volume d'acide acétique cristallisable. Tout le zinc est alors précipité exempt de fer sous forme d'oxalate. On filtre après avoir laissé reposer pendant six heures dans un lieu chaud, on lave avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'al-

cool et d'eau, jusqu'à élimination du fer et de l'oxalate de potassium, et par calcination on transforme l'oxalate de zinc en oxyde. Si le précipité produit par l'acide acétique n'a pas été suffisamment lavé, l'oxyde de zinc renferme un peu de carbonate de potassium. On s'en assure en arrosant le résidu avec un peu d'eau et essayant avec le papier rouge de tournesol. Si la réaction est alcaline, on verse le liquide sur un petit filtre et on recommence le lavage, jusqu'à élimination du sel alcalin. L'oxyde de zinc est de nouveau calciné et pesé.

En présence du manganèse (que l'on reconnaît à la coloration brune du précipité calciné), le résidu calciné se compose de $ZnO + Mn^2O^3$. Pour déterminer la teneur en ce dernier, on décompose par l'acide chlorhydrique, on absorbe le chlore dans l'iodure de potassium et l'on titre l'iode devenu libre (voy. p. 321).

Comme la blende dégage lorsqu'on la grille de l'acide sulfureux, qui est employé pour préparer de l'acide sulfurique, la détermination de sa teneur en soufre offre aussi de l'intérêt au point de vue pratique. Pour effectuer cette détermination, le mieux est de transformer le soufre par oxydation en acide sulfurique et ce dernier en sulfate de baryum. On mélange intimement 1 gr. de la blende réduite en poudre très fine avec le mélange salin de 3 p. de chlorure de sodium, 4 p. de soude pure et 5 p. de chlorate de potassium, et l'on introduit le tout peu à peu dans un creuset de platine chauffé, en évitant le débordement de la masse. Après la réaction, on chauffe encore pendant quelque temps et on remue le dépôt avec une spatule en platine. Pour hâter la dissolution, on verse la masse sur une lame de platine ou sur une plaque de porcelaine, on place le creuset avec la masse saline dans une capsule en porcelaine et on dissout en chauffant. On filtre le liquide bouillant, on lave le précipité, jusqu'à ce que les gouttes qui tombent ne soient plus troublées par le chlorure de baryum. On acidifie le liquide avec de l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de baryum et on pèse le sulfate de baryum. $BaSO^4 \times 0,13744 = S$. On peut aussi procéder volumétriquement d'après la page 432, en éliminant l'acide carbonique par ébullition, sursaturant par l'ammoniaque, et titrant ensuite avec le chlorure de baryum normal et le chromate de potassium normal.

On peut aussi transformer le soufre en acide sulfurique à l'aide de l'acide azotique fumant. A cet effet, on humecte d'abord avec de l'eau l'essai pesé dans une capsule en porcelaine, on couvre avec un verre de montre et on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique entre le verre de montre et la capsule. Après avoir laissé agir l'acide pendant quelque temps, on chauffe au bain-marie ou au bain de sable, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de vapeurs rouges d'acide hypoazotique. Maintenant on évapore à siccité, on verse sur le résidu quelques centimètres cubes d'acide azotique

concentré, on évapore de nouveau, on humecte avec de l'acide chlorhydrique et l'on dissout dans l'eau en chauffant. Si le minerai renferme beaucoup de plomb, il reste toujours une partie du sulfate de plomb avec la gangue. Pour dissoudre ce sulfate, on verse la solution claire sur un filtre et on fait de nouveau bouillir le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique étendu. A la place de l'acide azotique, on peut aussi employer le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique recommandé par *Lunge* pour la décomposition des pyrites (p. 668).

Zinc métallique.

L'analyse du zinc métallique offre un intérêt particulier au chimiste qui s'en sert souvent pour réduire des sels de peroxyde de fer, pour précipiter le cuivre et le plomb à l'état métallique. Ce qui l'intéresse le plus, c'est donc la teneur du zinc en fer et en corps insolubles dans l'acide chlorhydrique ¹.

Il faut opérer sur des quantités un peu notables, parce que les matières étrangères sont en général en faible proportion.

On pèse exactement 5 ou 10 grammes de métal et on les dissout dans de l'acide chlorhydrique pur ou de l'acide sulfurique distillé. Il ne faut pas prendre d'acide sulfurique ordinaire qui renferme souvent du plomb et du fer. Pour empêcher l'action de l'air sur la dissolution, on ferme le ballon avec un bouchon traversé par un tube abducteur plongeant dans l'eau. Quand le dégagement de gaz a cessé, on ouvre le ballon, on le remplit avec de l'eau bouillie et on laisse déposer. Les parcelles métalliques en suspension se déposent rapidement au fond. On décante dans un ballon, on lave le dépôt et on réunit cette eau de lavage à la dissolution.

On titre avec la solution empirique décime de caméléon de la page 189, dont 1 C. C. = 0,001 gr. Fe. Dans un second gobelet de verre de dimensions à peu près égales, on verse une quantité d'eau distillé égale à celle du liquide soumis à l'essai et on la colore en rouge clair avec le caméléon de la burette. On note le nombre de gouttes ou de centimètres cubes. On place le second vase à côté du premier et on donne à l'essai une coloration égale à celle de l'eau pure. De la quantité de caméléon employée pour l'essai on retranche celle ajoutée à l'eau pure, et le reste des centimètres cubes donne en milligrammes la teneur en fer de l'essai.

Pour avoir la quantité du résidu et sa composition approximative, on le fait tomber dans un petit creuset en porcelaine bien léger, on enlève l'eau avec soin avec une pipette, en se débarrassant des dernières gouttes par

¹ Voy., pour le dosage des impuretés du zinc, *Balling, Manuel de l'art de l'essayeur*, p. 474; *J. Post, Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 341, et *Classen, Analyse quantitative*, 3^e édit. française.

imbibition avec un morceau de papier à filtre, on dessèche au bain d'air le creuset avec son contenu. On laisse refroidir le creuset dans l'exsiccateur et on détermine l'augmentation de poids.

Sur le résidu métallique on verse quelques gouttes d'acide azotique pur; s'il y a du cuivre, on s'en aperçoit à une coloration bleue; l'étain formera un précipité blanc. On chauffe avec précaution jusqu'à siccité, on reprend avec de l'eau distillée et on sépare du résidu par décantation.

Le liquide décanté renferme le plomb à l'état d'azotate. On ajoute de l'acide oxalique, on laisse déposer à chaud et on dose l'oxalate de plomb d'après la page 211 avec la solution empirique décime de caméléon. Il faut diviser par 10 le facteur du plomb ou transformer les C. C. de la solution décime empirique de caméléon en C. C. de solution empirique en reculant la virgule d'un rang vers la droite.

Pour *déterminer la valeur* du zinc, on mesure la quantité d'hydrogène qu'une certaine quantité de métal dégage, et avec cette quantité on calcule la teneur en métal. On peut se servir avec avantage du nitromètre de *Lunge* pour mesurer le volume de l'hydrogène.

Alliages de cuivre et de zinc.

(Laiton, tombac, similor.)

Pour doser le cuivre seul, on dissout l'alliage dans l'acide chlorhydrique, en ajoutant de l'acide azotique goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, et que tout soit dissous. On ajoute de l'acide sulfurique et du sulfate de potassium et l'on évapore au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique et l'acide azotique; s'il y a du plomb, il reste insoluble à l'état de sulfate. On dissout dans l'eau et l'on précipite le cuivre par électrolyse ou avec le zinc; on le pèse ou on le dose avec le caméléon empirique après l'avoir fait agir sur une dissolution de sulfate de peroxyde de fer, d'après la page 189.

Si l'on veut aussi doser le zinc, on dissout dans un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique et l'on chasse l'excès d'acide azotique en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique. On précipite le cuivre de la solution étendue au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique, on sépare par filtration le sulfure de cuivre, on chasse l'acide sulfhydrique en faisant bouillir, on sursature avec l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium jusqu'à ce qu'on ait redissous le zinc, que l'on dose avec le sulfure de sodium (page 424). Ou bien on ajoute au liquide séparé du sulfure de cuivre de l'acétate de sodium et l'on précipite le zinc à l'état de sulfure avec l'acide sulfhydrique. On lave le sulfure de zinc, on le fait digérer avec du sulfate de peroxyde de fer, et avec le caméléon empirique on conclut très exactement la quantité de zinc. Quant au sulfure de cuivre, on le

dose sous forme de sous-sulfure par calcination dans un courant d'hydrogène. On n'a pas de résultats nets en cherchant à doser les deux métaux avec le sulfure de sodium dans une dissolution ammoniacale, pas plus qu'en les séparant avec la glycose dans une liqueur alcaline.

L'emploi de l'électrolyse est le procédé le plus simple pour le dosage de tous les éléments.

Alliages de cuivre et d'étain.

(Bronze, métal des canons et des cloches.)

D'après les recherches de *Busse*, on peut facilement séparer quantitativement l'étain d'avec le cuivre à l'aide d'acide azotique de concentration déterminée. On arrose environ 0,5 gr. de l'alliage, dans une capsule en porcelaine couverte, avec à peu près 6 C. C. d'acide azotique à 1,5 de densité, et on ajoute peu à peu 3 C. C. d'eau environ. La décomposition achevée, on étend avec 50 C. C. d'eau bouillante, on laisse déposer l'oxyde d'étain, on filtre et on lave le précipité à l'eau bouillante jusqu'à élimination du cuivre. Pour déterminer le poids de l'oxyde d'étain, on fait tomber dans un creuset de porcelaine le précipité desséché et séparé du filtre, on incinère ce dernier sur le couvercle du creuset retourné, on humecte avec quelques gouttes d'acide azotique et on calcine.

Le résidu est SnO^2 .

Pour doser le cuivre dans le liquide filtré, on alcalise ce dernier avec de l'ammoniaque, on acidifie avec de l'acide acétique, et au liquide versé dans un flacon à l'émeri on ajoute de l'iodure de potassium. L'iode mis en liberté est tiré avec l'hyposulfite de sodium décime (voy. p. 304).

1 gr. de copeaux de bronze d'un canon de la fonderie de Spandau a fourni :

| | |
|--------------|-------------|
| Cuivre | 0,91238 gr. |
| Étain | 0,08647 — |
| Total..... | 0,99885 gr. |

Minerais de plomb ¹.

Le plomb se trouve ordinairement à l'état de sulfure, tantôt pur, mais le plus souvent mélangé avec d'autres sulfures, avec du quartz et des gangues diverses; on rencontre en outre le sulfate de plomb disséminé dans le grès (*Mechernich, Commern, Call, Maubach, Saint-Avauld*). Les usines métallurgiques ne sont pas en général fort exigeantes, car elles se contentent généralement du procédé par simple fusion, qui avec la galène pure

¹ Voy. *Balling, Manuel de l'art de l'essayeur*, p. 451, et *Post, Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 238.

donne souvent une perte de 6 pour 100. Dans un essai bien conduit avec la potasse, on obtient avec la galène pure 80 pour 100 de plomb, au lieu de 86,62 pour 100 qui s'y trouvent réellement. L'essai avec le flux noir (Freiberg, Przibram) donne 84 à 84,5 pour 100 de plomb, par conséquent encore une perte de 2 pour 100. La méthode de Belgique, de Stolberg, de Ramsbeker, qui consiste à fondre le minerai dans un creuset de fer avec de la potasse, du salpêtre, de la crème de tartre et du borax, ne donne encore que 84 pour 100.

Nous ferons d'abord remarquer qu'il n'existe aucune bonne méthode volumétrique de dosage du plomb qui convienne spécialement pour les essais métallurgiques. Les méthodes volumétriques proposées par *Domonte*, par *Streng*, par *Schwarz* et par moi ne sont pas entrées dans la pratique et ne répondent pas au but. Si l'on peut doser l'oxalate de plomb avec une grande précision à l'aide du caméléon (p. 211), on ne peut cependant que rarement en faire usage, parce qu'en présence du carbonate de calcium et d'autres métaux il faut tout d'abord séparer le plomb, ce qui rend l'analyse longue et compliquée. Les précipitations avec l'acide chromique et les phosphates ne peuvent pas être utilisées, parce que les précipités se déposent très lentement et que, au moment décisif, on ne peut plus rien voir. A la suite d'un grand nombre de tentatives inutiles pour trouver une méthode volumétrique, j'ai renoncé à l'emploi des liqueurs titrées et j'ai dû choisir parmi les méthodes pondérales. Tout bien considéré, je me suis arrêté à la plus ancienne méthode de séparation par l'acide sulfurique, estimant que l'exactitude est encore préférable à la rapidité.

1. Occupons-nous d'abord des *minerais oxydés*. Ils se composent (voy. plus haut) de grès, qui est imprégné de carbonate de plomb et qui contient généralement de la chaux, du peroxyde de fer, quelquefois aussi de la malachite. Un échantillon exactement pesé, prélevé sur un gros tas de minerai d'après les règles indiquées à propos des manganèses, est pulvérisé grossièrement, tamisé et mélangé intimement, et de cet échantillon on pèse une quantité pas trop petite (10 à 20 gr.). On chauffe le minerai avec de l'acide azotique étendu dans une capsule en porcelaine, que l'on couvre d'abord et qu'ensuite on découvre, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide azotique libre soit expulsée. On dissout dans l'eau bouillante et l'on filtre, ce qui est très rapide à cause de la présence du sable. Après lavage complet, on chauffe le liquide filtré et l'on précipite par l'acide sulfurique concentré en excès. Le précipité se dépose très rapidement, et après le refroidissement on peut décanter sans perte le liquide surnageant. L'action dissolvante de l'acide azotique est tout à fait annulée par l'excès d'acide sulfurique, et le liquide filtré retient si peu de plomb que, saturé par l'ammoniaque, il est à peine coloré par l'hydrogène sulfuré et ne donne pas de précipité avec le chromate de potassium. On filtre pour séparer le précipité, on

lave ce dernier d'abord avec de l'acide sulfurique dilué, puis avec de l'alcool étendu jusqu'à élimination de l'acide sulfurique, et, après dessiccation, on calcine dans un creuset en porcelaine. Après avoir débarrassé autant que possible le filtre du sulfate de plomb adhérent, on l'incinère sur le couvercle du creuset, et, après refroidissement du creuset, on humecte la cendre avec de l'acide azotique. On ajoute encore quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pur et on élimine les deux acides en chauffant avec précaution sur la lampe à gaz. On ne doit plus voir de vapeurs blanches d'acide sulfurique.

Sulfate de plomb $\times 0,68293 =$ plomb métallique. Il est à remarquer que de la solution très acide résultant de ce traitement il arrive souvent que la chaux ne se précipite pas du tout ou seulement après plusieurs heures sous forme de gypse. Ce dernier forme des groupes cohérents de grosses aiguilles cristallines, qui sont faciles à distinguer du précipité plombique pulvérulent. En présence du sulfate de calcium, il faudrait dissoudre le précipité plombique dans l'acide chlorhydrique étendu et précipiter ensuite le plomb par l'hydrogène sulfuré.

2. Les *minerais sulfurés* se composent généralement de galène, mélangée avec du sulfure de zinc, et des sulfures de cuivre et de fer. La galène pure était autrefois désagrégée par l'acide azotique, et le plomb se séparait alors sous forme de sulfate insoluble et d'azotate soluble. Il fallait alors séparer le sulfate de plomb de la gangue et le précipiter de nouveau. Ayant observé que la galène pure est dissoute par l'acide chlorhydrique et transformée en chlorure de plomb et hydrogène sulfuré, on put éviter ce travail. Mais la décomposition n'est complète que si l'on décompose immédiatement le chlorure de plomb, difficilement soluble, au moyen du zinc, et si l'on sépare le plomb métallique.

De la galène en poudre fine on pèse, suivant son degré et pureté, 2 à 10 gr., que l'on met dans un gobelet de verre avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré et il se sépare du chlorure de plomb. On chauffe pendant longtemps sur une toile en laiton jusqu'à ce que la réaction semble arrêtée. On ajoute un peu d'eau et l'on chauffe presque jusqu'à l'ébullition. Maintenant on suspend horizontalement dans le liquide, à l'aide d'un fil de laiton mou, un petit morceau de baguette de zinc, et on laisse reposer le tout dans un lieu chaud, le vase étant couvert. Tout le plomb se sépare sous forme d'une masse spongieuse flottant dans le liquide à la faveur des bulles d'hydrogène qu'elle renferme. Le reste de galène se dissout, tandis que le liquide saturé de chlorure de plomb est décomposé et peut recevoir de nouveau chlorure de plomb. On retire la baguette de zinc et on la plonge dans de l'eau pure avec l'éponge de plomb adhérente, on détache celle-ci et on suspend encore une fois le zinc dans le premier liquide. Lorsque, après un chauff-

fage prolongé, il ne se sépare plus de plomb spongieux, la précipitation est achevée

On lave le plomb et ensuite on le dose. Il ne convient pas de le peser à l'état métallique, parce qu'il est toujours en partie oxydé. Ici encore il faut préférer la transformation en sulfate. On dissout dans aussi peu que possible d'acide azotique et l'on voit en même temps si le plomb est mélangé avec de la gangue et si une filtration est nécessaire. On précipite le liquide filtré par l'acide sulfurique et on procède comme plus haut.

3. *Minerais mixtes*. Comme les plombs carbonatés de Mechernich et de Maubach semblent s'être formés aux dépens de la galène, on trouve souvent des gisements où celle-ci est intimement mélangée avec du carbonate de plomb. L'analyse est effectuée de la manière suivante.

L'échantillon, du poids de 10 gr., réduit en poudre fine, est bouilli avec de l'acide azotique étendu et la solution filtrée. A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber ce qui reste sur le filtre dans un gobelet de verre, et l'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique en ajoutant du zinc métallique. Il en résulte du plomb spongieux, que l'on dissout dans l'acide azotique, et on précipite cette solution par l'acide sulfurique séparément ou avec le liquide précédent, s'il s'agit seulement de déterminer la somme du plomb réel; ou bien, on traite de prime abord tout l'échantillon par l'acide chlorhydrique et le zinc, et l'on obtient la quantité totale de plomb sous forme d'éponge, que l'on dissout dans l'acide azotique. Avec la solution on procède comme il a été indiqué précédemment.

Souvent aussi le minerai contient du cuivre, reconnaissable à la couleur verte de la dissolution. Dans ce cas il faut traiter par l'acide azotique. Le plomb et le cuivre passent dans la solution azotique, de laquelle le plomb est séparé par l'acide sulfurique. Le liquide filtré renferme le cuivre, que l'on précipite sous forme de métal ou de protoxyde. On sature d'abord l'acide libre par le carbonate de potassium, on dissout ensuite du tartrate de sodium dans le liquide, on sursature par la potasse caustique et l'on ajoute de la glycose. Après digestion, le protoxyde de cuivre est séparé et titré avec la solution empirique de caméléon, d'après la page 214.

Il sera beaucoup plus simple de séparer le cuivre par électrolyse.

Plomb métallique ¹.

Les impuretés les plus ordinaires du plomb métallique sont le fer et le cuivre. Pour doser exactement ces métaux, qui sont en général en faible proportion, j'ai employé la méthode suivante :

¹ Voy., pour le dosage des métaux contenus dans le plomb : Balling, *Manuel de l'art de l'essageur*, p. 455; Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 292, et Classen, *Analyse quantitative*, 3^e édit. française.

On pèse exactement 100 gr. de plomb, ce qui n'est pas difficile, et dans un ballon assez grand on les dissout à l'aide d'acide azotique très étendu et pur. La dissolution, qu'il faut aider par la chaleur, se fait assez lentement; elle dure de 3 à 6 heures avec le poids que nous avons pris. Lorsque tout le plomb est dissous, on reconnaît à la limpidité du liquide s'il y a du carbone, de l'antimoine, de l'étain ou du soufre. Un trouble blanc peut indiquer de l'étain, de l'antimoine ou du sulfate de plomb. Dans ce cas, on filtre et l'on cherche ces corps dans le résidu.

Dans le liquide limpide un peu étendu, on précipite le plomb par l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le liquide surnageant ne donne plus de précipité par une nouvelle addition d'acide. Le sulfate de plomb est presque complètement insoluble dans un liquide contenant de l'acide sulfurique en excès, malgré la présence d'acide azotique, et le peu qui pourrait rester dissous sera précipité plus tard.

On sépare le sulfate de plomb en filtrant et on le lave. Le liquide filtré est évaporé d'abord dans une capsule en porcelaine et ensuite dans une capsule en platine jusqu'à siccité complète, ce qui chasse l'excès d'acide sulfurique et d'acide azotique, et le résidu renferme des sulfates de plomb, de cuivre et de fer. On ajoute de l'eau, quelques gouttes d'acide sulfurique; on chauffe à l'ébullition et l'on filtre. Il reste un peu de sulfate de plomb, le cuivre et le fer sont passés dans la dissolution. On chauffe celle-ci à l'ébullition et l'on y fait passer un courant d'acide sulhydrique qui précipite le cuivre à l'état de sulfure et laisse le fer en dissolution à l'état de protoxyde. Lorsque la précipitation est achevée, on chasse l'excès d'acide sulhydrique en faisant bouillir et l'on filtre chaud. Le sulfure de cuivre précipité à la température d'ébullition ne s'oxyde pas sur le filtre et ne se redissout pas; on peut le laisser humide pendant un jour à l'air sans qu'il se modifie.

Dans le liquide filtré on dose le protoxyde de fer avec le caméléon.

Avec de l'eau chaude on fait passer le sulfure de cuivre du filtre dans une capsule en porcelaine ou en platine, on ajoute un peu d'acide azotique, une goutte d'acide sulfurique et on évapore à siccité. Il reste du sulfate de cuivre anhydre. On le dissout dans l'eau chaude, on verse dans un flacon à l'émeri et on ajoute de l'iodure de potassium pur; la décomposition achevée, on titre l'iode avec une solution centime d'hyposulfite (2,476 gr. dans un litre) et la solution d'amidon.

Quand il s'agit d'aussi petites quantités de substances, la méthode volumétrique est excellente; les résultats ne dépendent pas du poids du filtre et de ses cendres. Si par exemple on n'a que quelques milligrammes de peroxyde de fer, toute certitude cesse si les cendres du filtre représentent seulement 3 milligrammes. Comme on ne détermine pas ces cendres avec le filtre lui-même, mais avec un autre de même dimension, un mil-

ligramme de différence dans le poids des cendres sur 2 milligrammes de peroxyde de fer emporte de suite une erreur de 50 p. 100.

Le dosage du cuivre par la précipitation de l'iode, suivant *de Haen et Frésenius*, ne laisse rien à désirer quand on opère avec du sulfate de cuivre pur, ce qui arrive ici. On reconnaît à l'iodure précipité qu'on a bien du cuivre entre les mains. S'il y avait un métal étranger mêlé au cuivre, il ne serait pas titré en même temps, tandis qu'on pourrait, en employant la balance, le peser avec lui ¹.

Relativement au dosage électrolytique du cuivre, voy. ce dernier.

Acétate neutre de plomb.

Il n'est jamais falsifié avec intention. Les sels peu chers, comme le chlorure de sodium et les sulfates de sodium et de magnésium, ne peuvent guère y être mélangés, parce qu'on s'apercevrait immédiatement de leur présence en dissolvant le sel de plomb. Sa valeur dépend de l'absence de coloration et de l'état de siccité. L'acétate neutre de plomb est fortement décomposé par l'acide carbonique de l'atmosphère; de l'acide acétique est alors mis en liberté et volatilisé, et le reste ne se dissout plus dans l'eau bouillante en un liquide clair, mais donne un dépôt de carbonate de plomb.

Pour l'essai, on détermine l'eau par dessiccation à 120°. La teneur exacte en eau s'élève, d'après la formule $Pb (C^2H^3O^2)^2, 3H^2O = 488,995$, à 14,254 p. 100. On en dissout ensuite 10 gr. dans l'eau distillée bouillante et on filtre sur un filtre pesé dans un ballon de 250 C. C. Le carbonate de plomb reste. Avec de l'eau on étend 50 C. C. = 2 gr. de sel, on chauffe fortement et on ajoute un excès d'acide oxalique. En chauffant jusqu'à ce que la liqueur commence à bouillir, l'oxalate de plomb se rassemble en un précipité dense et le liquide surnageant est tout à fait incolore. On mélange le précipité lavé avec de l'acide sulfurique et on titre avec la solution empirique de caméléon. $Fe \times 1,989 =$ oxyde de plomb; $Fe \times 3,382 =$ acétate neutre de plomb. On fait bouillir 50 C. C. de la solution avec un volume mesuré de carbonate de sodium normal, on filtre et on mesure l'excès de soude avec l'acide chlorhydrique normal. Le reste donne l'acide acétique anhydre, qui s'élève dans le sel pur à 26,921 p. 100.

2 gr. d'acétate neutre de plomb furent précipités par l'acide oxalique et l'oxalate de plomb fut lavé. La liqueur filtrée était à peine colorée par le sulfure d'ammonium. L'oxalate de plomb était — 60,1 C. C. de caméléon empirique = 0,601 gr. Fe, qui multipliés par 1,989 donnent 1,1965 gr. d'oxyde de plomb = 59,82 p. 100. 1 gr. d'acétate neutre de plomb

¹ Voy. *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VIII, 148.

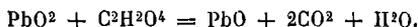
fut précipité par le carbonate de sodium; on fit bouillir, et le carbonate de plomb calciné dans un creuset en porcelaine laissa 0,598 gr. = 59,8 p. 100 d'oxyde de plomb. Le dosage de l'acide acétique se fait d'après la méthode décrite page 177.

*Frésenius*¹ a indiqué, pour la détermination de la valeur de l'acétate neutre de plomb, une méthode qui consiste à décomposer le sel pesé par l'acide sulfurique et à porter à un volume déterminé dans un ballon jaugé le produit de la décomposition. On laisse déposer; le liquide clair renferme tout l'acide acétique et un petit excès d'acide sulfurique. Dans une quantité mesurée de ce liquide on titre l'acide total par la lessive normale de soude, et l'acide sulfurique par la baryte, et avec ces données on calcule la quantité de l'oxyde de plomb et de l'acide acétique. Comme la méthode comporte un dosage pondéral d'acide sulfurique, elle est peu convenable pour les essais techniques. La tentative que j'ai faite pour doser les acétates à l'aide du sulfocyanure de potassium ne m'a pas donné des résultats suffisamment précis. Si à un acétate on ajoute du perchlorure de fer et du sulfocyanure de potassium, il ne se produit pas la coloration rouge de sang que l'on connaît, tant qu'il reste de l'acide acétique. Mais l'acétate est peu à peu décomposé par l'acide chlorhydrique normal et alors la coloration rouge apparaît, mais pas subitement et pas très intense. D'après *Frésenius*², le mieux est de distiller le pyrolignite de chaux avec de l'acide phosphorique et de titrer dans le liquide distillé l'acide acétique avec la soude normale ou la baryte. Si l'on filtre l'essai, un dosage de chaux est suffisant : on fait bouillir avec de l'acide oxalique libre, on laisse refroidir et on mesure avec le caméléon empirique. Seulement il faut rechercher s'il n'y a pas d'acide chlorhydrique.

Minium.

*F. Lux*³ base une méthode de détermination de la valeur du minium sur le dosage de la teneur en peroxyde à l'aide de l'acide oxalique normal et de la teneur en plomb total au moyen du bichromate de potassium.

Avec l'acide oxalique, le peroxyde de plomb se décompose en oxyde de plomb et acide carbonique :



Pour doser le peroxyde de plomb, on fait digérer 2,07 gr. de minium, dans une grande capsule en porcelaine, avec 20 à 30 C. C. d'acide azo-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIII, 30.

² *Ibid.*, V, 315, et XIV, 172.

³ *Ibid.*, XIX, 153.

tique étendu. Au bout de quelques minutes, le minium est décomposé en peroxyde de plomb insoluble et azotate de plomb soluble. Au liquide on ajoute 50 C. C. d'acide oxalique $\frac{1}{5}$ normal et on fait bouillir. Le peroxyde de plomb entre bientôt en dissolution, tandis que les substances étrangères — sable, spath pesant, sulfate de plomb, etc. — restent non dissoutes. Sans filtration préalable, on titre l'acide oxalique en excès avec une solution de caméléon équivalente. Comme le permanganate de potassium est décomposé en solution azotique par l'acide oxalique encore moins rapidement qu'en présence d'acide sulfurique, on ajoute directement 5 à 10 C. C. de la solution de caméléon, qui est immédiatement décolorée, et en continuant l'addition de la liqueur la décomposition se fait plus rapidement. Seulement vers la fin de l'opération il faut chauffer pendant 12 minute, afin d'être sûr que la coloration rose ne disparaît plus.

Si l'on retranche des 50 C. C. les centimètres cubes de solution de caméléon qui sont nécessaires pour le titrage de l'excès, la différence correspond au peroxyde de plomb.

Pour trouver la teneur en oxyde de plomb, on détermine la teneur totale en plomb et l'on retranche la quantité de plomb correspondant au peroxyde. Pour effectuer cette détermination, on décolore la solution rouge avec une goutte d'acide oxalique, on neutralise par l'ammoniaque et l'on ajoute un excès d'acétate de sodium. *Lux* dose maintenant le plomb avec une solution de bichromate de potassium à 14,761 gr. par litre. Les centimètres cubes employés de cette dissolution indiquent la teneur centésimale en plomb.

Les analyses de minium du commerce montrent combien ce produit s'éloigne de la composition Pb^3O^4 . En voici quelques-unes :

| | | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| PbO ² | 33,6 | 26,7 | 24,7 | 23,5 | 23,0 | 22,7 | 20,4 | p. 100. |
| PbO..... | 65,0 | 70,3 | 89,9 | 70,9 | 64,1 | 71,1 | 75,6 | — |
| Substances étrangères. | 1,4 | 3,0 | 5,4 | 5,6 | 12,9 | 6,1 | 4,0 | — |

Alliages d'étain et de plomb.

(Poterie d'étain, soudure tendre, étain en feuilles.)

Pour décomposer l'alliage, on emploie l'acide azotique à 1,5 de densité et l'on procède pour la séparation et le dosage de l'oxyde d'étain comme il a été indiqué précédemment (voy. Alliages de cuivre et d'étain, p. 691). L'oxyde d'étain $\times 0,78616 =$ étain.

Pour doser le plomb, on précipite le liquide filtré bouillant par l'acide oxalique et l'on chauffe jusqu'à ce que l'oxalate d'étain précipité soit devenu dense. La quantité du plomb est calculée avec celle de l'acide oxalique, que l'on détermine à l'aide de la solution empirique de caméléon, d'après la page 211. $Fe \times 1,8467 = Pb$.

Exemple : 0,633 gr. d'étain en feuilles ont donné 0,169 gr. $\text{Sn O}_2 = 0,1328$ gr. d'étain; l'oxalate de plomb a exigé 27 C. C. de caméléon empirique $= 0,270$ gr. $\text{Fe} \times 0,78616 = 0,4996$ gr. Pb; soit un total de 0,634, au lieu de 0,633 gr.

Alliages de plomb et d'antimoine.

(Plomb aigre, métal des caractères.)

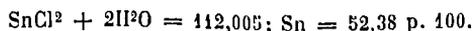
Le métal des caractères est souvent composé de 8 parties de plomb et 2 p. d'antimoine.

On dissout l'échantillon pesé dans de l'acide azotique de concentration moyenne, on ajoute de l'acide tartrique et on chauffe en ajoutant de l'eau, jusqu'à dissolution complète. On précipite ensuite le plomb avec un excès d'acide sulfurique concentré, on porte le sulfate de plomb sur un filtre et on en détermine le poids. On neutralise le liquide filtré par l'ammoniaque, on le mélange avec du sulfure d'ammonium jaune, qui maintient l'antimoine en dissolution sous forme de sulfosel et ne laisse déposer que de petites quantités de sulfure de plomb et de soufre. Après filtration, on ajoute de l'acide chlorhydrique en léger excès, et il se forme un précipité de soufre doré. On lave ce dernier, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition, on mélange avec du tartrate de sodium et du bicarbonate de potassium et l'on titre avec la solution décime d'iode d'après la page 296. Ou bien on dissout l'essai pesé dans une capsule en porcelaine avec de l'acide azotique, on évapore à siccité, et on recommence ainsi plusieurs fois en ajoutant de l'acide azotique. L'antimoine se transforme alors en acide antimonique insoluble. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique et d'eau, on chauffe un peu et on laisse le liquide s'éclaircir par le repos, on décante le liquide clair surnageant l'acide antimonique et on répète plusieurs fois le même traitement, jusqu'à ce que le liquide décanté ne renferme plus de plomb. Maintenant on précipite le plomb par l'acide sulfurique, comme précédemment, puis on dessèche complètement l'acide antimonique et on en détermine le poids en pesant de nouveau la capsule. Ici il faut éviter l'emploi du filtre, parce que sa combustion entraîne toujours la réduction de l'acide antimonique et une perte. $\text{Acide antimonique} \times 0,75092 = \text{antimoine}$. L'antimoine obtenu contient généralement du plomb.

Lorsque, dans les analyses des alliages de plomb et d'antimoine, le dosage de ce dernier offre une importance particulière, on emploie avec beaucoup d'avantage la méthode électrolytique pour doser l'antimoine. *Classen* a exactement déterminé les conditions dans lesquelles l'antimoine est précipité à l'état métallique de sa solution dans le sulfure de

sodium au moyen du courant électrique. Ce procédé offre en outre l'avantage de pouvoir être employé en présence de l'acide arsénique. Dans le laboratoire de la Société Stolberg et Westphalie, à Stolberg, tous les dosages d'antimoine dans le plomb aigre sont effectués par ce moyen. Le procédé appliqué spécialement au plomb aigre est le suivant ¹ : 2,5 gr. de l'alliage divisé sont mélangés dans un ballon de 250 C. C. avec 20 C. C. d'eau, 4 C. C. d'acide azotique concentré à 1,4 et 10 gr. d'acide tartrique pur, et l'on fait digérer le tout au bain de sable jusqu'à dissolution complète. On étend la solution avec de l'eau, on ajoute 4 C. C. d'acide sulfurique (1 p. H²SO³ et 2 p. H²O), on étend avec de l'eau jusqu'à la marque, on agite et on laisse le précipité de sulfate de plomb se déposer. Du liquide clair on prend avec une pipette 50 C. C., on alcalise avec une lessive de soude et on mélange avec 50 C. C. d'une solution de sulfure de sodium saturée à froid. Il se sépare encore de petites quantités de sulfure de plomb avec du sulfure de fer, etc. Si l'on emploie pour la précipitation de l'antimoine le cône en platine représenté p. 680, il n'est pas nécessaire de filtrer le précipité; on verse la solution d'antimoine, filtrée ou non, dans une capsule de platine convenable (voy. p. 617), et on décompose avec un courant donnant au voltamètre de 1 à 2 C. C. de gaz détonant par minute. Pour produire ce courant, on emploie soit une batterie composée d'éléments de *Meidinger*, soit deux éléments de *Bunsen*. Au bout de 10 à 12 heures, la réduction est achevée. On décante le liquide, on lave quatre fois successivement avec de l'eau et trois avec de l'alcool, on dessèche quelques instants à 80-90° et on pèse.

Sel d'étain.



Le procédé le plus commode pour l'essai du sel d'étain du commerce consiste à employer la solution décime de chromate de potassium, avec la solution d'amidon et l'iodure de potassium, c'est-à-dire la méthode primitive de *Streng*. Comme ce corps finit avec le temps par attirer l'oxygène et qu'il se forme de l'oxyde d'étain, il importe de déterminer combien il renferme encore d'étain à l'état de protochlorure. On prend le titre avec de l'étain pur, précipité par le zinc, dont on dissout 0,5 gr. dans un excès d'acide chlorhydrique, dans un tube à essais, en présence d'une lame de platine ou dans une capsule en platine couverte. La dissolution achevée, on ajoute de la solution d'amidon et quelques gouttes d'iodure de potassium et on fait couler la solution de chrome décime (4,911 gr. de bichro-

¹ Communication inédite de Nissenon, chimiste à Stolberg.

mate de potassium dans 1 litre), jusqu'à ce que la couleur bleu verdâtre transparente de chlorure de chrome ait été remplacée par la couleur bleu foncé opaque de l'iodure d'amidon. On traite de la même manière une quantité pesée de sel d'étain par l'acide chlorhydrique et les autres réactifs. Le sel d'étain oxydé donne en se dissolvant un précipité blanc insoluble, difficile à filtrer, mais qui ne nuit pas au dosage. 0,5 gr. d'étain pur ont exigé 80,8 C. C. de solution de chrome décime, d'où 1 C. C. = $\frac{0,5}{80,8} = 0,00618$ gr. d'étain. Il faut éviter d'étendre inégalement et trop fortement les dissolutions. 1 gr. d'une préparation ancienne a employé 32,2 C. C. de solution de chrome. Nous avons donc $80,8 : 1 = 32,2 : x$, d'où $x = 0,260176$ gr. Le sel d'étain ne contenait donc que 26,0176 p. 100 d'étain sous forme de protochlorure, au lieu de 56,05 p. 100.

Nickel dans ses minerais.

Le nickel dans les minerais sulfurés est ordinairement en très petite quantité, mélangé avec de fortes proportions d'autres sulfures métalliques. Ces derniers sont en général des pyrites de fer, avec du cuivre, du cobalt, du manganèse, du zinc, du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic.

A cause de l'importance industrielle du nickel, il est très nécessaire de pouvoir le doser dans un minerai et avec lui les autres métaux qui ont de la valeur, tels que le cuivre et le cobalt. Une analyse complète du minerai ne serait utile ni au point de vue technique, ni au point de vue purement scientifique. Ce qu'il importe surtout, c'est de doser exactement le métal le plus utile, le nickel. Il faut pour cela diriger l'analyse de façon à éliminer préalablement tous les métaux étrangers, afin qu'on n'ait pas à s'en préoccuper. On peut suivre dans ce but différentes méthodes.

On fait digérer avec de l'eau régale le minerai en poudre très fine jusqu'à dissolution complète, on évapore à siccité et l'on transforme les azotates en chlorures par évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique concentré. On mélange le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute de l'eau et on chauffe. Maintenant on verse la solution avec la gangue dans un gobelet de verre et l'on fait passer pendant longtemps un courant d'hydrogène sulfuré, d'abord à chaud et ensuite à froid. On filtre pour séparer les sulfures de cuivre, d'arsenic, etc., et l'on élimine l'excès d'hydrogène sulfuré du liquide filtré en faisant bouillir. Pour décomposer le reste de minerai, ainsi que pour transformer le protoxyde de fer en peroxyde, on mélange avec de l'eau de brome ou mieux avec du peroxyde d'hydrogène et l'on chauffe. On peut maintenant séparer le fer du nickel en précipitant le premier à l'état d'acétate ou de carbonate basiques, ou bien précipiter le nickel sous forme d'oxalate et maintenir le fer en solution.

Pour précipiter le fer sous forme d'acétate, on neutralise avec du car-

bonate de sodium, jusqu'à ce qu'il en résulte un léger trouble persistant, mais qu'il ne se forme pas de précipité (le liquide doit avoir encore une réaction acide), on ajoute quelques grammes d'acétate de sodium et l'on fait bouillir. On filtre le précipité de fer et on le lave à l'eau bouillante. Une seule précipitation du fer ne suffit pas pour séparer complètement le nickel. Il faut redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et recommencer la précipitation. Pour séparer le fer sous forme de carbonate basique, on neutralise la majeure partie de l'acide par l'ammoniaque et ensuite on ajoute une solution étendue de carbonate d'ammonium, jusqu'à ce que le liquide se trouble. On fait bouillir et tout le fer se précipite sous forme de sel basique.

On filtre le précipité et on le lave à l'eau bouillante. Par cette opération, le nickel n'est pas non plus complètement séparé. Pour obtenir une séparation complète, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipite la solution bouillante par un grand excès d'ammoniaque.

Pour doser le nickel, il convient de le séparer d'abord sous forme de sulfure. On mélange avec de l'ammoniaque, si l'on a employé la première méthode de séparation, on ajoute du sulfure d'ammonium en très léger excès et on acidifie faiblement avec l'acide acétique. En chauffant le liquide à l'ébullition, tout le sulfate de nickel se précipite; on le filtre, et après lavage et par calcination en contact de l'air on le transforme en protoxyde de nickel, NiO , ou bien en nickel métallique en calcinant au milieu d'un courant d'hydrogène. S'il y a du zinc, ce dernier passe dans le précipité de nickel; une séparation préalable du zinc est donc nécessaire. Si l'on a séparé le fer par ébullition avec l'acétate de sodium, on ajoute encore un peu d'acide acétique et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qu'il ne faut pas prolonger au delà du temps nécessaire pour la précipitation du zinc, parce que sans cela on précipite facilement une partie du nickel avec le zinc. Si le précipité obtenu n'est pas d'un bleu pur, on filtre, on lave avec de l'eau additionnée d'un peu d'azotate d'ammonium et on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique. Après élimination de l'hydrogène sulfuré par ébullition, on neutralise exactement l'acide chlorhydrique par le carbonate de sodium. On ajoute de ce dernier une quantité suffisante pour qu'il se produise un précipité persistant et on le redissout avec une très faible quantité d'acide chlorhydrique. Dans ce liquide on fait passer pendant quelques instants un courant d'hydrogène sulfuré, on ajoute quelques gouttes d'une solution étendue d'acétate de sodium, on laisse déposer le précipité et l'on filtre. Pour doser le nickel dans le liquide filtré, on concentre par évaporation et on précipite la solution bouillante dans une capsule en porcelaine avec une lessive de potasse ou de soude en léger excès. On filtre le précipité, on le lave à l'eau bouillante et on le calcine. Dans le protoxyde de nickel pesé (NiO) il faut rechercher

la présence de la potasse ou de la soude, et si c'est nécessaire épuiser par l'eau et calciner de nouveau.

Si la séparation a été effectuée au moyen du carbonate d'ammonium, on acidifie pour séparer le zinc du nickel avec de l'acide acétique et on procède comme plus haut.

Du liquide débarrassé du zinc on sépare le nickel à l'état de sulfure et on transforme ce dernier en protoxyde ou en métal.

S'il y a du manganèse, celui-ci passe dans le précipité produit par le sulfure d'ammonium. On l'élimine en arrosant ce dernier avec un mélange de 1 partie d'acide chlorhydrique à 1,12 et 6 p. de solution saturée d'hydrogène sulfuré, on filtre après quelques instants de repos et on lave le résidu insoluble avec la solution d'hydrogène sulfuré additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Pour séparer le nickel sous forme d'oxalate¹, on fait bouillir le premier liquide filtré provenant de la filtration du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, afin d'éliminer ce dernier; on oxyde avec l'eau de brome ou le peroxyde d'hydrogène, et on évapore à siccité. Il faut terminer le chauffage au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches d'acide sulfurique. Après refroidissement, on oxyde de nouveau par le peroxyde d'hydrogène ou l'eau de brome, et, afin de transformer en oxalate double soluble, on ajoute une quantité d'oxalate de potassium égale à six ou sept fois le poids de la substance; on chauffe, et avec un peu d'acide acétique on fait entrer en dissolution le reste de l'oxyde de fer. La solution étendue avec de l'eau, à 25 C. C. environ, est chauffée à l'ébullition et additionnée, peu à peu et en agitant, de son volume d'acide acétique cristallisable. On abandonne le liquide pendant environ six heures sur le bain de sable et ensuite on filtre le précipité d'oxalate de nickel. On lave ce dernier avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'alcool et d'eau, jusqu'à ce que le liquide filtré évaporé sur une lame en platine ne laisse plus de résidu, et ensuite on le transforme de protoxyde de nickel, que l'on pèse.

En présence de zinc et de manganèse, ces métaux passent dans le précipité de nickel. On dissout alors le protoxyde de nickel dans l'acide chlorhydrique, on neutralise par le carbonate de sodium et ensuite on procède comme précédemment.

Les minerais de nickel contiennent généralement des quantités notables de cobalt, comme les minerais de cobalt renferment toujours du nickel. Lorsqu'il s'agit du dosage du cobalt, on dissout dans l'acide chlorhydrique le protoxyde de nickel ou le mélange obtenu par réduction dans un courant d'hydrogène, et l'on évapore au bain-marie la solution à siccité. On dissout

¹ Classen, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 380.

le résidu dans 1 ou 2 C. C. d'eau, en ajoutant si c'est nécessaire quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on mélange avec une lessive de potasse ou de soude en léger excès, et l'on dissout le précipité produit par ce réactif dans l'acide acétique concentré. On ajoute de ce dernier une quantité un peu plus que suffisante pour la dissolution et ensuite on précipite avec un excès de solution d'azotite de potassium complètement saturée à froid. Comme la préparation commerciale contient toujours beaucoup de carbonate de potassium, il faut s'assurer après la précipitation si le liquide offre encore une réaction nettement acide, et si c'est nécessaire on ajoute encore un peu d'acide acétique, puis on chauffe doucement pendant quelques instants. Après un repos de vingt-quatre heures on filtre l'azotite de cobalt et de potassium et on lave jusqu'à élimination du nickel avec une solution de 1 p. d'acétate de potassium dans 9 p. d'eau, à laquelle on a ajouté un peu d'azotite de potassium acidifié par l'acide acétique, et l'on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique concentré. On élimine l'excès d'acide par évaporation et l'on précipite la solution étendue d'eau avec une lessive de potasse ou de soude en léger excès. Le précipité lavé à l'eau bouillante est réduit par calcination dans un courant d'hydrogène, et le cobalt qui en résulte est pesé après refroidissement dans un courant d'hydrogène.

Pour doser le nickel dans le liquide filtré résultant de la séparation de l'azotite de cobalt et de potassium, on mélange avec un excès d'acide chlorhydrique, on fait bouillir pour décomposer les azotites et on neutralise par l'ammoniaque. De ce liquide, on précipite le nickel à l'état de sulfure en y mélangeant un léger excès de sulfure d'ammonium, et ensuite on acidifie avec l'acide acétique. On procède du reste comme il a été dit plus haut.

Ordinairement il suffit de déterminer la somme du cobalt et du nickel et la quantité du premier; on a le nickel par différence. Dans ce but, on réduit le précipité de nickel au milieu d'un courant d'hydrogène, on pèse après refroidissement dans le même gaz, et dans la solution chlorhydrique des métaux on dose le cobalt comme il a été dit.

Lorsqu'on emploie pour la précipitation du nickel des alcalis caustiques, les résultats sont toujours un peu trop forts. On en obtient d'exacts en précipitant le nickel par électrolyse. On peut se servir pour cela du précipité d'oxalate de nickel, que l'on dissout dans un excès d'oxalate d'ammonium.

Argentan.

L'argentan est un alliage des trois métaux cuivre, zinc et nickel, que l'on ne peut séparer que très difficilement. Leurs oxydes sont isomorphes, en

ce sens qu'ils peuvent se remplacer sans altérer la forme cristalline dans certains sels doubles qu'ils forment avec le sulfate d'ammonium et celui de potassium.

Pour séparer le cuivre des deux autres métaux, on peut suivre deux méthodes différentes : on précipite le cuivre soit à l'état de sulfure, soit à l'état de sulfocyanure. La première méthode ne réussit qu'en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, parce que sans cela du sulfure de zinc se précipite avec le cuivre. On dissout l'alliage (environ 0,5 gr.) dans l'acide azotique, on évapore au bain-marie, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré et on évapore de nouveau. On dissout le résidu dans à peu près 50 C. C. d'eau, on ajoute 20 C. C. environ d'acide chlorhydrique étendu, on chauffe à l'ébullition et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide soit refroidi; on filtre le sulfure de cuivre, on le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique à 1,05, préalablement saturé d'hydrogène sulfuré, puis avec une solution d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit éliminé du précipité de cuivre. Le sulfure de cuivre peut être dosé tel quel par calcination dans un courant d'hydrogène ou sous forme de cuivre métallique par précipitation de la solution avec le cadmium ou le zinc, ou mieux par électrolyse (voy. p. 680).

Dans le liquide filtré séparé du sulfure de cuivre il faut éliminer par évaporation au bain-marie l'excès d'acide chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré. Pour séparer le zinc du nickel, on procède comme il est indiqué plus loin.

Le sulfure de cuivre contient généralement un peu de sulfure de zinc, de sorte qu'on est obligé de redissoudre le précipité et de recommencer la séparation. La précipitation du cuivre à l'état de sulfocyanure est plus simple et donne de meilleurs résultats. On dissout l'alliage dans l'acide azotique et on transforme les azotates en sulfates, en ajoutant après refroidissement 1 C. C. environ d'acide sulfurique concentré et chauffant au bain-marie jusqu'à élimination de l'acide azotique. On dissout le résidu dans un peu d'eau, on ajoute environ 50 C. C. d'acide-sulfureux saturé et une solution de 2 gr. environ de sulfocyanure de potassium. Au bout de douze heures, tout le sulfocyanure de cuivre s'est précipité. On filtre ce dernier sur un filtre desséché à 110° et pesé et on lave par décantation avec de l'eau froide, jusqu'à ce que quelques gouttes de liquide filtré ne troublent plus la solution d'azotate d'argent. Avec le sulfocyanure de cuivre, CuCAzS , desséché à 110°, on calcule le cuivre.

Dans le liquide filtré, il faut d'abord détruire l'excès de sulfocyanure de potassium. A cet effet, on évapore au bain-marie en ajoutant de l'acide azotique, environ 10 C. C., on dissout le résidu dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et on étend de façon qu'il y ait environ 1 gr. d'oxyde de zinc et de protoxyde de nickel pour 500 C. C. au moins.

On neutralise par le carbonate de sodium et l'on procède du reste comme pour les minerais de nickel (p. 701). En précipitant une seule fois le zinc de la solution acétique par l'hydrogène sulfuré, on obtient rarement un résultat satisfaisant; le précipité offre ordinairement une couleur foncée par suite de son mélange avec du sulfure de nickel. Pour éliminer ce dernier, on filtre, on lave avec de l'eau additionnée d'un peu d'azotate d'ammonium, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau le zinc. La séparation du zinc d'avec le nickel réussirait mieux en présence d'acide formique qu'en présence d'acide acétique. Pour transformer les chlorures en formiates, on mélange la solution chlorhydrique avec une quantité suffisante de formiate d'ammonium (ou de sodium) et l'on précipite le zinc par le gaz hydrogène sulfuré. En aucun cas il ne faut faire passer le courant de ce dernier gaz pendant plus longtemps que cela n'est absolument nécessaire pour la précipitation du zinc.

H. Maste s'est beaucoup occupé de l'emploi des méthodes volumétriques pour l'analyse de l'argentan et il a fait à ce sujet de précieuses observations, dont les résultats sont presque tous négatifs. Il a trouvé tout d'abord que, lorsqu'on précipite le zinc et le nickel ensemble à l'état de sulfures, on ne peut plus les séparer complètement par l'acide chlorhydrique étendu. Il a vu aussi que, les deux oxydes étant précipités et redissous dans le cyanure de potassium, le sulfure de sodium produit bien un précipité de sulfure de zinc, mais tout le zinc est loin d'être éliminé. La méthode de *Wæhler* ne réussit pas mieux; elle consiste à dissoudre les oxydes dans l'acide cyanhydrique et à précipiter le zinc avec le sulfure de sodium ou de potassium. En chauffant le liquide séparé par filtration d'avec le sulfure de zinc, il se trouble de nouveau et laisse encore déposer du sulfure de zinc de texture grenue. On n'est donc pas certain de la précipitation complète du zinc. Enfin, *Maste* a trouvé que le précipité noir de peroxyde de nickel, fourni par l'hypochlorite de sodium, n'a pas une composition constante et que son dosage volumétrique avec le sel double de fer donne des résultats inexacts.

Dans un long travail, *Klaye* et *Deus*¹ ont confirmé les remarques de *Maste*.

Pour comparer les résultats des deux genres d'analyse, *Maste* fit l'analyse d'un argentan. On pesa 2,016 gr. de l'alliage, on fit dissoudre dans l'acide azotique, ce qui ne sépara pas d'oxyde d'étain, on évapora à siccité avec de l'acide sulfurique pour trouver le plomb; on reprit par l'eau, on filtra, on précipita d'abord le cuivre par l'acide sulfhydrique², puis le

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, X, 490.

² Relativement à l'exactitude de la séparation du cuivre d'avec le zinc par précipitation avec l'hydrogène sulfuré, voyez plus haut.

zinc en rendant acétique le liquide filtré; les oxydes furent, à la façon ordinaire, précipités, calcinés et pesés. On trouva :

| | | |
|-------------|--------------------------------|---------------|
| Cuivre..... | 1,2356 gr..... | 61,29 p. 100. |
| Zinc..... | 0,5333 | 26,45 — |
| Nickel..... | 0,2537 | 12,58 — |
| Plomb..... | 0,0072 | 0,36 — |
| | <u>2,0298</u> au lieu de 2,016 | 100,68 — |

Pour opérer par liqueur titrée, on fit dissoudre 4,008 gr. d'argentan, et l'on fit 300 C. C. de la solution, que l'on soumit aux réactions suivantes :

1. Dans 50 C. C. on précipita le cuivre avec un fil de fer : on trouva 0,4035 gr., au lieu de 0,409 gr.

2. Dans 50 C. C. on précipita le cuivre avec le zinc : cela donna 0,418 gr., au lieu de 0,409 gr.

3. Dans 50 C. C. on précipita le cuivre par l'acide sulfhydrique, puis le zinc avec le même acide, après avoir ajouté de l'acétate de sodium. On eut 0,107 gr. de zinc, au lieu de 0,176 gr.

4. 50 C. C. furent traités par l'hypochlorite de sodium et la potasse caustique, puis le peroxyde de nickel fut dosé avec le sel double de fer. On trouva 0,067 gr. de nickel, au lieu de 0,084 gr.

En répétant la même analyse, on n'eut pas de résultats plus concordants. *Maste* pensa alors pouvoir tirer parti du composé constant d'acide oxalique et de protoxyde de nickel, qui, en l'absence d'acides minéraux, est insoluble non seulement dans l'eau, mais dans l'acide oxalique et dans l'acide acétique. Malheureusement, le cuivre et le zinc se comportent comme le nickel en présence de l'acide oxalique, en sorte que l'acide oxalique ne peut pas servir à séparer le nickel, mais seulement à le doser, quand déjà on aura eu soin d'éliminer les autres métaux. Il faut donc précipiter d'abord le cuivre en solution acide par l'acide sulfhydrique, puis le zinc dans la liqueur acétique. Mais comme il y a une grande quantité d'acides minéraux libres dans la liqueur primitive, et qu'il faudrait alors ajouter trop d'acétate de sodium, après avoir précipité le cuivre, on chasse l'acide sulfhydrique en faisant bouillir, et l'on précipite le zinc et le nickel avec le carbonate de sodium; on lave les carbonates de zinc et de nickel, puis on les dissout dans l'acide acétique et dans cette solution acétique on précipite le zinc par l'acide sulfhydrique. Le liquide séparé par filtration du sulfure de zinc est un peu concentré par évaporation, et l'on y précipite le nickel avec l'acide oxalique. Il ne faut pas employer d'oxalates alcalins qui formeraient des sels doubles solubles avec l'oxalate de nickel. Au moment où l'on ajoute l'acide oxalique, il ne se produit rien; mais, au bout de quelque temps, le liquide se trouble et il se dépose une poudre vert pâle. En chauffant et en agitant, on favorise le dépôt. La couleur verte

du liquide s'affaiblit de plus en plus, et à la fin la décoloration est complète. Il est bon de laisser reposer assez longtemps, en agitant fréquemment. Le liquide filtré ne contient pas trace de nickel, le sulfure d'ammonium ne le trouble nullement. Le précipité est dense, facile à séparer par filtration et complètement insoluble dans l'eau de lavage ¹. On le fait passer avec la fiole à jet dans un vase à précipité; on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe à 50° et on titre avec le caméléon. Cette dernière opération est plus longue que lorsqu'on traite l'oxalate de calcium, parce que la texture compacte du sel de nickel ne lui permet de se dissoudre que lentement dans les acides minéraux, et le caméléon n'agit qu'à mesure que l'oxalate insoluble passe en dissolution. Suivant *Maste*, les résultats seraient très exacts, parce que le précipité formé avec des volumes égaux d'acide oxalique normal et d'une solution normale de nickel décompose le même volume de caméléon qu'une quantité égale d'acide oxalique normal libre.

Bien que ce procédé soit déjà volumétrique, l'industrie n'y gagne pas grand'chose, parce que le dosage de l'oxalate de nickel prend autant de temps que la pesée, et la réaction n'est pas très nette, parce que le liquide est en même temps troublé par le précipité et coloré par le caméléon. Il serait cependant encore plus simple, après avoir brûlé séparément le filtre, de réduire l'oxalate de nickel dans un creuset de platine fermé au milieu d'un courant d'hydrogène et de peser le métal réduit.

Pour séparer le cuivre des deux autres métaux, la méthode électrolytique est particulièrement avantageuse, parce qu'en solution azotique il ne se précipite que le cuivre, sans zinc ni nickel.

Cobalt et nickel.

Aux procédés de séparation de *Laugier*, *Philipps* et autres, il faut ajouter celui de *Fleischer* ².

Après avoir mis dans la dissolution du carbonate de sodium jusqu'au commencement de précipitation, on fait bouillir avec de l'hypochlorite de sodium et de la soude caustique. La précipitation est complète. Les deux oxydes se distinguent par l'action de l'ammoniaque. Tandis que l'oxyde de nickel est déjà réduit complètement à froid au bout de quelques minutes

¹ Je conteste l'insolubilité complète de l'oxalate de nickel, de même que la précipitation quantitative par l'acide oxalique. Comme je l'ai déjà dit ailleurs, il faut en ajoutant de l'oxalate de potassium former de l'oxalate de potassium et de nickel soluble et de la solution bouillante précipiter l'oxalate de nickel avec un grand excès d'acide acétique. Au bout de six heures de repos dans un lieu chaud, on lave le précipité avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'alcool et d'eau. A. C.

² *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, p. 101.

par l'ammoniaque, celui de cobalt, suivant *Fleischer*, peut être maintenu en ébullition avec l'alcali sans éprouver le moindre changement, en sorte que dans le liquide filtré on ne trouve pas trace de cobalt soit par le sulfure d'ammonium, soit par le prussiate de potasse. L'action de l'ammoniaque à chaud sur l'oxyde de nickel produit de l'azotate et du protoxyde de nickel, qui se dissout en partie dans l'excès d'ammoniaque avec une couleur verte. La séparation des deux métaux est incomplète, tandis que la réduction du peroxyde de nickel est complète. Mais la présence du protoxyde de nickel n'empêche pas du tout le dosage du sesquioxyde de cobalt, qui peut être effectué par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, à l'aide de l'hyposulfite de sodium. Dans une autre portion de liqueur on précipite les deux métaux à l'état de peroxydes par l'hypochlorite de sodium ou l'eau de brome, et on détermine leur somme de la même manière.

Un autre procédé consiste à précipiter les deux sels avec le cyanure de potassium, à redissoudre le précipité, puis à ajouter d'abord de la potasse caustique et ensuite de l'eau de brome. Il se précipite du sesquioxyde de nickel, exempt de cobalt. Dans la liqueur filtrée on élimine le cyanogène en évaporant avec de l'acide chlorhydrique et on précipite le cobalt à l'état de peroxyde avec la potasse et le brome. On peut alors déterminer les deux oxydes par la méthode pondérale. On peut aussi, d'après *Fischer*, précipiter le cobalt par l'azotite de potassium, comme il a été déjà dit précédemment (p. 704).

Antimoine et arsenic.

Ces métaux, dont la séparation et le dosage offraient autrefois de très grandes difficultés, peuvent maintenant être dosés facilement et exactement. La séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine repose sur la volatilisation du premier sous forme de chlorure. *E. Fischer*, qui le premier s'est servi de cette réaction, distillait plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique additionné de protochlorure de fer. Ce dernier servait de réducteur, afin de transformer l'arsenic, qui pouvait se trouver sous forme d'acide arsénique, en protochlorure volatil. A la place du protochlorure de fer, qui devait être préparé pour chaque expérience et n'offrait aucune garantie de pureté, on peut employer avec le même succès le sulfate de protoxyde de fer ou même encore le sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium¹. On oxyde l'alliage des deux métaux ou les sulfures métalliques avec de l'acide chlorhydrique concentré et du chlorate de potassium (non avec l'acide azotique) jusqu'à décomposition complète et l'on élimine l'acide par évaporation. On dissout le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré et

¹ Classen et Ludwig, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVIII, 1110.

l'on introduit la solution dans un ballon de 500 à 600 C. C., muni d'un ajutage latéral; on mélange avec 20 à 25 C. C. d'une solution saturée de *protochlorure de fer*¹ ou avec 25 gr. de sel double de fer et l'on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique fumant suffisante pour avoir un volume total de 200 C. C. environ. On fait communiquer le col du ballon avec un appareil à acide chlorhydrique et l'ajutage latéral avec un autre ballon d'un litre environ; ce dernier communique lui-même avec un gobelet de verre en partie rempli d'eau. Le ballon en communication avec l'ajutage latéral est destiné à la condensation du chlorure d'arsenic; on y verse 400 à 500 C. C. d'eau et on le plonge dans un vase profond, dans lequel on fait arriver de l'eau pour refroidir le ballon. Maintenant, on dégage le gaz chlorhydrique et on le fait passer dans la solution d'arsenic et d'antimoine, jusqu'à ce que le liquide soit complètement saturé. On chauffe à l'ébullition la solution saturée et on en distille 80 à 100 C. C. en y laissant toujours arriver le gaz chlorhydrique. Si le récipient est suffisamment refroidi, tout le chlorure d'arsenic est condensé et il n'en passe pas de trace dans le gobelet de verre. Pour titrer l'arsenic dans le produit distillé, on verse celui-ci dans un grand ballon incliné, on y ajoute peu à peu du carbonate de potassium ou de sodium solide jusqu'à ce qu'il y en ait un excès et on titre avec la solution d'iode (voy. p. 340).

Tout l'antimoine, complètement débarrassé d'arsenic, reste dans le ballon qui contenait la solution des deux métaux. On étend fortement avec de l'eau et l'on précipite l'antimoine au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre, on lave et on dose d'après la page 296.

La méthode ne laisse rien à désirer relativement à la facilité d'exécution et à l'exactitude.

Minerais de mercure ².

C'est le plus souvent le cinabre que l'on soumet à l'essai; mais on essaye aussi tous les autres minerais de la même manière au point de vue de leur teneur en mercure. Pour que l'essai ait de la valeur, il faut extraire le métal d'une grande quantité de mercure au moyen d'un traitement convenable. Toutes les combinaisons de mercure donnent du mercure métallique lorsqu'on les chauffe avec du carbonate de sodium anhydre.

On mélange intimement le minerai pulvérisé, suivant sa richesse en cinabre, avec quatre fois son poids d'un mélange à parties égales de car-

¹ On fait agir sur de la limaille de fer d'abord à froid et ensuite à chaud de l'acide chlorhydrique étendu à 25 p. 100, et, une fois la saturation opérée, on filtre pour séparer le fer non dissous. Il faut préserver la solution du contact de l'air.

² Voy. Balling, *Manuel de l'art de l'essayeur*, p. 482, et Post, *Traité d'anal. chim. appliquée aux essais industriels*, p. 361.

bonate de sodium et de potassium anhydre, et l'on introduit le tout au fond d'un tube en verre difficilement fusible ayant les dimensions d'un tube à essais ordinaire. On fixe ce tube horizontalement à un support à cornue et on place dans une flamme la partie contenant le mélange. S'il se condense de l'eau, on l'enlève avec un morceau de papier à filtre enroulé autour d'une baguette de verre. A mesure que la température s'élève, le mercure se dégage et vient se déposer en fines gouttelettes sur la partie froide du tube. A la fin, on chauffe fortement au rouge pendant quelque temps, jusqu'à ce que le dépôt n'augmente plus, et, si l'essai a été chauffé au rouge, on peut conclure que la décomposition est achevée. On ferme le tube à l'aide d'un bouchon de verre, et après refroidissement on coupe le tube entre l'essai et le dépôt. On pèse le mercure sublimé avec le tube et ensuite le tube seul.

Pour chasser le mercure de ses combinaisons et le doser, on peut aussi procéder de la manière suivante. Au fond d'un tube en verre difficilement fusible, long de 45 centimètres et d'un diamètre de 12 millimètres, on introduit une couche de magnésite longue de 10 centimètres environ, puis une couche de chaux caustique déshydratée à peu près de même longueur, par-dessus on place le mélange du minerai avec de la chaux et enfin encore de la chaux caustique. On ferme le tube avec un tampon d'amiante peu serré, puis on l'étire et le recourbe à angle obtus. Pour condenser le mercure, on emploie un ballon de verre de forme ordinaire, en partie rempli d'eau, on place le tube sur un fourneau à combustion servant pour l'analyse élémentaire et on plonge la partie recourbée du tube dans l'eau du récipient. On chauffe d'abord au rouge la partie antérieure du tube et l'on va peu à peu jusqu'à la partie postérieure, de façon à décomposer ainsi finalement la magnésite et à chasser tout le mercure dans le récipient au moyen de l'acide carbonique mis en liberté. La décomposition terminée, on coupe la pointe du tube pendant que celui-ci est encore chauffé au rouge sur le fourneau à combustion, on la nettoie à l'aide de la fiole à jet et on réunit par agitation les globules de mercure en suspension dans le récipient. Après un long repos, on décante l'eau et on fait tomber le mercure dans un creuset en porcelaine taré. On peut absorber facilement avec du papier à filtrer la petite quantité d'eau tombée dans le creuset; on évapore le reste dans l'exsiccateur en présence d'acide sulfurique.

Le dosage du mercure dans ses minerais est beaucoup plus simple par voie électrolytique. D'après la méthode de *L. de la Escosura*, de Madrid, on traite 0,5 gr. du minerai en poudre fine par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, jusqu'à ce que le résidu insoluble soit incolore ou seulement très peu coloré. Afin d'éliminer le chlore, on fait bouillir la solution étendue avec environ 50 C. C. d'eau et on ajoute 20 à 30 C. C. de sulfite d'ammonium. Si maintenant on fait encore bouillir pendant 20 mi-

minutes environ en remplaçant l'eau évaporée, tout le tellure et tout le sélénium, qui ne manquent jamais dans les minerais d'Almaden, se séparent. On filtre le liquide clair dans une capsule en platine, on lave le précipité avec de l'eau et on électrolyse. *Escosura* emploie comme électrode négative une plaque d'or, mais on peut aussi se servir dans le même but, comme l'ont montré de nombreux dosages effectués dans notre laboratoire, d'une capsule en platine, comme celle qui est représentée dans la figure 186, p. 682, avec un courant donnant 0,2 à 0,5 C. C. de gaz détonant par minute; le mercure se dépose alors sous forme d'un enduit brillant (s'il est en petite quantité) ou de petits globules; on n'a pas à craindre de perte. Avec l'or comme électrode, il se forme un dépôt homogène, fortement adhérent, même si la quantité du mercure ne s'élève qu'à quelques décigrammes.

L. de la Escosura emploie aussi une seconde méthode *directe*, c'est-à-dire sans dissolution préalable, pour laquelle je dois cependant réclamer la priorité. A une question que me fit *Escosura*, j'avais répondu que l'on pouvait soumettre à l'électrolyse les combinaisons insolubles de mercure en les suspendant dans de l'eau acidulée ou dans une solution de sel marin à 10 p. 100 et procédant comme à l'ordinaire. Cette méthode est également mentionnée dans la deuxième édition de mon *Analyse quantitative par électrolyse*, qui a été publiée au mois d'octobre de l'année précédente. La publication de *Escosura* (*Determinacion quantitativa del azogue, segun un nuevo metodo*) est datée de Madrid, 15 janvier 1886.

Escosura pèse 200 gr. de minerai (la quantité pesée doit être telle que l'on obtienne environ 20 milligr. de mercure) et met cette quantité dans la capsule en platine indiquée précédemment pour l'électrolyse; il la place ensuite sur le support de la figure 186 (p. 682), il ajoute en agitant 10 C. C. d'acide chlorhydrique, 90 C. C. d'eau et 20 C. C. d'une solution concentrée de sulfite d'ammonium (ce dernier pour précipiter le sélénium et le tellure), il plonge une plaque d'or de 4 centimètres de diamètre dans le liquide et il la fait communiquer avec le pôle négatif d'une pile. Au bout de vingt-quatre heures, tout le mercure s'est séparé sur l'or. On peut du reste s'assurer de la précipitation quantitative avec une petite lamelle d'or, que l'on met en communication avec le pôle négatif et que l'on plonge dans le liquide pendant une demi-heure environ. Si cette lamelle ne se recouvre pas d'un enduit de mercure, on peut interrompre le courant.

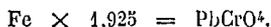
Minerais d'étain.

L'étain oxydé ou cassitérite, qui est le principal minerai d'étain, est réduit en poudre fine et fondu dans un creuset de porcelaine couvert avec six fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium anhydre et de soufre. Lorsque l'excès de soufre est brûlé, on laisse refroidir, on dis-

sout la masse fondue dans l'eau bouillante et l'on filtre. L'étain se trouve dans le liquide filtré sous forme de sulfure d'étain et de sodium et il est précipité à l'état de SnS^2 par l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu. On lave le précipité et on le fait entrer en solution par ébullition avec du perchlorure de fer, ce qui donne lieu à un dépôt de soufre. La solution fortement étendue est titrée avec le caméléon empirique. $\text{Fe} \times 1,05 = \text{Sn}$.

A la place du mélange de carbonate de sodium et de soufre, il vaut mieux employer l'hyposulfite de sodium déshydraté, qui donne aussi lieu à la formation de sulfure d'étain et de sodium. Pour obtenir l'hyposulfite anhydre, on chauffe le sel cristallisé à 210-215°.

Jaune de chrome.



Les couleurs jaunes de chrome du commerce renferment en général peu de chromate de plomb, mais en revanche de fortes proportions de sulfate de plomb. La vraie valeur dépend de la quantité de chromate, et, pour la connaître, il suffit de doser l'acide chromique.

Nous avons pour cela deux méthodes : la décomposition du chromate par l'acide chlorhydrique libre et un excès de sel double de fer, et le titrage du fer non oxydé avec la solution empirique de caméléon ou la solution empirique de chromate (voy. p. 240 et 254).

Le jaune de chlorure pur, PbCrO_4 , a pour poids équivalent 161,34. L'acide chromique cède la moitié de son oxygène, qui oxyde le protoxyde de 3 équiv. de fer. Le facteur du fer pour le jaune de chrome est donc $\frac{161,34}{83,82} = 1,925$. Pour le jaune de chrome absolument pur, une quantité de sel de fer 3,63 fois, dans tous les cas quatre fois plus grande, serait suffisante ($\frac{3 \text{ équiv. sel double de fer}}{161,34} = 3,63$), et pour les sortes inférieures il en faudrait moins. Mais la décomposition complète du jaune de chrome offre des difficultés particulières. Après de nombreuses expériences, j'ai trouvé la marche suivante la plus convenable. Le jaune de chrome pesé est introduit dans un ballon avec une quantité de sel double de fer également pesée et un peu d'eau, puis on ajoute une grande quantité de grenats ou de grosses perles de verre. On agite avec soin, de façon à bien diviser le jaune de chrome, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et on ferme le ballon avec une soupape en caoutchouc, comme celle qui est décrite et figurée p. 190. On porte ce mélange rapidement à l'ébullition pour déplacer tout l'air, et l'on place le vase dans un bain de sable, afin de pouvoir chauffer pendant un temps suffisamment long, suivant les besoins. Comme la décomposition est lente, il était nécessaire d'expulser l'air, sans quoi le protoxyde de fer se serait oxydé aux dépens de l'air. On reconnaît au fond du ballon s'il

reste encore du jaune de chrome non décomposé. Le chlorure de plomb séparé offre aussi dans la solution de perchlorure de fer une couleur jaunâtre, mais qu'il est facile de distinguer de celle du jaune de chrome. Lorsque tout est désagrégé et décomposé, on refroidit, on étend le liquide dans un gobelet de verre, dans lequel on fait tomber aussi les grenats à l'aide de la fiole à jet, et on mesure le reste du sel de fer avec le caméléon ou le chromate de potassium.

1 gr. de chromate de plomb pur a été traité comme il vient d'être dit avec 4 gr. de sel double de fer, et la solution étendue a exigé jusqu'à coloration rouge persistante 7,2 C. C. de solution empirique de caméléon. Les 4 gr. de sel de fer sont égaux à $\frac{4}{7} = 0,591$ Fe; si l'on retranche les 7,2 C. C. de caméléon représentant 0,072 gr. Fe, il reste 0,519 Fe, qui multipliés par 1,926 donnent 0,9996 gr. de jaune de chrome, au lieu de 1 gr.

Le dosage du sulfate de plomb dans le jaune de chrome n'est que rarement effectué, mais on peut le faire en faisant bouillir avec une quantité mesurée ou pesée de carbonate de sodium et titrant dans le liquide filtré le sel non décomposé.

Terre d'alun.

La terre d'alun est un mélange terreux de pyrite de fer, d'argile et de lignite.

On pulvérise l'essai, on le sèche au bain d'air ou au bain de sable à 110°, et on met la substance ainsi préparée dans un flacon à l'émeri, que l'on bouche bien et dans lequel on prend les divers essais.

1. Dosage du soufre.

On mélange 1 gramme de terre avec 5 à 6 grammes d'un mélange formé de 4 parties de carbonate de potassium, de 3 de carbonate de sodium et de 1 de chlorate de potassium. On chauffe dans un creuset en platine jusqu'à ce que la décomposition commence à se produire avec un bouillonnement sensible, on diminue le feu, on ôte le couvercle et on ajoute à la masse noirâtre un peu de chlorate de potassium, jusqu'à ce que le tout ait une couleur rougeâtre. La matière écume un peu, mais il n'y a pas de projection. A la fin, on donne un coup de feu pour déterminer la fusion. On met le creuset avec son contenu dans de l'eau distillée, et, après avoir dissous, on filtre, et on lave bien, puis dans la liqueur on dose l'acide sulfurique en ajoutant un volume connu de solution titrée de chlorure de baryum, après avoir neutralisé les carbonates alcalins avec de l'acide chlorhydrique pur. On titre ensuite l'excès de chlorure de baryum avec la solution de chrome, d'après *Wildenstein* (voy. p. 432).

2. Dosage du fer.

Le résidu obtenu dans le dosage précédent après l'extraction par l'eau, lequel renferme le peroxyde de fer d'un gramme de terre, est desséché, puis le filtre est incinéré dans un creuset de platine et le peroxyde de fer est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Le perchlorure de fer est réduit par le zinc et titré avec le caméléon empirique.

3. Dosage de l'alumine (combiné avec celui du fer).

On précipite d'abord la solution chlorhydrique précédente avec de l'ammoniaque, on lave bien le précipité, on le calcine et on le pèse, ce qui donne le poids du fer et de l'alumine. On dissout la masse calcinée dans l'acide chlorhydrique concentré, on réduit par le zinc et on mesure le fer avec le caméléon. En retranchant du poids total celui du peroxyde de fer, on aura celui de l'alumine. Ou bien, suivant *C. Mohr*, on dose l'alumine seule. Pour cela, on réduit le perchlorure de fer en faisant bouillir sa dissolution concentrée avec de l'iodure de potassium. On sur-sature avec de la potasse caustique et du cyanure de potassium, ce qui fait passer le fer à l'état de prussiate jaune. Alors, en traitant par l'ammoniaque ou le chlorure d'ammonium, on ne précipite que l'alumine.

4. Matières organiques.

Ce n'est certes pas la peine de faire une analyse organique; il suffit de savoir à 1 p. 100 près la quantité de matière organique, formée presque uniquement de charbon fossile.

On pèse quelques grammes de terre desséchée, et on les chauffe dans un creuset de platine couvert jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni flamme ni fumée. Alors, en couvrant le creuset avec une plaque de porcelaine ou une lame de mica percée d'un trou, on fait arriver dans le creuset un courant d'oxygène. Le creuset devient blanc éblouissant, et quand, malgré le courant d'oxygène, il n'est pas plus brillant que dans la flamme seule, c'est que la combustion de la matière organique est achevée. On mesure la perte de poids après refroidissement. Elle est un peu trop considérable à cause du soufre qui a brûlé et qui a été remplacé par un poids moindre d'oxygène. Au lieu d'employer le courant d'oxygène, on pourrait calciner dans une capsule en platine à fond plat en mélangeant la substance avec $1/4$ ou $1/2$ de son poids de peroxyde de fer pur et anhydre. Celui-ci produit une combustion complète et rapide (*Græger*).

On connaît la quantité du fer et celle du soufre. On calcule combien le fer prend d'oxygène pour se peroxyder et on le retranche du soufre, et on retranche la différence du résidu de la calcination dans l'oxygène; la dernière différence donne la matière organique.

Argile.

(Kaolin, terre de pipe, terre à foulon, etc.)
 $Al^2Si^2O^7 + 2H^2O.$

Silicates d'aluminium naturels hydratés, produits aux dépens de silicates cristallisés par l'action de l'acide carbonique. Ils forment la base des produits de l'art céramique, depuis la brique rouge jusqu'à la porcelaine vraie.

Les argiles naturelles sont peu attaquées par les acides, mais il n'en est pas de même lorsqu'elles ont été exposées pendant longtemps à un rouge par trop intense. Pour doser l'eau, on calcine l'argile desséchée à 100° et on détermine la perte. L'analyse est toujours rapportée à l'argile anhydre. Comme un grand nombre d'argiles renferment du quartz, des minéraux et d'autres substances, elles sont toujours soumises avant d'être employées à une lévigation et on les analyse après les avoir desséchées. Le kaolin ou l'argile calcinée est mélangé dans une capsule en platine avec de l'acide sulfurique pur et un peu d'eau; on chauffe ensuite pendant longtemps en couvrant la capsule, de façon que les liquides évaporés retombent du couvercle dans le vase. On prolonge ainsi l'action de l'acide concentré. Au bout d'une heure, on enlève le couvercle et on évapore le liquide jusqu'à l'expulsion d'une partie de l'acide sulfurique. Après refroidissement, on étend avec de l'eau et on chauffe jusqu'à dissolution des sulfates. On filtre dans un flacon de 200 C. C. Il reste sur le filtre de l'acide silicique pur, que l'on calcine et pèse comme à l'ordinaire.

Dans 100 C. C. du liquide précédent on introduit du zinc pur, afin de doser le fer. La réduction étant complète, on titre avec la solution empirique décime de caméléon.

Dans l'autre moitié on précipite l'alumine et le peroxyde de fer à l'ébullition au moyen de l'ammoniaque; on lave et on dose la somme des deux oxydes, puis on en retranche le peroxyde de fer déjà dosé.

Du liquide filtré on précipite la chaux, s'il y en a, par l'oxalate d'ammonium et on titre le précipité lavé avec la solution empirique de caméléon. Le liquide provenant de la filtration de l'oxalate de calcium peut encore contenir de la magnésie et des alcalis. On évapore à siccité et on calcine, on reprend par l'eau et on évapore de nouveau à sec dans une petite capsule en platine. Dans le reste des sulfates, on dose encore, si c'est possible, la potasse et la magnésie (voy. p. 720).

Si, outre l'acide silicique chimiquement combiné, l'argile renferme du quartz (gangue), ces deux corps restent après la désagrégation avec l'acide sulfurique. Après en avoir déterminé le poids, on fait bouillir avec du carbonate de sodium, additionné de potasse ou de soude caustiques

pures, on filtre pour séparer la gangue insoluble, on lave d'abord à l'eau bouillante, puis avec de l'acide chlorhydrique étendu et de nouveau à l'eau bouillante, et on pèse. La différence fait connaître l'acide silicique.

Houille ¹.

La houille est essayée au point de vue de sa puissance calorifique absolue et des différents usages auxquels elle peut être employée. La puissance calorifique dépend essentiellement de la teneur en cendre, parce que tout ce qui ne reste pas sous forme de cendre est combustible.

1. Humidité.

La houille en poudre fine est chauffée au bain de sable à 110-120° dans une capsule, et, lorsqu'une plaque de verre placée au-dessus ne se ternit plus, la perte de poids est déterminée. La teneur normale est égale à 2-3 p. 100, au plus 5 à 6 p. 100.

2. Rendement en coke.

La houille réduite en poudre fine (pas plus de 1 gr.) est chauffée dans un grand creuset en platine d'abord doucement, ensuite plus fortement jusqu'à l'inflammation des gaz qui se dégagent entre le creuset et le couvercle, et l'on continue de chauffer jusqu'à ce qu'il ne s'échappe plus ni flamme ni fumée, enfin on pèse après refroidissement. Avec les houilles qui se boursoufflent beaucoup, le creuset doit avoir 30 à 40 mm. de hauteur. Le coke ne doit pas toucher le couvercle. Pour obtenir des résultats comparables, il faut dans toutes les expériences employer le même creuset, conserver la même distance entre le fond de ce dernier et l'orifice du brûleur, ainsi que la même intensité de flamme; il faut en outre passer la poudre de la houille toujours à travers le même tamis.

3. Cendre.

Comme le coke est très difficilement combustible, on se base sur ce fait, que les houilles collantes perdent leur pouvoir agglutinant par un chauffage préalable peu intense. On effectue la combustion dans une petite capsule en platine à fond plat. Le chauffage préliminaire est fait sur une petite flamme annulaire de gaz ou d'alcool, ou sur une petite plaque de fer portée lentement au rouge, sur laquelle on pose la capsule en platine. Au bout d'une demi-heure ou d'une heure on augmente peu à peu la flamme, après avoir placé la capsule sur un triangle mince, et l'incinéra-

¹ Voy. Balling, *Manuel de l'art de l'essayeur*, p. 153, et Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 48.

tion se fait alors sans qu'il se produise d'agglutination, ni de projection, ni de poussière, si l'on élève la température avec précaution.

On abrège beaucoup le travail, en humectant dès le début la poudre de la houille avec de l'alcool, que l'on enflamme, et en répétant cette opération plusieurs fois. La combustion du charbon exige une température longtemps soutenue et très élevée, que l'on ne peut guère obtenir avec la flamme de l'alcool. Pour des dosages réguliers, il faut employer un fourneau à moufle, dont le moufle est chauffé avec un feu de houille. Ce fourneau convient surtout lorsqu'il s'agit de doser la cendre du coke.

On peut aussi effectuer l'incinération au moyen de l'oxygène. La houille est d'abord préalablement chauffée doucement dans la capsule en platine, afin d'éviter l'agglomération. On couvre ensuite la capsule avec une lame de mica, traversée dans son milieu par un tube de verre étiré en pointe fine ou la pointe d'un chalumeau, que l'on fait communiquer avec un gazomètre. On fait passer l'oxygène à travers un flacon contenant de l'acide sulfurique, afin de dessécher le gaz et de pouvoir se rendre compte de l'intensité du courant. Lorsque l'oxygène pénètre dans la capsule qui se trouve encore sur la flamme, il se produit sous la pointe du chalumeau un point lumineux, qui peu à peu se transforme en un anneau brillant, gagne ensuite le bord de la masse et disparaît. La combustion est très complète et très rapide. Le chalumeau, sur la pointe duquel on a fixé solidement la lame de mica, est maintenu par un support (un support à cornues), de telle sorte qu'il arrive à se trouver en contact avec la capsule en platine. Pour 1 gr. de houille il faut 1 litre 1/2 à 2 litres d'oxygène. Le courant d'oxygène doit être réglé de façon qu'il n'y ait aucune projection. La lame de mica permet d'observer exactement la marche de l'opération.

4. Soufre.

Ce corps existe dans la houille sous forme de pyrite, qui n'y est pas disséminée uniformément, mais s'y trouve en rognons et en veines, souvent faciles à distinguer. Le dosage du soufre n'a de valeur que si l'on a pesé un échantillon exact pris sur de grandes masses. La méthode indiquée par *Eschka*¹ est fréquemment employée pour ce dosage. On mélange intimement 1 gr. de la substance pulvérisée aussi finement que possible avec 1 gr. de magnésie calcinée et 0,5 gr. de carbonate de sodium déshydraté, et dans un creuset de platine découvert et maintenu incliné on chauffe sur la lampe, de façon à porter au rouge seulement la partie inférieure du creuset. La combustion dure 3/4 d'heure à 1 heure, si l'on a soin d'agiter de temps en temps avec un fil de platine. Après combustion du charbon, on fait digérer la masse pulvérulente avec de l'eau de brome, on filtre, on

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIII, 344.

lave et on dose l'acide sulfurique en poids comme à l'ordinaire, par précipitation avec le chlorure de baryum.

Si le coke et le soufre doivent être dosés, il faut réduire la houille en poudre extrêmement fine, afin de hâter la combustion. Celle-ci est très longue dans un creuset en platine. Une autre méthode de dosage du soufre indiquée par *A. Sauer*¹ consiste à brûler dans un courant d'oxygène et à recueillir les produits de la combustion dans de l'acide chlorhydrique bromé. Une partie de l'acide sulfurique reste dans la cendre et il n'y a pas de raison pour le déterminer séparément, puisqu'il provient de la même source.

Berthier a indiqué pour la détermination de l'*effet calorifique* une méthode qui repose sur la loi de *Welter*. Bien que cette loi ne soit pas tout à fait exacte, l'essai fournit des résultats suffisamment exacts pour les usages industriels. Dans un creuset ou dans un tube on mélange 1 gr. de la solution réduite en poudre fine et desséchée avec 40 gr. de litharge, on couvre le mélange avec 30 autres gr. de litharge et l'on chauffe peu à peu au rouge le creuset couvert. La litharge ne doit pas être entrée en fusion complète avant que le charbon soit brûlé. La réduction exige environ $\frac{3}{4}$ d'heure. Après avoir réuni les globules de plomb en frappant le creuset sur la table, on décante la litharge liquide et l'on verse le plomb dans un moule en fer approprié, on le débarrasse de la litharge adhérente en le martelant et on le pèse.

34 parties de plomb correspondent à 1 partie de carbone. Si l'on désigne par a le poids du plomb, $\frac{a}{34} \times 100$ exprime le rapport du pouvoir calorifique du charbon comparé à celui du carbone pur.

Enfin, pour avoir une connaissance plus complète d'une houille, on effectue l'analyse élémentaire avec de l'oxygène, en tenant compte toutefois de l'acide sulfureux produit pendant la combustion, parce que ce dernier est retenu comme l'acide carbonique dans l'appareil à absorption. Dans la houille l'oxygène et les éléments incombustibles des cendres sont absolument sans valeur. L'azote exigerait un dosage particulier, s'il présentait quelque intérêt. C'est pour cela qu'ordinairement l'oxygène et l'azote sont indiqués ensemble, après soustraction du carbone et de l'hydrogène. La simple analyse d'une houille donne une idée moins certaine relativement aux usages auxquels elle peut être employée qu'une expérience de combustion effectuée même grossièrement dans un fourneau.

Lignite, tourbe.

La détermination de l'humidité n'a pas beaucoup d'importance, parce que ces deux combustibles absorbent et perdent de l'eau à l'air absolu-

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 32.

ment comme un hygromètre. On pèse une grande quantité (10 gr.) des substances pulvérisées et on les chauffe au bain de sable à 120° dans une capsule en platine ou en porcelaine mince, jusqu'à ce qu'une plaque de verre froid placée au-dessus ne se ternisse plus. Les lignites récemment extraits contiennent souvent 30 à 40 p. 100 d'eau, et 20 à 25 p. 100 lorsqu'ils ont séjourné à l'air, et ces quantités varient avec la saison et le lieu où les charbons sont déposés.

Cendre. 5 gr. de lignite sec en poudre grossière sont d'abord grillés dans une capsule en platine en enflammant les gaz qui se dégagent et ensuite incinérés à l'air libre. Le lignite et la tourbe brûlent très facilement à une température modérée et laissent une cendre pulvérulente, composée de silicates et carbonate de calcium. La cendre doit être rapportée à la substance sèche, parce que l'humidité est très variable. La valeur du lignite est d'autant plus grande qu'il renferme moins de cendre.

Séparation de la magnésie d'avec les alcalis.

Dans les analyses minérales ordinaires, sans substances rares, on procède généralement ainsi : Après avoir éliminé la silice par évaporation à siccité avec de l'acide chlorhydrique, on précipite dans la liqueur le fer et l'alumine avec l'ammoniaque et on filtre; dans le liquide filtré on précipite la chaux avec l'oxalate d'ammonium et on n'a plus en dissolution que la magnésie et les alcalis. On évapore à siccité, on chasse les sels ammoniacaux et l'acide oxalique par calcination et on a dans le résidu la magnésie et les alcalis à l'état de sulfates ou de chlorures. De là deux modes de séparation.

a. AVEC DES SULFATES.

1). On précipite avec l'acétate de baryum; l'acide sulfurique est ainsi éliminé et on a les bases dans la liqueur filtrée à l'état d'acétates; en évaporant et en calcinant, on les transforme en carbonates. On enlève les alcalis en reprenant par l'eau et ensuite la magnésie au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, et de la dernière solution on précipite, comme il a été dit précédemment, le phosphate ammoniaco-magnésien à l'aide du phosphate de sodium et d'ammonium.

2). Plus simplement : on précipite par un léger excès d'eau de baryte, on évapore à siccité, ce qui fait précipiter l'excès de baryte à l'état de carbonate, on reprend le résidu avec un peu d'eau et dans le liquide filtré on dose les alcalis. Pour séparer le baryum du magnésium, on précipite le premier de la solution chlorhydrique avec l'acide sulfurique étendu.

3). On pèse les sulfates neutres; on dissout et on partage la solution en deux parties égales. Dans l'une on dose le magnésium avec le phosphate

de sodium et d'ammonium, dans l'autre la potasse avec le chlorure de platine et l'on conclut la soude par différence (*Scherer*).

4° *C. Rabe* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 415) propose de ne pas partager la dissolution précédente, de précipiter la potasse avec le chlorure de platine (et l'acide sulfurique?), d'évaporer le liquide filtré pour avoir le reste de potasse, d'enlever l'excès de chlorure de platine avec le sel ammoniac, de précipiter la magnésie avec le phosphate de sodium et de déduire la soude par différence (?).

b. AVEC LES CHLORURES.

5° Calciner au rouge avec du carbonate d'ammonium, ce qui transforme le magnésium en carbonate insoluble. On dose les alcalis dans la solution aqueuse du résidu.

6° Suivant *Berzelius* : calciner les chlorures avec du bioxyde de mercure, qui décompose le chlorure de magnésium, mais non les chlorures alcalins. Séparer avec l'eau.

7° Suivant *Laspeyres* : une simple calcination suffisamment prolongée.

8° Suivant *Mitscherlich* : évaporer plusieurs fois avec de l'acide oxalique et calciner; il ne reste que des carbonates, que l'on sépare avec l'eau.

9° Suivant *Heintz* : précipiter la magnésie avec l'ammoniaque et le phosphate d'ammonium. Dans le liquide filtré précipiter l'acide phosphorique avec l'acétate de plomb, l'excès de plomb avec le carbonate d'ammonium; le liquide filtré est évaporé et les alcalis sont séparés comme plus haut.

10° Suivant *Sonnenschein* (*Ann. Pogg.*, LXIV, 313) : faire bouillir dix minutes avec du carbonate d'argent; la magnésie est précipitée et les alcalis restent en solution sous forme de carbonates; la magnésie est dosée comme à l'ordinaire dans la liqueur séparée par filtration du chlorure d'argent.

11° Suivant *Schaffgotsch* (*Ann. Pogg.*, CIV, 482) : précipiter avec une dissolution concentrée d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium. La liqueur se compose d'environ 200 C. C. d'ammoniaque de densité 0,96 et 210 grammes de sesquicarbonate d'ammonium dans un litre. Les sels neutres de magnésium ne sont tout d'abord pas précipités par un excès notable du réactif, mais au bout de quelque temps il se forme des cristaux grenus de carbonate double de magnésium et d'ammonium pour ainsi dire insolubles dans le liquide. On laisse reposer une nuit, on filtre le précipité et on lave avec la liqueur servant à précipiter, jusqu'à élimination des alcalis. Le liquide filtré n'est pas du tout troublé par le phosphate d'ammonium, il ne contient pas de traces de magnésie. On peut aussi employer

pour le lavage de l'alcool additionné d'ammoniaque. L'insolubilité du carbonate double tient à la grande cohésion qu'il acquiert avec le temps; une fois sur le filtre, il résiste fort bien aux dissolvants. Il ressemble beaucoup, quant à son mode de formation et à sa composition, au phosphate ammoniaco-magnésien; comme lui, il se dépose en croûtes adhérentes sur les parties frottées des parois des vases et se dissout facilement dans les acides faibles.

Il ne se comporte pas tout à fait de même avec la potasse et avec la soude. La ressemblance de la potasse avec l'ammoniaque fait qu'une partie de la potasse peut se précipiter aussi à l'état de sel double. Il en résulte que, s'il y a de la potasse dans le mélange, il faudra traiter la magnésie calcinée par de l'eau qu'on ajoutera au liquide principal. La soude ne produit pas cet effet.

Cette méthode a sur les autres l'avantage qu'on n'a pas de corps étrangers à éliminer comme la baryte avec 1° et 2°, l'acide phosphorique et un sel de plomb avec 9°, un peu d'argent avec 10°.

Le dosage de la magnésie est assez exact. Avec 2 grammes de sulfate on trouva 0,330 gr. de magnésie, au lieu de 0,3252 gr.; et avec 4 gr. on en eut 0,662 gr., au lieu de 0,6504 gr.

12° D'après *A. Classen* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 373) : Les sels de magnésium forment avec l'oxalate d'ammonium de l'oxalate de magnésium et d'ammonium, qui est décomposé quantitativement par l'acide acétique concentré (acide acétique cristallisable), avec séparation d'oxalate de magnésium cristallisé. Pour effectuer la séparation, on étend à environ 25 C. C. la solution débarrassée d'acides minéraux, on mélange avec 20 ou 25 C. C. d'une solution d'oxalate d'ammonium saturée à froid et on précipite la solution bouillante par l'acide acétique cristallisable. On ajoute peu à peu, en agitant continuellement, un égal volume d'acide acétique et on laisse reposer au bain de sable pendant six heures environ. Si l'on produit la précipitation très doucement, le précipité se sépare en beaux cristaux. On le filtre, on le lave jusqu'à élimination des alcalis avec volumes égaux d'acide acétique, d'alcool et d'eau ou d'acide acétique et d'eau, et en le chauffant avec précaution on le transforme en magnésie. Du liquide filtré on élimine d'abord les sels ammoniacaux par évaporation au bain-marie et chauffage du résidu sec au bain de sable, puis on transforme les alcalis en chlorures ou en sulfates.

Acides minéraux bruts.

1. Acide chlorhydrique.

A l'aide d'une pipette, on verse dans un vase de 200 C. C. exactement taré 10 C. C. de l'acide et l'on pèse. La virgule reculée d'un rang vers la

gauche donne le poids spécifique. On remplit ensuite avec de l'eau jusqu'à la marque et on agite.

a. On prend 50 C. C. de ce liquide et on titre au bleu avec la potasse normale ou l'eau de baryte; on obtient ainsi le degré d'acidité du quart de la quantité pesée précédemment. Si l'on a titré avec la baryte, le même liquide, rougi par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, chauffé et filtré, donne le poids du sulfate de baryum. Sulfate de baryum $\times 0,34322 = \text{SO}^3$, et ce dernier $\times 0,91084$ donne la quantité correspondante d'acide chlorhydrique; si l'on multiplie les deux facteurs ($0,91084 \times 0,34322 = 0,3126$), le sulfate de baryum $\times 0,3126$ donne immédiatement la quantité correspondante d'acide chlorhydrique anhydre.

Si l'on calcule l'acidité totale en acide chlorhydrique anhydre (les centimètres cubes d'alcali normal $\times 0,03637$), il faut en retrancher la quantité d'acide chlorhydrique obtenue en dernier lieu et avec le reste calculer la teneur centésimale.

b. Si l'acide chlorhydrique offre la couleur jaune du perchlorure de fer, il ne peut pas contenir d'acide sulfureux. Si l'acide étendu est immédiatement coloré par le caméléon, il ne peut pas non plus contenir de protoxyde de fer. Dans un grand nombre de cas, le dosage du peroxyde ou du perchlorure de fer ne peut pas être effectué sans employer de très grandes quantités d'acide chlorhydrique. Un acide chlorhydrique brut coloré nettement en jaune et étendu de 10 fois son volume d'eau ne donna ni coloration rouge avec le sulfocyanure de potassium, ni coloration bleue avec le prussiate jaune de potasse. Deux gouttes réduites par le zinc donnèrent une coloration rouge avec la solution empirique centime de caméléon. L'acide mélangé avec de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium ne donna pas de précipité noir, pas même de coloration verte. J'incline à penser que la couleur jaune de l'acide chlorhydrique est plus ou moins décisive et que souvent même elle n'est pas produite par du perchlorure de fer. Ce dernier ne peut pas distiller avec l'acide chlorhydrique et il ne peut provenir que des vases en terre; il doit par conséquent diminuer de plus en plus pendant le cours de la fabrication.

c. *Arsenic*. On étend une grande quantité d'acide chlorhydrique avec six à huit fois son volume d'eau, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le flacon rempli seulement au tiers et on laisse reposer dans un lieu chaud pendant longtemps, le flacon étant fermé avec un bouchon de verre. On filtre le dépôt, qui renferme toujours du soufre libre, on le lave, on le dissout dans l'ammoniaque étendue et l'on évapore la solution dans une capsule en platine; si l'acide renfermait de l'arsenic, ce dernier reste sous forme de sulfure. La simple recherche de l'arsenic sans détermination de poids est tout à fait suffisante.

2. *Acide sulfurique.*

Le poids spécifique pris à l'aide d'un picnomètre suffit pour la détermination de la force de l'acide. On recherche et on dose l'arsenic comme dans l'acide chlorhydrique. Il y a toujours de petites quantités de peroxyde de fer et de sulfate de plomb, qu'on ne dose jamais dans la pratique.

3. *Acide azotique.*

La force peut être mesurée acidimétriquement avec la potasse normale ou la baryte. On se base ordinairement pour cette détermination sur le poids spécifique. L'acide azoteux est dosé à l'aide du caméléon, d'après la page 223. Le chlore est titré avec la solution décime d'argent.

Verre soluble.

Liquide.

1. On pèse exactement une petite quantité dans une capsule en platine, on évapore l'eau sur une petite flamme et à la fin on chauffe assez fortement pour qu'une plaque de verre froide placée au-dessus de la capsule ne se ternisse plus et que toute crépitation ait cessé. Il reste une masse spongieuse, que l'on pèse ; avec le poids trouvé, on calcule la teneur centésimale en substance anhydre et en eau.

2. On pèse une nouvelle quantité, que l'on étend fortement avec de l'eau bouillante; on ajoute de la teinture de tournesol rougie, et avec l'acide chlorhydrique normal on titre au rouge pelure d'oignon. On calcule la soude, si cet alcali existe seul, d'après le n° 2 de la table (p. 101). On obtient ainsi la teneur centésimale en soude anhydre. De la teneur en substance solide on retranche celle en soude, et l'on a l'acide silicique.

Exemple : 3,300 gr. de verre soluble de soude ont laissé après calcination 1,080 gr. = 32,72 p. 100 de substance solide et 67,28 p. 100 d'eau.

4,3 gr. de verre soluble eût exigé 12,2 C. C. d'acide chlorhydrique normal = 0,3162 gr. = 7,35 p. 100 de soude, qui retranchés de 32,72 p. 100 de substance solide laissent 25,37 p. 100 d'acide silicique. Le produit analysé est donc ainsi composé :

| | |
|----------------------|--------|
| Soude | 7,35 |
| Acide silicique..... | 25,37 |
| Eau | 67,28 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Le verre soluble liquide ne peut pas contenir de terres ou d'oxydes métalliques dont les silicates sont insolubles.

Le verre soluble solide doit être finement pulvérisé et dissous à l'ébul-

lition, il est ensuite analysé par un titrage avec l'acide chlorhydrique normal, s'il n'y a qu'un alcali. Si l'on veut doser la potasse, il faut d'abord séparer l'acide silicique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique, et ensuite déterminer comme à l'ordinaire la potasse du chlorure de potassium.

Urine ¹.

La plupart des éléments de l'urine que l'on peut doser peuvent l'être par des méthodes volumétriques. Il y a des cas où l'on ne se préoccupe que d'un élément (par exemple le chlorure de sodium dans les fièvres nerveuses), mais en général on dose trois principes : le sel marin, l'urée et l'acide phosphorique. Mais dans certains cas on dose aussi quelques autres éléments. La quantité de l'urine émise est toujours mesurée en volume, à l'aide d'éprouvettes graduées, que l'on vide plusieurs fois si c'est nécessaire. Pour cette raison, la quantité des éléments est aussi toujours rapportée au volume, parce qu'on a l'avantage de pouvoir prendre à l'aide d'une pipette les différentes quantités d'urine, et le dosage de chaque corps, ramené au volume émis en totalité, donne immédiatement la proportion totale éliminée en un jour ou dans la quantité d'urine émise. Comme il serait désagréable de prendre les volumes d'urine avec une pipette, on les mesurera avec une burette à pince de 50 à 60 C. C. donnant le $\frac{1}{5}$ de C. C.

Il sera bon de filtrer l'urine avant les analyses, car même l'urine d'un homme en bonne santé est toujours plus ou moins troublée par des cellules épithéliales qui gêneront les filtrations ultérieures. On remplira donc une burette graduée avec de l'urine filtrée et on procédera comme il suit à l'analyse.

DOSAGE DU CHLORURE DE SODIUM.

1. D'après *F. Mohr*. Si l'on essaye d'employer directement la solution décime d'argent avec le chromate de potassium, on ne remarque pas à la fin de l'opération l'apparition subite de la coloration rouge, comme cela arrive avec les sels purs, mais la couleur ne passe au rouge que graduellement en passant d'abord par une série de teintes plus ou moins jaunes. Il en résulte que deux observateurs n'obtiennent pas le même résultat avec le même liquide. Cela ne tient pas à la présence du phosphate de sodium et de l'urée, car, en opérant avec une solution de chlorure de sodium en présence des premières substances pures, les résultats sont fort nets. La difficulté vient des matières extractives et colorantes de l'urine, dont la nature est encore peu connue.

¹ Voy. L. Gautier, *Guide pratique pour l'analyse de l'urine, des sédiments et des calculs urinaires*. Paris, 1887.

La matière colorante ne s'enlève par aucun des moyens connus, noir animal, alumine, lait de chaux. Il n'y a que la calcination du résidu de l'évaporation avec du salpêtre qui réussit.

En opérant sur 5,84 C. C. d'urine avec la solution décime d'argent, le nombre de centimètres cubes de cette dernière donnera la proportion en grammes de sel marin dans 1000 C. C. d'urine. Le nombre 5,84 est la dixième partie du poids équivalent du sel marin, et d'après le système de la méthode volumétrique on emploie toujours un poids de la substance égal au poids équivalent (ou une fraction) du corps cherché (p. 50).

On met donc 5,84 C. C. d'urine dans une capsule en platine avec 1 gr. de salpêtre exempt de chlore et l'on évapore rapidement à siccité, puis on élève graduellement la température jusqu'à ce que, le charbon étant complètement brûlé, on n'ait plus qu'une masse saline, blanche. En opérant lentement, avec précaution, il ne se produit pas d'ignition. Une capsule vaut mieux qu'un creuset; la matière est plus étalée, il n'y a pas de déflagration à craindre. On pourrait aussi prendre une capsule en argent, et même en fer, mais avec la porcelaine on ne pourrait pas assez chauffer. On reprend la masse saline par l'eau. Comme il se forme du carbonate de potassium et que, pour titrer le chlore, il vaut mieux que la liqueur soit neutre, on ajoute de l'azotate de calcium, qui précipite du carbonate de calcium, qu'on peut laisser dans la liqueur. On ajoute quelques gouttes de chromate de potassium et on achève à la manière ordinaire.

Une même urine traitée de cette façon donna pour résultats 11,8, 11,9, 11,85 C. C. de solution décime d'argent, par conséquent 11,8, 11,9, 11,85 gr. de sel par litre; tandis que, en opérant directement sur l'urine naturelle, on trouva de 13,1 et 12,8 de chlorure de sodium par litre.

Si l'on prend 10 C. C d'urine et 1 gr. de salpêtre, on calcule le chlorure de sodium d'après la table et l'on obtient alors immédiatement la teneur en sel par litre en multipliant par 100.

On a proposé de traiter l'urine par l'alun, et de décolorer en précipitant par l'eau de baryte ou le carbonate de sodium, puis d'effectuer le titrage du chlore avec la solution décime d'argent. J'ai trouvé qu'en opérant de cette façon la décoloration est très imparfaite, le liquide mousse toujours, et on saisit difficilement le changement de teinte dans l'opération analytique et il est nécessaire de filtrer. Le traitement par le salpêtre dure au plus un quart d'heure et l'on n'a pas besoin de filtrer. On a plus vite un résultat exact que par la méthode de *Liebig* avec l'azotate de bioxyde de mercure ¹.

Lorsque, à côté du chlorure de sodium, l'urine renferme du chlorure d'am-

¹ *Liebig's Annalen*, XVC, 297.

monium, il se produit une perte correspondante de chlore pendant la fusion avec le salpêtre. *Salkowski*¹ cherche à éviter cette perte en évaporant l'urine avec du carbonate de sodium, ce qui donne naissance à du chlorure de sodium et à du carbonate d'ammonium volatil. A 10 C. C. d'urine on ajoute 1 gr. de carbonate de sodium pur et 1 à 2 gr. de salpêtre, on évapore au bain-marie et avec le résidu on procède comme il a été dit plus haut. Afin d'éviter la fusion avec du salpêtre en vue de la destruction des matières colorantes, *Latschenberger* et *Schumann*² ajoutent à 10 C. C. d'urine 20 C. C. d'une solution de sulfate de cuivre saturée à la température ordinaire et 20 C. C. d'eau. Si l'on neutralise le liquide avec une solution alcoolique de potasse pure, de façon qu'il ait encore une réaction faiblement acide, les matières colorantes se précipitent. On mélange encore avec 60 C. C. d'eau, on filtre, et l'on emploie une partie aliquote du liquide filtré pour le titrage avec la solution d'argent.

Ce procédé n'est pas beaucoup plus avantageux que la méthode par fusion avec du salpêtre.

Pribram s'est servi dans le même but du permanganate de potassium. On mélange 10 C. C. d'urine avec 50 C. C. de caméléon (1 à 2 gr. KMnO_4 dans un litre), on chauffe et on titre le chlore dans le liquide filtré. *Neubauer*³ a presque toujours obtenu avec ce procédé des résultats trop forts.

*W. Zülzer*⁴ propose pour le titrage du chlore le procédé suivant, qui serait aussi rapide qu'exact. On acidifie 10 C. C. d'urine avec de l'acide azotique et on précipite avec un excès d'azotate d'argent. On filtre le précipité de chlorure d'argent, on le dissout sur le filtre dans l'ammoniaque et l'on verse la solution dans un ballon de 300 C. C. On précipite l'argent à l'état de sulfure avec du sulfure d'ammonium aussi incolore que possible (fraîchement préparé), ou mieux avec une solution fraîche de sulfure de potassium ou de sodium, et l'on précipite l'excès de ce dernier par l'azotate de cadmium. Avec de l'eau on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, et, après acidification avec l'acide azotique et neutralisation par le carbonate de calcium, on titre une partie aliquote du liquide filtré au moyen de la solution d'argent et du chromate de potassium. Le dosage du chlore d'après ce procédé exigerait une demi-heure environ.

2. D'après *J. Volhard*. Cette méthode offre des avantages particuliers si l'on suit les indications données par d'autres auteurs spécialement pour le dosage du chlore dans l'urine. Le principe de la méthode de *Volhard* a déjà été expliqué page 373. On mélange 10 C. C. d'urine avec un excès

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XX, 310.

² *Ibid.*, XIX, 122.

³ *Ibid.*, IX, 428.

⁴ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVIII, 320.

de solution décime d'argent et l'on dose l'excès avec la solution de sulfocyanure, en employant le sel de peroxyde de fer comme indicateur. D'après les expériences d'*Arnold*¹ et de *E. Salkowski*², la fusion préalable avec le salpêtre est tout à fait inutile, et l'on détruit avec quelques gouttes d'une solution concentrée de caméléon la coloration produite par l'acidification avec l'acide azotique. Voici comment on procède, suivant *Arnold* : Dans un ballon de 100 C. C. on mélange 10 C. C. d'urine avec de l'acide azotique jusqu'à réaction fortement acide, on ajoute 2 C. C. de sulfate de peroxyde de fer et d'ammonium (voy. p. 364) et 3 ou 4 gouttes de solution concentrée de caméléon. Si l'on agite plusieurs fois, la couleur rouge du caméléon passe au jaune vineux. Maintenant on verse un excès de solution normale décime d'argent, on étend avec de l'eau jusqu'à la marque, on filtre sur un filtre sec, et dans une portion mesurée du liquide filtré on dose l'excès d'argent avec le sulfocyanure d'ammonium.

On procède dans ce but d'après la page 373.

Avec les urines riches en soufre (urine du chien) il faut, d'après *Salkowski*, employer une plus grande quantité d'acide azotique, 25 C. C. pour 25 C. C. d'urine, afin de décomposer le sulfure d'argent qui se forme.

3. D'après *Gay-Lussac*. La méthode décrite avec détails page 367 convient, suivant *Habel* et *Fernholz*³, pour le dosage direct du chlore, sans l'emploi d'un indicateur. On acidifie une quantité mesurée d'urine avec de l'acide azotique et l'on ajoute de la solution normale d'argent, jusqu'à ce que le liquide séparé par filtration du chlorure d'argent soit troublé de la même manière par l'azotate d'argent et le chlorure de sodium. C'est le point neutre de *Mulder* (voy. 391).

DOSAGE DE L'URÉE.

1. D'après *J. Liebig*. — a. *Sans correction*. On fait couler de la burette 10 C. C. d'urine dans un vase à précipité et l'on y verse avec une autre burette la solution empirique de nitrate de bioxyde de mercure (p. 374), jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur versée sur un verre de montre donne une coloration jaune avec le carbonate de sodium. La réaction ne se produisant qu'au bout de quelque temps, il faut laisser le verre de montre quelques instants sans le remuer. Les C. C. de la solution d'azotate de mercure divisés par 10 donnent la proportion pour 100 d'urée.

b. *Avec correction*. La présence du sel marin et de l'acide phosphorique est cause d'une légère erreur, parce qu'ils agissent sur la solution de mercure. Il faut donc les éliminer avant le dosage de l'urée.

On mélange 50 C. C. d'urine avec 50 C. C. d'eau de baryte, on secoue

¹ *Zeitschr. f. physiologische Chemie*, V, 81.

² *Centralblatt f. med. Wissensch.*, 1881, p. 178.

³ *Pflüger's Archiv.*, XXIII, 122, et *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XX, 312.

et l'on filtre. On prend 20 C. C. du liquide filtré, représentant 10 C. C. d'urine, on neutralise la baryte avec quelques gouttes d'acide azotique et on ajoute autant de C. C. de la solution normale décime d'argent qu'il en faut pour précipiter tout le chlorure d'après le dosage antérieur de ce sel. On sait combien de solution d'argent on a employé pour 5,84 C. C. d'urine, et à l'aide d'une proportion on calcule la quantité pour 10 C. C. Il n'est plus nécessaire de filtrer, on verse directement avec la burette la solution d'azotate de mercure pour doser l'urée à la façon ordinaire. Comme le carbonate de sodium est sans action sur le chlorure d'argent, sa présence ne gêne pas.

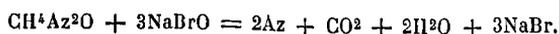
La différence des résultats des deux analyses est souvent tout à fait insignifiante.

Le chlorure d'argent à la température ordinaire n'est pas décomposé par l'hydrate de baryum, mais il l'est en présence de l'acide urique. Si l'on mêle 10 C. C. de solution décime de sel marin et 10 C. C. de solution décime d'argent, et si l'on ajoute de l'eau de baryte, le mélange reste blanc. Si maintenant on y met de l'acide urique, il noircit par suite d'élimination d'argent métallique et le liquide filtré renferme de nouveau du chlore. L'acide urique agit comme corps oxydable, de même que la glycose détermine la décomposition du chlorure en présence du carbonate de sodium. C'est pour cela que nous avons recommandé plus haut de neutraliser l'hydrate de baryum.

Si l'urine renferme de l'albumine, il faut d'abord l'éliminer. A cet effet, l'urine, préalablement additionnée d'acide acétique si c'est nécessaire, est chauffée au bain-marie, jusqu'à ce que l'albumine se soit séparée en un précipité floconneux, et l'on filtre. La présence des sels ammoniacaux influence également le dosage de l'urée. D'après les déterminations de *L. Feder*, 0,01 gr. d'ammoniaque, correspondant à 0,0177 gr. d'urée, exigent 2,6 C. C. de solution empirique de mercure. Il faut donc doser l'ammoniaque séparément et retrancher du titrage de l'urée un volume de solution de mercure correspondant à la quantité d'ammoniaque.

D'ailleurs, la méthode de *Liebig* convient plutôt pour les solutions d'urée pures que pour l'urine.

2. D'après *Knop*. Nous avons déjà dit précédemment (p. 352) que l'ammoniaque au contact d'une solution d'hypobromite de sodium se décompose en gaz azote, bromure de sodium et eau, et que l'on peut par suite calculer l'ammoniaque avec la quantité de l'azote. Si l'on fait réagir le même réactif sur l'urée, celle-ci se décompose en azote, acide carbonique (qui est absorbé par la lessive bromée) et eau, d'après l'équation suivante :



Mais la solution d'hypobromite de sodium destinée à la décomposition de l'urée doit être plus concentrée que celle que l'on emploie pour la décomposition des sels ammoniacaux. On dissout 100 gr. d'hydrate de sodium, fondu dans 250 C. C. d'eau, et après refroidissement on ajoute 25 C. C. de brome, en agitant. Pour recueillir le gaz azote qui se dégage, on peut se servir de l'azotomètre décrit précédemment ou du nitromètre de *Lunge*, ou mieux encore des appareils construits spécialement pour le dosage de l'urée d'après cette méthode (uréomètres) ¹.

Le procédé de *Knop*, qui est le plus convenable pour le dosage de l'urée, ne donne pas, comme l'ont montré différents auteurs, la quantité théorique d'azote, mais une quantité moindre, et, suivant *Huefner*, la perte en azote augmente avec la concentration de la solution d'urée. Avec des solutions à un demi pour cent, la perte peut être limitée à 1 p. 100 d'urée. On détermine donc d'abord la teneur approximative et l'on étend ou concentre avant le dosage. Comme constante empirique pour l'urée on admet le nombre 354,3. Avec la quantité mesurée d'azote on calcule le poids d'urée en grammes d'après la formule :

$$h = \frac{v (b - b^t)}{354,3 \cdot 760 + 0,003665 t}$$

100 C. C. d'urine contiennent : urée en grammes :

$$p = \frac{100 h}{a}$$

- h* urée en grammes,
p = urée en grammes dans 100 C. C. d'urine,
a C. C. d'urine pris pour l'expérience,
v — C. C. de gaz azote,
t = température,
b = hauteur barométrique,
b^t — tension de la vapeur d'eau à la température *t*.

Hübner a imaginé pour la mensuration du gaz azote un appareil particulier, que construisent *Greiner* et *Friedrichs*, à Stützerbach.

C. Jacoby a soumis la méthode de *Knop-Huefner* à un examen approfondi, et il a trouvé qu'en se tenant dans les conditions précédentes elle donne de très bons résultats.

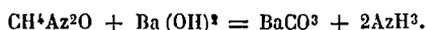
Si l'urine renferme de l'albumine, il faut d'abord l'éliminer. Au lieu de mesurer l'azote dégagé, on peut aussi se servir pour le dosage de l'urée d'une lessive de brome titrée, dont le titre est établi de façon que 1 C. C. corresponde à 0,02 gr. d'urée. A l'urine mesurée, fortement étendue d'eau, on ajoute peu à peu en agitant vivement la lessive bromée, jusqu'à ce

¹ Voy. L. Gautier, *Guide pour l'analyse de l'urine*, p. 32.

qu'on n'observe plus de dégagement gazeux. Pour rendre ce dernier plus rapide, il est convenable de mettre quelques grenats dans le liquide.

Relativement à l'emploi de quantités mesurées de lessive bromée et au titrage de l'excès, voyez le chapitre : Arsénite de sodium et solution d'iode, Dosage de l'ammoniaque.

3. D'après *Bunsen*. Le procédé de *Bunsen* est basé sur la décomposition de l'urée par les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux. Il se produit la réaction suivante :



Si l'on effectue la décomposition de l'urée avec l'hydrate de baryum, il se forme du carbonate de baryum insoluble, que l'on peut doser par pesée ou volumétriquement. Au lieu d'une solution ammoniacale concentrée de chlorure de baryum, qui attaque le verre, *Salkowski* se sert d'une solution mélangée avec de la soude; à 100 C. C. d'une solution de chlorure de baryum saturée à froid on ajoute environ 2 C. C. de lessive de soude à 30 p. 100. On mélange une quantité mesurée d'urine avec son volume de solution de chlorure de baryum et on filtre au bout de quelques heures sur un filtre sec, afin de séparer le précipité qui renferme l'acide urique, etc. Dans un tube de verre à parois épaisses, on verse 15 C. C. du liquide filtré, on ajoute 4 à 5 gr. de chlorure de baryum solide, on ferme le tube à la lampe d'émailleur et on le chauffe pendant 4 à 5 heures à environ 200°. La réaction étant achevée et le tube refroidi, on ouvre le tube, on filtre rapidement le précipité de carbonate de baryum, on le lave et on le dose.

Pour avoir de bons résultats, il faut que la solution employée pour la décomposition de l'urée possède une certaine alcalinité : 15 C. C. du liquide mélangé avec la solution alcaline de chlorure de baryum et filtrée doivent employer pour leur neutralisation 8 à 10 C. C. de solution acide normale décime. S'il n'en est pas ainsi, il faut mélanger la solution aqueuse de chlorure de baryum avec plus de lessive de soude, jusqu'à ce que le liquide provenant de la filtration de l'urine précipitée avec cette solution se trouve dans les conditions précédentes.

Pour doser l'azote total, on a jusqu'à présent employé presque exclusivement le procédé de *Varrentrapp-Will*. Ce procédé devrait aujourd'hui être remplacé par la méthode de *Kjeldahl*, qui est aussi simple qu'exacte. Voy. page 117.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Le dosage de l'acide phosphorique dans l'urine offre peu de difficultés, parce qu'il n'y a ni fer ni alumine. On peut précipiter l'acide phosphorique avec la solution de chlorure de magnésium et doser le précipité par la

méthode pondérale (voy. p. 513), ou bien mesurer le phosphate ammoniacomagnésien avec l'acide chlorhydrique titré, d'après *Stolba* (voy. p. 132). Si l'on dissout le précipité dans l'acide acétique, on peut aussi employer la dissolution pour le titrage direct avec l'uranium. Mais généralement on titre l'urine directement avec la solution d'uranium : on mélange un volume mesuré d'urine, 50 à 100 C. C., avec de l'acétate de sodium, et l'on précipite avec la solution d'uranium jusqu'à ce que le ferrocyanure de potassium indique un excès d'uranium. Le procédé a été décrit avec détails page 441.

DOSAGE DE LA CHAUX.

On ajoute de l'acide acétique à 100 C. C. d'urine filtrée, puis de l'oxalate d'ammonium, on laisse déposer dans un lieu chaud, on filtre, on lave à l'eau bouillante et on dose l'acide oxalique avec la solution empirique de caméléon : $\text{Fe} \times 0,5 = \text{CaO}$. Si l'on a titré le caméléon d'après l'acide oxalique cristallisé, la chaux = $\frac{\text{ac de oxal que} \times 27,935}{62,80}$, ou l'acide oxalique $\times 0,444 = \text{chaux}$.

Pour doser la *magnésie*, on la séparera à l'état de phosphate ammoniacomagnésien et on titrera le précipité avec l'acide chlorhydrique normal.

DOSAGE DU FER.

On évapore 100 C. C. d'urine et on incinère le résidu dans la capsule en platine en y projetant de temps en temps de petites quantités d'azotate d'ammonium ; on reprend par l'acide chlorhydrique à l'ébullition la masse calcinée, et sans filtration on réduit la solution par le zinc, puis on dose le fer avec le caméléon. On lit le fer métallique sur la burette, et la quantité divisée par 10 et multipliée par 7 donne le peroxyde de fer.

DOSAGE DE L'ACIDE URIQUE.

A 300 C. C. d'urine on ajoute 5 C. C. d'acide sulfurique concentré, on abandonne 1 ou 2 jours à la température ordinaire, on décante le liquide, et on lave le dépôt avec un peu d'eau froide que l'on décante. On dissout le précipité dans un peu d'une solution chaude de potasse, on étend d'eau, on ajoute beaucoup d'acide sulfurique et on dose l'acide urique avec le caméléon.

$$\text{Fe} \times 1,21 = \text{C}^5\text{H}^4\text{A}^7\text{O}^3.$$

L'acide urique en dissolution acide agit sur le caméléon presque aussi énergiquement que les sels de protoxyde de fer, tandis que l'urée, qui est à un degré d'oxydation plus élevé, n'a pas d'action. Le facteur 1,21 a été trouvé par des expériences directes avec de l'acide pur, et, quand on opère avec ce dernier, les résultats sont tout à fait rigoureux. En appliquant la méthode à l'urine, il y a deux causes d'erreur, qui heureusement

se compensent presque mutuellement. D'abord, tout l'acide urique n'est pas précipité par l'acide sulfurique, et, si l'on a employé des substances pures, le liquide qui surnage le précipité décompose un peu de caméléon. Mais d'un autre côté il se dépose avec l'acide urique un peu de matière colorante qui, de son côté, décolore un peu de caméléon. On a donc d'une part un peu moins, de l'autre un peu plus d'acide urique, et on peut sans grande erreur admettre qu'il y a compensation. Du reste, le dosage en poids est entaché des mêmes erreurs, que l'on ne peut pas éviter.

*Zablin*¹, en précipitant l'acide urique avec l'acide chlorhydrique, a proposé de faire une correction relative à la solubilité de l'acide en ajoutant à l'acide urique pesé 4,5 milligrammes pour chaque 100 C. C. de liquide filtré. *Neubauer* six ans avant avait déjà proposé une correction analogue en ne prenant que 3,9 milligrammes. Mais, si cela réussit bien avec l'acide urique pur, il n'en est plus de même avec les urines fortement colorées, parce que l'acide urique entraîne toujours des matières colorantes, qui agissent sur le caméléon; aussi je préfère ne pas faire de corrections, parce que les deux erreurs se détruisent presque mutuellement.

L'acide urique pur forme de petits cristaux microscopiques (lamelles rhomboïdales transparentes); il n'a pas d'action à froid sur la teinture de tournesol, à chaud il la colore comme l'acide carbonique; on ne peut pas le doser alcalimétriquement.

La teinture d'iode ne le modifie pas; si on l'additionne de solution d'amidon, la première goutte d'iode produit la coloration bleue. En solution alcaline il absorbe l'iode au bout de quelque temps, et la coloration bleue produite d'abord disparaît. Mais il n'y a rien de certain, parce que la disparition de la couleur bleue ne se fait qu'au bout d'un temps assez long. Il se forme là des composés organiques qui ne sont pas tout à fait insensibles à l'action de l'iode.

L'acide urique en solution alcaline ou acide ne donne rien avec l'acide chromique libre, et le prussiate rouge ne produit pas non plus de réaction déterminée.

Une dissolution alcaline d'acide urique se colore d'abord en gris avec le caméléon, comme le sucre et d'autres substances; il se dépose une poudre brune de peroxyde de manganèse, de sorte qu'on ne peut appliquer le dosage que dans une liqueur acide. Avec l'acide pur les nombres sont assez concordants.

*J. B. Haycraft*² a indiqué un procédé de dosage de l'acide urique basé sur sa séparation à l'état d'urate d'argent en présence du bicarbonate de

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, II, Suppl., 313.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 165.

sodium et le titrage de l'argent dans le précipité d'après la méthode de *J. Volhard*. On mesure avec une pipette 25 C. C. d'urine, on ajoute 1 gr. environ de bicarbonate de sodium et 2 ou 3 C. C. d'ammoniaque; ce dernier réactif produit un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Pour précipiter l'acide urique, on mélange le liquide avec 1 ou 2 C. C. de solution ammoniacale d'argent (on dissout 5 gr. d'azotate d'argent dans 100 C. C. d'eau et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité), on filtre l'urate d'argent sur un filtre d'amiante, on lave complètement avec de l'eau et on dissout dans l'acide azotique étendu. Dans cette dissolution on dose l'argent d'après le procédé de *Volhard*. Si l'on emploie le sulfocyanure d'ammonium centime, 1 C. C. de ce dernier correspond à 0,00168 gr. d'acide urique.

Si l'urine renferme de l'albumine, il faut d'abord l'éliminer. Les autres éléments, comme la xanthine, etc., ne nuisent pas, parce que les combinaisons d'argent ne sont solubles ni dans l'ammoniaque ni dans l'acide azotique étendu.

DOSAGE DE L'ACIDE LIBRE.

On prend 100 C. C. d'urine que l'on traite goutte à goutte avec la solution de potasse normale, jusqu'à ce que des essais pris avec une baguette en verre bleussent le papier de tournesol violet. Comme on ne connaît pas la nature de l'acide libre, on ne peut pas faire de calcul (voy. p. 371).

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

Ce dosage offre une certaine difficulté, à cause de la présence de l'urée, qui, sous l'influence des alcalis, se décompose elle-même. Il est vrai que la décomposition de l'urée n'a lieu qu'à chaud (sur cette réaction est basé le dosage de l'urée d'après *Bunsen*) et pas à froid, et que les sels ammoniacaux sont complètement décomposés à froid. Suivant la méthode de *Schlæsing*, on met un volume connu d'urine avec un peu de potasse caustique dans un vase plat, peu profond, et on l'abandonne à côté d'un volume connu d'acide normal sous une cloche bien fermée. L'ammoniaque se dégage à froid, et est absorbée à mesure par l'acide normal qui se sature en partie. On mesure avec la potasse normale la portion d'acide non saturée, et on trouve par différence la portion saturée, qui est l'équivalent de l'ammoniaque.

1 C. C. d'acide normal = 0,01701 gr. d'ammoniaque. La difficulté est surtout de savoir si la décomposition et l'absorption sont complètes. Si l'on soulève la cloche, on interrompt l'opération et on ne peut pas la continuer. On ne doit pas non plus chauffer l'assiette de la cloche, parce que de l'ammoniaque se dégagerait. Les variations barométriques et de la température de l'appareil peuvent produire le même effet.

L'opération se ferait plus rapidement en faisant passer un courant d'air dans l'urine additionnée d'un excès de potasse caustique et en faisant ensuite passer l'air dans un volume connu d'acide titré. Il faudrait aussi chauffer l'urine à 40 ou 50°. L'acide titré de nouveau donnerait la quantité saturée par l'ammoniaque.

En examinant de plus près la décomposition des sels ammoniacaux et celle de l'urée, on arrive à une méthode plus directe et plus simple.

Lorsqu'on décompose un sel ammoniacal par un alcali, celui-ci s'unit à l'acide et l'ammoniaque gazeuse se dégage complètement si l'on fait bouillir. Lorsque la vapeur d'eau ne ramène plus au bleu le papier rouge de tournesol, la décomposition est achevée et la base fixe ajoutée a perdu en alcalinité tout ce qui correspond à l'ammoniaque éliminée. Si au contraire l'urée est décomposée par ébullition avec la potasse caustique, il se dégage encore de l'ammoniaque, mais la potasse reste à l'état de carbonate et n'a rien perdu de son alcalinité. Peu importe donc pendant la distillation de l'urine avec la potasse que l'urée soit ou non décomposée. Nous ne mesurerons pas l'alcalinité de l'ammoniaque qui se dégage et qui peut provenir en partie de l'urée, mais celle qui reste à l'alcali titré que nous aurons employé. Voici dès lors comment on opère.

On sature exactement 100 C. C. d'urine avec une dissolution de potasse caustique, en s'aidant du papier violet de tournesol. On met l'urine dans un ballon de 500 C. C., on ajoute 10 C. C. de potasse normale et on fait bouillir avec précaution. Lorsqu'on commence à chauffer, l'urine donne facilement naissance à de la mousse, qui pourrait entraîner des pertes; on peut obvier à cet inconvénient en ajoutant un peu de paraffine. Cette période passée, l'ébullition est tranquille. Lorsque les vapeurs qui se dégagent ne sont plus ammoniacales, on laisse refroidir, on verse encore un peu chaud dans un grand vase à précipité et on neutralise la potasse encore libre avec de l'acide normal. A cause de la coloration de l'urine il faut faire usage du papier violacé de tournesol. On retranche les C. C. d'acide normal trouvés des C. C. de potasse normale ajoutée et on calcule la différence en ammoniaque : 1 C. C. de potasse normale = 0,01701 gr. d'ammoniaque.

Exemple : 100 C. C. d'urine exigèrent 0,6 C. C. de potasse normale pour neutraliser l'acide libre. On ajouta encore 10 C. C. de potasse normale et l'on fit bouillir. Pour saturer l'excès de potasse, il fallut 3,5 C. C. d'acide chlorhydrique normal. $10 - 3,5 = 6,5$ représentent l'alcalinité de la potasse qui correspond à l'ammoniaque; donc $6,5 \times 0,01701 = 0,1122$ gr. d'ammoniaque pour 100. Un autre essai analogue avec la même urine donna 0,1112 pour 100 d'ammoniaque, en faisant bouillir bien plus longtemps.

Ce procédé est bien plus commode que celui de *Schlæsing*; on est aisément certain de la fin de la décomposition.

Rautenberg (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXIII, 63) a étudié cette méthode et a comparé ses résultats avec ceux fournis par le procédé *Schlœsing*. Il a trouvé que par l'ébullition avec la potasse on avait toujours un excès d'ammoniaque sur celle fournie par les méthodes de *Schlœsing* et de *Boussingault*, et cet excès est généralement très grand. Il attribue cela pour l'urine des ruminants à la présence de certaines matières extractives neutres qui par l'action des alcalis se transforment en matière de nature acide. La méthode dans ce cas ne serait pas applicable. D'autre part il se pourrait que par le procédé de *Schlœsing* toute l'ammoniaque ne fût pas éliminée. J'ai constaté que, en distillant jusqu'à siccité parties égales de chlorure d'ammonium et de chaux caustique, il restait encore dans le résidu du chlorure d'ammonium non décomposé. Dans le procédé de *Schlœsing* on ne peut pas opérer ainsi, car en chauffant fortement, ce qu'il faut absolument éviter, l'urée et d'autres corps sont aussi décomposés.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE LIBRE.

On chauffe un volume déterminé d'urine dans lequel on fait passer au moyen d'un aspirateur un courant d'air privé d'abord de son acide carbonique par de la chaux sodée, et après son passage dans l'urine on fait arriver l'air dans de l'eau de baryte. On recueille le carbonate de baryum, que l'on dose après lavage, soit par l'acide normal, soit en le transformant en chlorure. En ajoutant à l'urine quelques gouttes d'acide acétique, de façon à avoir une réaction acide, tout l'acide carbonique est expulsé.

DOSAGE DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE.

On précipite complètement avec de l'eau de baryte un volume connu d'urine, on ajoute du carbonate d'ammonium et on filtre. On évapore le liquide filtré à siccité et on calcine au rouge après addition d'azotate d'ammonium. On reprend le résidu en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, on filtre, on évapore à siccité avec précaution dans une capsule en platine ou en porcelaine, on dessèche bien le résidu et l'on prend le poids des chlorures. On dissout dans l'eau distillée, on ajoute quelques gouttes de chromate de potassium, et on dose le chlore avec la solution décime d'argent. D'après la proportion de chlore et le poids total des deux chlorures, on calcule la potasse et la soude comme à la page 412.

La petite masse charbonneuse qui reste peut être de nouveau incinérée dans un creuset, pour voir s'il y a d'autres éléments fixes.

L'eau de baryte précipite l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, la chaux, la magnésie, le peroxyde de fer; le carbonate d'ammonium élimine l'excès de baryte. Il ne peut donc y avoir dans la liqueur filtrée que les

sels des alcalis fixes et d'ammoniaque avec les substances organiques, que la calcination ultérieure décomposera.

Comme l'analyse indirecte peut conduire à des erreurs plus grandes que le dosage direct et la pesée de la substance même, que d'un autre côté le dosage de la soude n'a aucun intérêt, il vaudra mieux doser la potasse seule d'après l'une des méthodes précédemment décrites.

DOSAGE DU SUCRE.

On mélange un volume mesuré d'urine avec un lait de chaux, on étend d'eau pour doubler le volume et l'on filtre. On introduit le liquide filtré dans la burette à pied (fig. 36, p. 24). Dans une capsule en porcelaine on dissout avec de la soude caustique le poids de tartrate de cuivre pesé pour correspondre à 0,5 ou 1 gramme de glycose pure (p. 469), on chauffe presque à l'ébullition et l'on y verse l'urine jusqu'à décoloration. Le volume d'urine employé, qui ne représente que la moitié de l'urine naturelle, renferme alors 0,5 ou 1 gramme de sucre. On calculera sur 100 parties. Ou bien on précipite un volume mesuré d'urine avec la solution alcaline de cuivre et on dose le protoxyde de cuivre avec le caméléon. Relativement aux détails du dosage de la glycose, voy. p. 463.

D'après les recherches de W. Müller, l'acide urique réduit également le bioxyde de cuivre. C'est pour cela qu'il recommande de précipiter à l'ébullition l'urine à titrer par l'acide chlorhydrique et de filtrer sur du noir animal fin ¹

DOSAGE DE L'IODE.

Ce corps ne peut se trouver dans l'urine que par suite de l'absorption de médicaments, ou provient de frictions ou de bains. Dans la plupart des cas, il suffit de constater sa présence par un des nombreux moyens connus ². Si l'on voulait doser quantitativement l'iode, on ne pourrait pas ici faire usage du perchlorure de fer, parce qu'il y a dans l'urine d'autres corps, par exemple l'acide urique, qui réduisent aussi le sel de fer. Il vaut mieux évaporer l'urine avec du carbonate de sodium, décomposer par fusion la matière organique, reprendre le résidu par l'eau et distiller avec du perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique. On peut ensuite doser l'iode dans le produit distillé au moyen de l'amidon et de l'hyposulfite de sodium décime ou centime.

¹ Voy. L. Gautier, *Guide pratique pour l'analyse de l'urine*, p. 133.

² L'iode peut être éliminé par le chlore, le brome, les hypochlorites, l'acide azoteux, le perchlorure de fer, l'acide chromique, le peroxyde d'hydrogène, et être reconnu avec l'amidon, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, etc.

SOMME DES ÉLÉMENTS SOLIDES.

On ne peut pas déterminer la somme des éléments solides par une simple évaporation au bain-marie ou dans un courant d'air sec, parce que vers la fin de l'opération l'urée se décompose, de l'ammoniaque se dégage, et suivant les circonstances il se volatilise aussi du carbonate d'ammonium. *Neubauer* a cherché à résoudre la question en employant un procédé fort ennuyeux dans lequel on recueille l'ammoniaque qui se dégage; on la dose ensuite alcalimétriquement et on la transforme par le calcul en urée, que l'on ajoute au résidu. *Neubauer* avait pour objectif de trouver le rapport entre les éléments solides et le poids spécifique de l'urine et il a évité ainsi aux autres l'ennui d'un pareil travail, en trouvant une relation entre ces quantités. Il a trouvé, d'accord en cela avec les recherches de *Hæser*, que si l'on mesure la densité de l'urine avec quatre décimales, que l'on prenne les trois derniers chiffres comme un nombre entier et qu'on les multiplie par 0,233, le produit donne très approximativement la somme des parties solides dans 1000 parties d'urine. Par exemple la densité est 1,0160; les trois derniers chiffres font 160, qui multiplié par 0,233 donne 37,28. L'analyse avait donné 37,4. Avec la densité 1,0137 on aurait $137 \times 0,233 = 31,92$; l'expérience directe avait donné 32,55.

Comme cette question n'a pas grande importance au point de vue médical, moins encore au point de vue scientifique, on peut se contenter de cette méthode simple.

POIDS SPÉCIFIQUE.

Sur une bonne balance on met en équilibre un vase vide de capacité suffisante, le vase à gauche, le contre-poids à droite. On fait ensuite couler dans le vase 100 C. C. d'urine mesurés à l'aide d'une pipette et l'on détermine le poids en grammes. En reculant la virgule de deux rangs à gauche, on a la densité.

On peut se servir des aréomètres construits spécialement pour l'urine (uromètres); ces instruments donnent des indications suffisamment précises.

SÉDIMENTS.

a. Acide urique libre ou combiné.

La pesée d'un sédiment d'acide urique *libre* est très incertaine. Le plus simple est de doser l'acide urique lui-même; on dissout le précipité dans un peu de potasse caustique chaude, on étend d'eau pour faire 300 C. C., on en prend 50 ou 100 C. C., qu'on étend encore d'eau, on y ajoute un excès d'acide sulfurique et on titre avec le caméléon.

Si le précipité renferme de l'*urate* acide de sodium, ses cendres auront

une réaction alcaline. On sépare le sédiment par décantation et on l'incinère. On dissout dans l'eau, on filtre, si la liqueur n'est pas claire, et on mesure l'alcalinité avec l'acide normal et la potasse.

b. *Oxalate de calcium.*

Si le sédiment ne se dissout pas dans la potasse caustique étendue, ce n'est pas de l'acide urique. Après lavage, on ajoute de l'acide sulfurique pur, on étend d'eau et on dose l'acide oxalique avec le caméléon. On calcine une autre portion du sédiment pour transformer en carbonate de calcium, on humecte avec de l'eau et on essaye s'il y a une réaction alcaline. Dans ce cas, on épuise par l'eau et on dose le résidu comme carbonate de calcium avec l'acide normal et la potasse.

c. *Phosphate ammoniaco-magnésien.*

Si par des réactions convenables on a reconnu la nature du dépôt, il suffit de doser l'acide phosphorique. Le sel double magnésien est très soluble dans l'acide acétique et on peut avec l'ammoniaque le précipiter de nouveau. On traitera ce précipité par calcination et l'on pèsera le pyrophosphate de magnésium, ou bien on fera usage de la solution d'uranium ou de la solution $\frac{3}{10}$ normale de plomb, ou bien encore on titrera le précipité non coloré avec l'acide chlorhydrique d'après *Stolba* (voy. plus haut, Acide phosphorique).

S'il y a en même temps de la chaux, on peut la précipiter avec l'acide oxalique dans la solution acétique et doser avec le caméléon; dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de calcium on précipite la magnésie avec l'ammoniaque sous forme de phosphate double, que l'on dose après lavage.

d. *Urate d'ammonium.*

On chasse l'ammoniaque en distillant avec de la potasse caustique et l'on reçoit le gaz alcalin dans un volume connu d'acide chlorhydrique normal et on titre l'acide non saturé. Dans le liquide restant dans le vase distillatoire on trouvera l'acide urique en l'étendant d'eau, sursaturant avec de l'acide sulfurique et dosant l'acide urique avec le caméléon (voy. plus haut).

Indigo ¹.

Presque toutes les méthodes employées jusqu'à présent pour la détermination de la valeur commerciale de l'indigo reposent sur la décolora-

¹ Voy. Bolley et Kopp, *Manuel d'essais*, 2^e édit. française par L. Gautier, p. 611; et Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 1021.

tion de l'indigo, de l'indigotine, par oxydation au moyen du caméléon, du bichromate de potassium, du chlore, etc.

*Fr. Mohr*¹ s'est servi de la réaction de l'indigo en solution sulfurique au contact du permanganate de potassium pour déterminer la valeur de ce produit.

Si l'on verse goutte à goutte, dans une dissolution sulfurique d'indigo, une solution de caméléon suffisamment étendue, dans les premiers instants on ne remarque aucun changement, à cause de l'intensité de la couleur, mais peu à peu la couleur bleue devient verte, puis celle-ci devient plus claire en même temps qu'il s'y mêle un ton brunâtre; si, en agitant constamment, on continue à ajouter le caméléon goutte à goutte, la coloration verte disparaît tout d'un coup et est remplacée par une teinte jaune sale, ou par une teinte brune faible quand la concentration est plus grande; alors l'opération est terminée. Si l'on ajoute davantage de caméléon, la couleur devient plus claire pendant quelque temps, mais la couleur rouge du caméléon reste encore longtemps sans apparaître, parce qu'il se produit un changement peu profond, qui ne se manifeste par aucun phénomène appréciable. Il faut donc dans cette opération s'en tenir à la disparition des teintes bleue et verte, mais ne pas aller jusqu'à l'apparition de la couleur rouge du caméléon.

Pour avoir une mesure absolue, il faut déterminer la rapport entre la solution de caméléon et l'indigotine pure.

Pour préparer une solution sulfurique d'indigo, on pèse juste 1 gr. d'indigo sec finement pulvérisé; on l'introduit dans un flacon d'environ 125 C. C. de capacité, bien fermé au moyen d'un bouchon en verre, et contenant d'avance 60 à 80 gr. de petits grenats. On divise d'abord la poudre d'indigo sèche en agitant fortement, puis on y ajoute 12 à 15 gr. d'acide sulfurique fumant. On ferme bien exactement avec le bouchon, puis on secoue violemment. La division est alors complète, et si l'on place le flacon dans un lieu un peu chaud pendant 6 à 8 heures, en agitant de temps en temps, la dissolution est aussi parfaite que possible. On ouvre alors le flacon, on le remplit à moitié d'eau, et, après avoir agité, on vide le tout dans un ballon d'un litre. Les grenats empêchent le mélange trop rapide de l'acide sulfurique et de l'eau, et par conséquent le trop grand échauffement du fond du vase. Un lavage répété des grenats les débarrasse de tout l'indigo. On remplit le litre jusqu'au trait de jauge, on mélange par agitation et on laisse le ballon reposer pendant 6 à 8 heures, afin que l'indigo non dissous se dépose (une petite quantité échappe toujours à la dissolution). On puise avec une pipette 100 C. C. de ce liquide, qu'on introduit dans un grand vase en verre, on ajoute 300

¹ *Dingler's Polyt. Journ.*, CXXXII, 363.

ou 400 C. C. d'eau chaude, et l'on fait couler goutte à goutte le caméléon, en ayant toujours soin d'agiter. La couleur du liquide passe bientôt au vert et au brun. Aussitôt que la dernière teinte verte a disparu, on lit les C. C. de caméléon employés. On fait encore une opération de contrôle avec 100 C. C. de la solution d'indigo.

Mohr s'est lui-même aperçu de la déféctuosité de cette méthode, et dans la précédente édition de cet ouvrage il a montré par différentes expériences que les résultats peuvent différer beaucoup les uns des autres, suivant que l'on étend avec plus ou moins d'eau ou qu'on agite fortement le liquide pendant le titrage. Il faut moins de caméléon pour les solutions étendues, ainsi que pour celles que l'on agite fortement. *J. Skalweit*¹ a publié un travail intéressant sur la valeur chimique de l'indigotine artificielle et sublimée en présence des oxydants et spécialement du caméléon; j'ai déjà parlé de ce travail à propos du dosage de l'acide azotique (p. 327). *Skalweit* s'est servi dans ses expériences aussi bien de l'indigotine pure préparée par *v. Baeyer* que de l'indigotine la plus pure du commerce.

Pour l'oxydation, c'est-à-dire pour le titrage, il a employé une solution normale centime de caméléon. 200 milligr. de chaque préparation furent dissous dans de l'acide sulfurique anglais et un peu d'eau, et le volume porté à 200 C. C. Il se trouva que l'indigotine de *Baeyer* exigeait un peu plus d'acide sulfurique que les préparations du commerce. Les expériences de *Skalweit* montrent donc d'abord l'influence exercée par la dilution de la solution d'indigotine lors du titrage avec la solution normale centime de caméléon.

INDIGOTINE CRISTALLISÉE DU COMMERCE.

10 C. C. de la solution sulfurique, titrés directement avec K^2MnO^4 , ont employé 64 C. C. Dilution 1 : 1000.

10 C. C., mélangés avec 10 C. C. d'acide sulfurique, ont employé 81,5 C. C. Dilution 1 : 2000.

10 C. C., mélangés avec 10 C. C. d'acide sulfurique et 10 C. C. d'eau, ont employé 37 C. C. Dilution 1 : 3000.

10 C. C., étendus à 50 C. C. avec de l'acide sulfurique et de l'eau, ont employé 28,1 C. C. Dilution 1 : 5000.

10 C. C., étendus à 100 C. C. avec de l'acide sulfurique et de l'eau, ont employé 15 C. C. Dilution 1 : 10 000.

10 C. C., étendus à 200 C. C. avec de l'acide sulfurique et de l'eau, ont également employé 15 C. C. Dilution 1 : 20 000.

Avec des dilutions encore plus grandes, jusqu'à 1 : 100 000, la quantité

¹ *Repert. d. anal. Chem.*, IV, 247.

de caméléon employée resta la même. *Skalweit* obtint aussi les mêmes résultats en se servant d'indigo *sublimé* du commerce; à une dilution de 1 : 10 000 et au delà, le volume de caméléon employé était constant.

INDIGOTINE ARTIFICIELLE DE BAEYER.

Concentration de la solution et du caméléon comme précédemment.

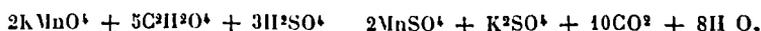
| Avec une solution de | | 1 : 1000 | on employa | 7½ C. C. | de caméléon. |
|----------------------|---|-----------|------------|----------|--------------|
| — | — | 1 : 2000 | — | 68 | — |
| — | — | 1 : 5000 | — | 41 | — |
| — | — | 1 : 10000 | — | 30,6 | — |
| — | — | 1 : 20000 | — | 30,6 | — |

Les remarques précédentes s'appliquent aussi aux dilutions plus grandes.

À une forte dilution (1 : 10 000), l'indigotine est transformée par le permanganate de potassium (ainsi que par d'autres oxydants : acide azotique, peroxyde d'hydrogène) en *isatine*.



Si l'on fixe le titre du caméléon avec l'acide oxalique, il faut pour la décomposition de 5 molécules d'indigotine une quantité de permanganate de potassium deux fois plus grande que pour 5 molécules d'acide oxalique :



1 C. C. de solution normale décime correspond par conséquent à 2^{me} milligr. 6,55 milligr. d'indigotine.

Voici maintenant les quantités de caméléon normal décime qui ont été employées pour l'oxydation de différents échantillons d'indigotine :

| Indigotine sublimée | I pour 100 milligr. | 15,4 C. C. |
|-----------------------------------|---------------------|------------|
| — | II | 15,2 — |
| — | III | 16,0 — |
| — puriss., commerciale | — | 15,0 — |
| — artificielle de <i>Baeyer</i> . | — | 15,3 — |

La préparation de *Baeyer* contient donc $15,3 \times 6,55 = 100,21$ p. 100 d'indigotine, tandis que la préparation la plus impure, l'indigotine III, présente encore une grande richesse, $16 \times 6,55 = 104,8$ p. 100. Tandis que le premier résultat confirme l'exactitude de la réaction entre l'indigotine et le caméléon, les autres démontrent nettement que dans les préparations impures il doit y avoir d'autres corps qui décomposent le camé-

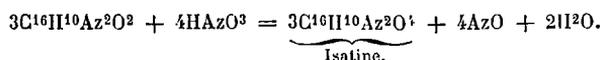
léon. Pour que la détermination de la teneur en indigotine par titrage avec le caméléon eût quelque valeur, il faudrait doser d'abord les corps étrangers.

Suivant *Skalweit*, on peut obtenir des résultats comparables sur la teneur en indigotine des produits commerciaux par titrage de solutions étendues de salpêtre avec des solutions correspondantes d'indigotine.

Nous avons déjà parlé précédemment des relations qui existent entre l'acide azotique et l'indigotine.

Plus l'indigotine est pure, plus sa valeur change vis-à-vis de l'acide azotique et s'approche de celle de l'indigotine artificielle pure.

En solution fortement étendue (1 : 5000), l'indigotine et l'acide azotique se décomposent de la manière suivante :



Parmi les autres méthodes employées pour ramener l'estimation de l'indigo à une mesure déterminée et comparable, il faut citer celle de *Bolley* ¹. Il décompose l'indigo par une dissolution titrée de chlorate de potassium, qu'il ajoute à la dissolution chaude d'indigo additionnée d'acide chlorhydrique. Comme il doit se dégager du chlore, qui décompose l'indigo, les phénomènes sont les mêmes que lorsqu'on fait usage de l'eau de chlore. Seulement le chlorate de potassium, à cause de sa composition déterminée et de ses autres propriétés, permet de connaître toujours la quantité de chlore. Un inconvénient, c'est que le chlorate de potassium étendu ne décompose l'indigo qu'à chaud ou à la température d'ébullition, ce que le chlore opère déjà à la température ordinaire.

Schlumberger ² titre sa dissolution de chlorure de chaux avec de l'indigo pur, qu'il obtient par l'oxydation à l'air d'une cuve d'indigo. En admettant ce dernier pur = 100 pour 100, et en mesurant la quantité de chlorure de chaux employée, il peut rapporter les résultats obtenus avec la solution de chlorure de chaux et les différentes sortes d'indigo à la quantité d'indigo pur. Mais comme la dissolution ne peut pas se conserver, au bout d'un certain temps il faut en mesurer de nouveau le titre avec de l'indigo pur, corps difficile à préparer et d'un prix élevé.

Penny ³ emploie le bichromate de potassium et l'acide chlorhydrique pour décolorer l'indigo. Comme le résultat de l'action de ces deux substances est encore un dégagement de chlore, cette méthode rentre dans celles où l'on emploie directement ce corps. Elle est bonne toutefois, en ce que le bichromate de potassium conserve son titre, que sa dissolution peut servir

¹ *Manuel d'essais*, 2^e édit. française, p. 614.

² *Dingler's Polyt. Journ.*, LXXXIV, 369.

³ *Ibid.*, CXXVIII, 208.

à des analyses volumétriques d'un autre genre, et qu'avec l'acide chlorhydrique il agit sur l'indigo à la température ordinaire, avantage qu'il a sur le chlorate de potassium. Mais la couleur verte du sel de chrome qui se forme est un inconvénient qui rend difficile de saisir la fin de l'opération.

Toutes les fois qu'on emploie le chlore, la liqueur a la propriété de se décolorer à la longue. Les liquides verdâtres perdent au bout de peu de temps leur teinte verte, et paraissent alors tout à fait sans couleur; les liquides qui exhalent fortement l'odeur du chlore sont encore verts au commencement. Si au moment où l'épreuve vient de se décolorer on y ajoute une nouvelle solution d'indigo, la couleur bleue n'apparaît pas immédiatement, mais une quantité notable d'indigo est encore décolorée. Comme dans l'oxydation de l'indigo il se produit toujours des substances colorées en brun ou en jaune, il faut dans tous les cas étendre assez fortement pour que la nouvelle couleur ne paraisse que très peu.

Pour les raisons développées précédemment, les méthodes mentionnées en dernier lieu ne sont pas meilleures que celle de *Mohr*. *C. Rawson*¹ a proposé récemment d'effectuer le titrage avec le caméléon de la manière suivante. On dissout 1 gr. de l'indigo en poudre fine avec 20 C. C. d'acide sulfurique concentré, on étend avec de l'eau et on filtre. On mélange 50 C. C. de liquide filtré avec 50 C. C. d'eau et 32 gr. de chlorure de sodium. Ce dernier produit un précipité de sulfindigotate de sodium, qu'on filtre et lave avec une solution saturée de sel marin. On dissout le précipité sur le filtre dans l'eau bouillante et l'on titre avec le caméléon, jusqu'à apparition d'une coloration jaune. *Rawson* emploie une solution contenant 0,5 gr. de permanganate de potassium par litre. Le sulfindigotate de sodium n'étant pas tout à fait insoluble dans le chlorure de sodium, on obtient des résultats un peu trop faibles et une correction est nécessaire.

Nous ne ferons que mentionner ici la méthode proposée par *A. Bernthsen* et *A. Drews*² pour le dosage de l'indigo à l'aide de l'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}^2\text{SO}^3?$), parce que le travail relatif à cette méthode ne peut pas être regardé comme achevé.

*H. M. Rau*³ détermine le volume de l'indigo par la méthode pondérale en précipitant l'indigotine et l'indirubine et les pesant sur un filtre taré. A un ballon d'*Erlenmeyer* du poids de 250 gr. environ on adapte un bouchon en caoutchouc percé de deux trous; dans l'un des trous on fixe un tube recourbé à angle droit, muni d'un robinet de verre et qui ne descend qu'à peine au-dessous du bouchon; dans l'autre trou passe un tube recourbé en forme de siphon; ce tube descend presque jusqu'au fond du ballon, où il se termine par un petit entonnoir, qui joue le rôle de filtre et est rempli

¹ *Chemical News*, LI, 235.

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XIII, 2283.

³ *Journ. Amer. Soc.*, 1883, p. 16.

de laine de verre. Après avoir déterminé le poids de l'appareil ainsi disposé, on introduit dans le ballon 3 à 4 gr. de glycose en petits morceaux, on ajoute 15 à 20 C. C. de lessive de soude à 40 p. 100, 60 C. C. d'eau et environ 125 C. C. d'alcool à 90° au moins. Maintenant on pèse l'appareil, on ferme le robinet de verre et on laisse digérer au bain-marie pendant 25 à 30 minutes. Afin de diminuer la pression dans le ballon, il faut ouvrir de temps en temps ce dernier pendant quelques instants et le refermer immédiatement. La dissolution de l'indigo se fait très rapidement en donnant naissance à un liquide coloré en jaune, tandis que les éléments insolubles se déposent au fond. La dissolution achevée, on laisse complètement refroidir, on fait communiquer le robinet de verre avec un appareil à acide carbonique et on expulse du ballon par le tube en forme de siphon la majeure partie du liquide; ce dernier, en traversant l'entonnoir rempli de laine de verre, se filtre, et la solution d'indigo coule parfaitement claire. En repesant l'appareil, on connaît la quantité de solution écoulée. On fait passer dans celle-ci pendant 15 minutes environ un courant d'acide carbonique, qui précipite l'indigotine et l'indirubine sous forme de petits flocons cristallins. Pour obtenir une séparation complète de ces corps, on fait encore passer pendant quelque temps un courant d'air à travers le liquide et l'on filtre, sur un filtre desséché à 110° et taré, le précipité, qui maintenant offre une couleur rouge cuivré. On lave successivement avec de l'eau bouillante, de l'acide chlorhydrique étendu et de l'eau, et l'on dessèche à 110° jusqu'à poids constant.

C. Rawson (loc. cit.) sépare l'indigotine de l'indirubine par extraction avec de l'alcool absolu, dans lequel la dernière est soluble.

On détermine la somme des deux corps, on épuise par l'alcool absolu, on évapore l'extrait dans une capsule tarée et on dose l'indirubine.

Rawson procède comme il suit pour le dosage de l'indigo. Dans un ballon fermant bien et muni d'un siphon on introduit 1 gr. d'indigo en poudre fine et 500 à 600 C. C. d'eau de chaux, on chasse l'air avec du gaz d'éclairage ou de l'hydrogène et l'on chauffe pendant longtemps à environ 80°. Pour réduire l'indigo, on ajoute 200 à 250 C. C. d'une solution d'hydrosulfite de sodium (voy. plus haut, Méthode de *Bernthsen*) et on laisse déposer. Du liquide clair on prend 500 C. C. pour séparer les pigments à l'aide d'un courant d'air.

Avec le liquide filtré on procède comme il est dit plus haut.

*C. II. Wolff*¹ a essayé de déterminer la valeur de l'indigo à l'aide de l'*analyse spectrale*, en prenant comme point de départ l'indigotine artificielle de *v. Baeyer*, et il effectue les mensurations nécessaires à l'aide du spectroscope universel de *A. Krüss*, de Hambourg, muni d'une double fente

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 29.

micrométrique construite par *Krüss*, avec mouvement symétrique des couteaux. La région la plus propre à l'observation est celle proposée par *v. Vierordt* : C 65 — 90 D.

On dissout l'indigo dans l'acide sulfurique concentré en s'aidant de petits grenats (voy. plus haut) et on étend la solution avec de l'eau dans la proportion de 1 : 2000. 1 C. C. de cette solution correspond à 0,0005 d'indigotine.

Voici quels sont les résultats obtenus avec différentes sortes d'indigotine :

| INDIGOTINES | DIU TION | INTENSITÉ LUMINEUSE | COEFFICIENT D'EXTINCTION | COEFFICIENT D'EXTINCTION DE LA SOLUTION PRIMITIVE | VALEUR MOYENNE |
|---|----------|------------------------|-----------------------------|---|-------------------|
| | <i>a</i> | | | <i>b</i> | |
| Indigotine artificielle de <i>Baeyer</i> | 1/40 | 0,1315 | 0,88108 | 33,243 | 35,202 |
| | 1/45 | 0,1651 | 0,78016 | 35,107 | |
| | 1/50 | 0,1974 | 0,704 6 | 35,233 | |
| Indigotine de <i>Tromms- dorff</i> | 1/40 | 0,156 | 0,80688 | 32,275 | 32,24 |
| | 1/45 | 0,193 | 0,71445 | 32,150 | |
| | 1/50 | 0,226 | 0,64590 | 32,295 | |
| Indigotinesublîmée de <i>Schuchardt</i> | 1/35 | 0,145 | 0,83864 | 29,352 | 29,362 |
| | 1/40 | 0,184 | 0,73519 | 29,407 | |
| | 1/45 | 0,223 | 0,65170 | 29,326 | |
| Indigotine cristallisée de <i>Schuchardt</i> | 1/35 | 0,161 | 0,79318 | 27,761 | 27,84 |
| | 1/40 | 0,201 | 0,69681 | 27,872 | |
| | 1/45 | 0,210 | 0,61979 | 27,890 | |

Pour la région indiquée précédemment, les coefficients d'absorption suivants des différentes sortes d'indigotine ont été calculés avec la somme des coefficients d'extinction, et pour la comparaison on y a joint les observations faites antérieurement (par *Wolff* et *Vierordt*) :

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| Indigotine de <i>v. Baeyer</i> | — 0,0000142 |
| — de <i>Trommsdorff</i> | = 0,0000155 |
| sublîmée de <i>Schuchardt</i> | — 0,0000170 |
| — de <i>Wolff</i> | — 0,0000172 |
| — de <i>Vierordt</i> | = 0,0000173 |
| — cristallisée de <i>Schuchardt</i> | — 0,0000179 |

Si l'on désigne par 100 l'indigotine artificielle de *Baeyer*, on obtient les valeurs suivantes pour les indigotines précédentes, ainsi que pour quelques autres produits commerciaux :

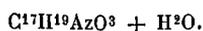
| | | |
|-----------------------------------|-------|---------|
| Indigotine de <i>Baeyer</i> | 100 | p. 100. |
| — de <i>Trommsdorff</i> | 91,58 | — |

| | | |
|---|-------|---------|
| Indigotine subl. de <i>Schuchardt</i> | 83,41 | p. 100. |
| — — de <i>Wolff</i> | 82,45 | — |
| — de <i>Vierordt</i> | 81,95 | — |
| — crist. de <i>Schuchardt</i> | 79,08 | — |
| Indigo Java..... | 72,42 | — |
| — Bengale fin..... | 63,97 | — |
| — Bengale moyen..... | 60,47 | — |
| — Bengale ordinaire..... | 20,94 | — |
| — Guatémala..... | 50,70 | — |
| — Madras..... | 23,10 | — |
| — Manille..... | 9,41 | — |

Cochénille ¹.

J. Löwenthal ² titre la cochenille avec le caméléon en ajoutant du carmin d'indigo. Comme échantillon type, il emploie de la cochenille pure entière, qui est conservée à l'état sec. On fait bouillir 2 gr. de la cochenille à essayer avec 1 litre 1/2 d'eau pendant une heure, on passe la solution sur un tamis et on fait bouillir le résidu pendant 3/4 d'heure environ, avec une nouvelle quantité d'eau, 1 litre. Après refroidissement, on étend avec de l'eau à 3 litres, on mélange 100 C. C. de la solution avec une solution mesurée de carmin d'indigo, dont la valeur chimique est fixée avec le caméléon, on étend à 750 ou 1000 C. C. et l'on titre. Si l'on retranche les C. C. de caméléon employés pour l'oxydation du carmin d'indigo, on a les C. C. correspondant à la cochenille.

Si l'on admet la cochenille type = 100, la valeur comparée de la cochenille essayée se calcule avec le caméléon employé en moins. Les résultats donnés par *Löwenthal* ne doivent pas avoir beaucoup de valeur pour les raisons indiquées précédemment à propos de l'indigo. La méthode ne pourra donner des résultats comparables que si l'on effectue l'expérience avec de l'indigotine pure.

Morphine.

Tous les essais tentés pour doser avec des liqueurs titrées la morphine, comme le plus important des principes de l'opium, n'ont abouti à rien de bien satisfaisant. *Kieffer* a fait à ce sujet des expériences qui sont consignées dans les *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CIII, 271. Je les ai répétées et j'ai obtenu en grande partie des résultats différents des siens.

La morphine a deux propriétés sur lesquelles on semble pouvoir baser une méthode : son alcalinité et sa décomposition par les corps oxydants.

¹ Voy. *J. Post*, *loc. cit.*, p. 1025, et *Bolley et Kopp*, *loc. cit.*, p. 608.

² *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVI, 179.

L'alcalinité de la morphine est si faible et son poids équivalent est si élevé, que cette propriété ne peut servir à rien. Suivant la formule, 1 C. C. d'acide normal représenterait 0,30234 gr. de morphine, et pour 1 gramme de l'alcaloïde il ne faudrait que 3,3 C. C. d'acide normal. L'expérience l'a confirmé. Le dosage alcalimétrique serait donc un des moins exacts. Du reste, avec un alcali bien exempt d'acide carbonique on voit très nettement le changement de couleur, et avec une burette étroite, divisée en fractions très petites, on pourrait sans doute atteindre une exactitude suffisante.

Quant à doser la morphine dans ses sels neutres en appliquant son action sur l'oxyde de cuivre ammoniacal, *Kieffer* n'a pas donné suite à cette idée, attendu que, si la morphine est une fois préparée comme sel pur, ou est pure elle-même, il est bien plus simple de la peser directement.

Une autre série d'essais a été tentée en oxydant la morphine avec des corps pouvant céder de l'oxygène. En solution acide elle décolore le caméléon d'abord rapidement, puis plus lentement vers la fin, de sorte qu'on ne peut pas bien saisir la fin de la réaction.

La morphine décompose l'acide iodique avec dépôt d'iode, mais on ne peut pas doser celui-ci par les moyens connus, parce que tous les corps qu'on peut prendre agissent aussi sur l'acide iodique non attaqué. Nous ferons remarquer à cette occasion qu'un mélange d'iodate de potassium, d'acide sulfurique et de solution d'amidon est le réactif le plus sensible pour toutes les oxydations, parce que l'acide sulfureux, l'acide hyposulfureux, même l'acide chlorhydrique produisent avec lui la réaction bleue de l'iodure d'amidon.

Kieffer a fait beaucoup d'expériences avec le prussiate rouge, qui est décomposé par la morphine en dissolution alcaline : il avait cru reconnaître que ces deux corps se décomposaient instantanément équivalent à équivalent. Si ce fait se vérifiait, on aurait un procédé par reste facile à appliquer, puisqu'il suffirait de transformer l'excès de prussiate en une quantité équivalente d'iode au moyen de l'iodure de potassium et du sulfate de zinc et de doser l'iode avec l'amidon et l'hyposulfite de sodium. Mes essais n'ont donné que des résultats peu satisfaisants. Sans doute, au début la réaction se fait de suite et l'on peut reconnaître la formation du prussiate jaune, mais la fin de l'opération dépend de la quantité de prussiate rouge employé, du temps et de la température.

Comme on peut très exactement doser l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de morphine par la solution d'argent, on essaya de trouver la quantité de l'alcaloïde en déterminant le chlore.

Pour 0,3 gr. de chlorhydrate pur il fallut juste 8 C. C. de solution décime d'argent pour produire la coloration rouge avec le chromate de potassium.

Cela fait $8 \times 0,03646 = 0,029168$ gr. d'acide chlorhydrique $= 9,723$ p. 100 d'acide dans le chlorhydrate. Or la formule du sel exige $\frac{36,37 \times 100}{371,63} = 9,71$ p. 100 d'acide, ce qui s'accorde assez bien avec le nombre donné par l'expérience.

On fit dissoudre 0,1 gr. de morphine dans l'acide chlorhydrique, on évapora à siccité à une douce chaleur. Il resta un corps solide ayant l'apparence d'un vernis. Sa dissolution dans l'eau avait une légère réaction acide. On ajouta quelques gouttes de bicarbonate de sodium et on précipita avec le nitrate d'argent décime et le chromate de potassium; il fallut juste 5 C. C. En répétant avec 0,2 gr., on employa 9 C. C. On voit que les résultats sont loin de présenter l'accord qu'on est en droit d'attendre de l'analyse volumétrique par l'argent. Cela tient à ce qu'on ne peut pas par évaporation transformer la morphine en sel neutre, et la teneur en acide chlorhydrique dépend de la température à laquelle est faite l'évaporation.

D'après la formule de la morphine, chaque centimètre cube de solution décime d'argent correspond à un dix-millième d'équivalent ou à 0,030234 gr. de morphine cristallisée. La première expérience donne 0,1515 gr. de morphine, au lieu de 0,1 gr., la seconde 0,2727 gr., au lieu de 0,2 gr. La réaction nettement acide du résidu suffit pour expliquer ce résultat. Si les nombres avaient été d'accord entre eux, on aurait pu fixer un rapport empirique. Mais, comme cela ne se réalise pas plus que le rapport atomistique exact, on dut abandonner le procédé.

Savons ¹.

L'analyse des savons consiste à doser :

- 1° Les acides gras,
- 2° Les alcalis,
- 3° L'eau et les matières étrangères.

On racle le savon de façon à prendre autant de la partie extérieure plus sèche que de la partie centrale plus humide. On en pèse 10 grammes. On dessèche sur un verre de montre à 110° ou 120°, de façon qu'il n'y ait plus de différence de poids entre deux pesées consécutives. La perte de poids donne la teneur en eau.

On dissout le savon dans une capsule en porcelaine avec de l'eau distillée, de façon à avoir un liquide très étendu, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique normal, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide fasse une tache rouge sur le papier bleu de tournesol. On en conclut la proportion d'alcalis.

¹ Voy. Bolley et Kopp, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française (p. 177), et Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels* (p. 608), trad. par L. Gautier.

On fait bouillir quelque temps ce liquide, jusqu'à ce que le trouble qui s'était d'abord produit ait disparu par suite du rassemblement des gouttelettes d'acide gras en fusion. On laisse refroidir ; les acides gras se rassemblent à la surface et forment une couche solide. On décante le liquide et on lave le pain avec de l'eau froide. On le fond ensuite dans une capsule en porcelaine en chauffant à 110° — 120° jusqu'à ce que tout soit parfaitement limpide et qu'il ne se dégage plus aucune vapeur d'eau. Comme on avait pesé la capsule vide, en la pesant avec les acides on aura le poids de ces derniers.

Le point de solidification des acides gras permet de reconnaître à peu près la nature du savon.

Voici quel est, d'après *Stöckhardt*, le point de solidification des différents savons :

| | |
|--|----------|
| Savon de suif pur..... | 44 à 45° |
| — d'huile de palme pur..... | 38 à 39 |
| Une partie de savon de suif et 1/2 partie de savon d'huile de coco..... | 29 à 30 |
| Parties égales de savon de suif et de savon d'huile de coco. | 27 à 28 |
| Deux parties de savon d'huile de palme et 1/2 partie de savon d'huile de coco..... | 27 à 28 |
| Savon d'huile de coco pur..... | 23 à 24 |

Il est très commode, après le dosage des alcalis, d'ajouter au liquide chaud un poids connu de cire, à peu près le double du poids du savon ; cela facilite la fusion et la séparation des acides gras. On retranche du poids total celui de la cire ajoutée.

Ordinairement on connaît la nature de l'alcali. On peut doser la potasse dans le liquide que l'on a séparé des acides gras. On l'évapore à siccité au bain-marie avec du bitartrate de sodium, on lave le résidu pulvérisé avec une dissolution saturée de bitartrate de potassium et on titre le bitartrate de potassium lavé avec l'alcali normal. S'il n'y a pas de potasse dans le savon, tout se dissout dans la dissolution de bitartrate de potassium.

On peut encore se demander si le savon renferme du carbonate de sodium ou de potassium libre. Pour cela, on traite dans un flacon à l'émeri fermant bien 10 gr. de savon par l'alcool concentré. Si tout se dissout, il n'y a pas de carbonate alcalin. S'il y a un résidu, on le recueille sur un filtre et on le lave avec de l'alcool en couvrant l'entonnoir. Puis on met un autre récipient sous l'entonnoir et on lave avec de l'eau chaude. En titrant le liquide aqueux filtré avec l'acide normal, on en conclura le carbonate alcalin. On peut enlever la matière grasse non saponifiée et examiner le résidu après évaporation de l'éther.

Suivant *J. Wolff*¹, l'aniline est le meilleur dissolvant pour les matières

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 570.

grasses (et les résines) des savons. On fait digérer au bain-marie, pendant une demi-heure environ, l'échantillon de savon divisé avec 10 ou 20 fois son poids d'aniline, en ayant soin d'écraser le savon afin de faciliter la dissolution; on laisse refroidir et on filtre. Pour dissoudre le dernier reste de matière grasse, on épuise le résidu plusieurs fois de la même manière. On mélange les solutions réunies en agitant avec un excès d'acide chlorhydrique, on ajoute trois ou quatre volumes d'eau et on agite le liquide avec de l'éther dans un flacon fermé. A l'aide d'un entonnoir à séparation, on isole l'une de l'autre les liqueurs aqueuse et étherée, et on évapore cette dernière au bain-marie.

L'aniline employée doit être pure, et surtout exempte de benzine et de nitrobenzine. Pour purifier le produit commercial, on en mélange 100 parties avec environ 150 p. d'acide chlorhydrique, on ajoute 500 p. d'eau, on dissout par agitation le sel d'aniline séparé et l'on filtre sur trois ou quatre filtres placés l'un dans l'autre, de façon à obtenir un liquide parfaitement clair. On mélange la solution avec une lessive de soude en léger excès et on la sature par le sel marin, qui sépare l'aniline. Lorsque celle-ci s'est déposée limpide, on sépare les deux liquides et on soumet l'aniline à la distillation. On n'emploie du produit distillé que ce qui passe au-dessus de 180°.

J. Löwe¹ emploie dans le même but le benzol ou l'éther de pétrole.

Pour doser l'alcali libre dans les savons, Löwe place dans une éprouvette remplie d'acide carbonique l'échantillon pesé sur un verre de montre et râpé très fin, et il détermine ensuite l'augmentation de poids. Le savon ne doit pas être exposé pendant longtemps à l'action de l'acide carbonique, parce qu'il se formerait un bicarbonate alcalin.

Tannin, acide tannique².

Beaucoup de plantes renferment des substances à réaction faiblement acide et qui ont la propriété de se combiner avec les peaux animales pour les rendre imputrescibles, tout en leur conservant leur souplesse; en un mot qui servent à tanner les peaux, à les transformer en cuir, et auxquelles on donne pour cette raison le nom de tannin ou d'acide tannique. Elles ont une saveur astringente, rougissent faiblement le tournesol et précipitent la gélatine. Ces corps sont très différents, suivant la plante d'où ils proviennent; ils forment avec beaucoup de sels métalliques des précipités dont le plus important est celui obtenu avec le peroxyde de fer; ce dernier est

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIX, 112.

² Voy. Bolley et Kopp, *Manuel d'essais*, 2^e édit. française, p. 995, et Post, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 967.

noir, vert ou gris suivant les espèces de tannins. Ces précipités doivent se faire dans des liqueurs généralement neutres ou faiblement alcalines (par le bicarbonate de sodium).

On a proposé, pour doser les tannins, un grand nombre de procédés, mais aucun jusqu'à présent n'a répondu complètement aux besoins de l'industrie. En général, les tannins forment des précipités avec un très grand nombre de corps, et notamment avec presque tous les sels métalliques, mais ceux-ci sont en même temps précipités par d'autres substances qui gênent la réaction. Il faudrait donc trouver un corps qui ne fût pas décomposé en même temps par les matières qui accompagnent le tannin.

La grande difficulté d'abord, c'est qu'on ne peut guère avoir une substance pure pour fixer le titre. L'acide tannique proprement dit, duquel nous voulons parler, est celui contenu dans l'écorce de chêne; il n'est cependant pas identique avec celui de la noix de galle avec lequel on ne peut pas tanner. On ne peut préparer aucun autre tannin dans cet état de pureté. Le tannin préparé avec la noix de galle n'est que le résidu de l'évaporation d'un extrait alcoolique altéré, et, comme ce dissolvant prend aussi l'acide gallique, qu'on ne peut guère séparer du tannin, on n'a d'autre ressource que de prendre du tannin obtenu par une bonne méthode.

La plupart des méthodes analytiques recommandées ont été successivement rejetées par les inventeurs de procédés nouveaux; nous ne ferons que citer rapidement les principales.

1) Par l'acétate de peroxyde de fer, suivant *Handtke*¹. La dissolution de ce sel additionnée d'un peu d'acétate de sodium donne avec l'acide tannique un précipité noir bleu insoluble. Il adhère fortement au papier à filtrer, et quand on dépose une goutte de la liqueur sur le papier il se forme tout autour une couronne humide incolore, dans laquelle on peut chercher avec une goutte de prussiate jaune la réaction des sels de peroxyde de fer. L'opération est longue, car après chaque addition de sel de fer il faut attendre que le précipité se soit déposé; les nombres obtenus sont très variables; en outre, un essai à la touche, qui tout d'abord ne donnait pas de coloration, donne une nuance bleue au bout de quelque temps.

2) Avec l'acétate de cuivre, suivant *Fleck*. Le précipité est très caractéristique, avec une couleur brun sale. Il se dissout dans les acides, même dans l'acide acétique. On précipite la solution de tannin avec une solution d'acétate de cuivre titrée, ajoutée en volume connu et en excès, et dans le liquide filtré on mesure le reste du cuivre avec le cyanure de potassium. Cela va très bien avec le tannin pur, mais, ainsi que l'a fait remarquer *E. Wolff*, cela ne réussit plus avec l'écorce de chêne et les autres substances tannantes colorées.

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, I, 104, 111, 126.

3) Avec le protochlorure d'étain, suivant *Risler-Beunat* ¹. On laisse déposer douze heures le précipité dans une éprouvette graduée et on l'estime d'après son volume. Résultats très incertains comme avec toutes les méthodes par dépôt.

4) Avec l'émétique, suivant *Gerland* ². Avec une dissolution d'émétique, titrée d'après un tannin pur, on précipite la dissolution additionnée de sel ammoniac. On laisse déposer et on s'assure qu'il ne se forme plus de précipité. La fin de l'opération est très incertaine à reconnaître.

5) Avec une solution de gélatine, suivant *Fehling*, ou de gélatine et d'alun, suivant *Müller* ³, ou de sel ammoniac, suivant *Schulze*, ou de perchlorure de fer, suivant *Hartig*.

6) D'après la densité de la solution, en s'aidant d'une table. Avec un volume donné d'eau on fait un extrait de la matière à essayer et on en prend la densité. Puis avec de la peau râpée, humectée et bien comprimée, on enlève le tannin, on filtre et on mesure de nouveau la densité. A l'aide de ces deux densités et d'une table convenable, on conclut, suivant *Hammer*, la proportion de tannin. *J. v. Schröder* a essayé cette méthode et l'a rejetée comme trop compliquée.

7) Par la quantité d'oxygène absorbé dans une dissolution alcaline, suivant *Mittentzwey* ⁴. Résultats trop élevés.

8) Par la décomposition de l'acide iodique en présence de l'acide prussique, suivant *Commaille* ⁵. Trop long, inapplicable dans l'industrie; résultats incertains.

9) Par précipitation avec une dissolution titrée de cinchonine par *R. Wagner* ⁶.

10) Oxydation par la solution de caméléon, en présence de carmin d'indigo, d'après *Monier* ou *Löwenthal*. Cette méthode a été essayée avec soin par *J. v. Schröder* et rejetée sous la forme proposée par *Löwenthal*. Nous avons déjà dit précédemment (voy. Cochenille) que l'emploi du carmin d'indigo doit être rejeté; c'est ce que *v. Schröder* a aussi confirmé relativement à l'emploi de cette substance pour le dosage du tannin, et il prend à la place du carmin d'indigo un sulfindigotate de sodium (*carminum caeruleum*), préparé par *Gehe et C^{ie}*, de Dresde. L'avenir apprendra si cette préparation offre une composition suffisamment constante pour donner des résultats comparables. La matière la plus convenable

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 287.

² *Ibid.*, II, 419.

³ *Ibid.*, III, 125. Relativement au dosage du tannin, voy. en outre : *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 1, 234; VII, 70; X, 18; XVI, 123, 201; XX, 91; XXI, 414; *Ber. d. chem. Ges.*, 1883, p. 1773; 1885, p. 1116.

⁴ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 484.

⁵ *Ibid.*, III, 488.

⁶ *Ibid.*, V, 9, et VII, 71.

devrait être l'indigotine de *Baeyer*, dont nous avons parlé à propos de l'indigo.

V. *Schröder* a montré par de nombreuses expériences qu'il n'est pas du tout indifférent de verser lentement ou rapidement le caméléon dans la solution de tannin à titrer; dans le premier cas, on emploie moins de caméléon, dans le second il en faut plus. Pour obtenir des résultats concordants, il faut opérer suivant une manière déterminée. La méthode repose donc sur une base très fragile. Mais, à défaut d'une meilleure, la commission pour la fixation d'une méthode de dosage de tannin (tenue à Berlin le 10 novembre 1883) a adopté celle proposée par v. *Schröder*, laquelle repose sur les observations de *Löwenthal*. Pour effectuer un dosage, on a besoin des solutions et des substances suivantes :

1° Solution de caméléon. On dissout 10 gr. de permanganate de potassium pur dans 6 litres d'eau distillée.

2° Solution d'indigo. On dissout dans 3 litres d'acide sulfurique étendu (1 : 3) 30 gr. de sulfindigotate de sodium séché à l'air, on ajoute 3 litres d'eau et on filtre après avoir agité pendant longtemps.

20 C. C. de cette solution, étendus avec 750 C. C. d'eau, réduiront à peu près 10,7 C. C. de la solution précédente de caméléon.

3° Poudre de peau ¹. Pour s'en servir, on la ramollit en la laissant en contact avec de l'eau pendant 20 heures environ, on filtre à travers un linge et on lave le résidu plusieurs fois avec de l'eau en le pressant.

La poudre de peau doit être blanche et très fine. Elle ne doit céder à l'eau aucune substance décomposant le caméléon. On s'en assure par une expérience directe avec 3 gr. environ de la poudre.

Pour effectuer le titrage, on étend à 3/4 de litre avec de l'eau la solution de tannin mélangée avec de l'indigo, puis on y fait couler à l'aide de la burette la solution de caméléon en versant à chaque fois un centimètre cube entier et agitant pendant 5 à 10 secondes, après chaque addition. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide soit devenu vert clair. Si maintenant on ajoute le caméléon goutte à goutte, le ton verdâtre passe subitement au *jaune d'or*. Cette coloration indique la fin de la réaction. Pour reconnaître nettement le changement de couleur, on pose le gobelet de verre sur une plaque de porcelaine blanche, ou bien on effectue le titrage dans une capsule en porcelaine.

Katherineiner et d'autres se servent pour cela d'une capsule de 28,5 centimètres de diamètre et de 11 cent. de profondeur. Lorsqu'on emploie une capsule en porcelaine, la fin du titrage est indiquée par un léger reflet rougeâtre sur le bord du liquide coloré au jaune d'or.

Pour titrer le caméléon, on emploie le tannin.

¹ On peut se procurer cette poudre très pure chez C. Roth, à Berlin.

V. Schröder recommande le tannin de la Pharmacopée allemande, que l'on peut se procurer à l'état pur chez *Shering*, à Berlin, *Gehe et C^{ie}*, à Dresde, et *Trommsdorff*, à Erfurt. Pour savoir si la préparation convient pour la fixation du titre, on dissout 2 gr. de tannin séché à l'air dans 1 litre et on titre 10 C. C. de la solution avec le caméléon. En outre, on mélange 50 C. C. de la solution avec 3 gr. de poudre de peau ramollie et pressée (voy. plus haut), et on laisse reposer en agitant fréquemment pendant 18 à 20 heures. On titre 10 C. C. du liquide filtré avec le caméléon. Si maintenant le volume du caméléon employé pour l'oxydation de la solution traitée par la poudre de peau ne s'élève pas à plus de 5 p. 100 de celui employé en totalité dans la première expérience, le tannin est bon. On peut encore s'en servir pour la fixation du titre, si le volume de caméléon employé pour le liquide séparé par filtration de la poudre de peau ne dépasse pas 10 p. 100 du volume total de caméléon employé. Si le tannin remplit ces conditions, on détermine sa teneur en eau par dessiccation à 95-100° et on calcule d'après l'expérience avec le caméléon le titre de ce dernier pour tannin sec. Le nombre obtenu, multiplié par 1,05, indique le titre réel du caméléon rapporté au tannin sec.

Pour préparer la solution de tannin, on dissout dans l'eau bouillante les

extraits des matières tannantes et l'on filtre, si la solution n'est pas parfaitement claire. Les *matières tannantes* brutes (écorce de chêne, bois, noix de galle, etc.) sont épuisées par cinq expressions avec 200 C. C. d'eau à l'aide d'un appareil construit par v. Schröder et dont la disposition est représentée par la figure 187. On introduit dans la presse la substance pulvérisée, on la délaye avec 200 C. C. d'eau à la température ordinaire, on laisse reposer une heure et l'on exprime. Pour les extractions suivantes, effectuées chacune avec 200 C. C. d'eau, on ne laisse digérer qu'une demi-heure au bain-marie et on exprime. Les liquides réunis sont étendus avec de l'eau à 1000 C. C. Le mélange effectué, on filtre une partie aliquote de la solution.

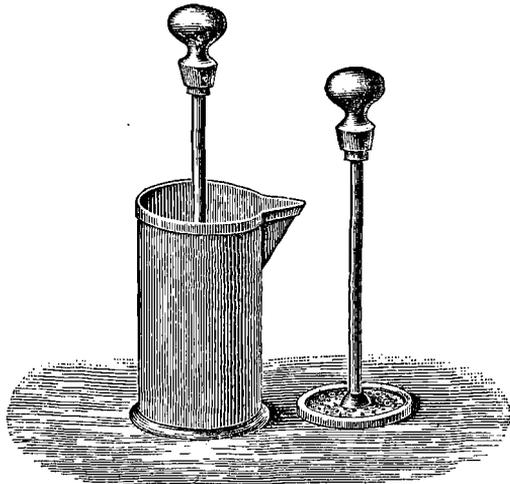


Fig. 187.

Lorsqu'il s'agit de doser séparément le tannin *facilement soluble* et le tannin *difficilement soluble*, on introduit la matière à essayer réduite en

poudre dans une presse de *Real*¹ et l'on humecte avec de l'eau. On remplit la presse d'eau et on abandonne pendant 15 heures la matière tannante sous la pression de la colonne d'eau de 1,5 mètre. On ouvre ensuite le robinet et on exprime en 2 heures environ 1 litre de solution. On agite bien la solution ainsi obtenue et on en filtre une partie aliquote.

On épuise le résidu avec l'appareil de *v. Schröder*, en procédant comme il a été dit plus haut.

La quantité de matière tannante à employer pour le dosage varie avec la teneur en tannin. Si celle-ci s'élève à 5-10 p. 100, on emploie 20 gr. ; si elle est de 10 à 20 p. 100, on prend 10 gr., et 5 gr. pour des teneurs plus élevées.

Pour doser le tannin dans les extraits obtenus, on titre d'abord 10 C. C. de la solution avec le caméléon, après addition de 20 C. C. de solution d'indigo et dilution à $\frac{3}{4}$ de litre². On traite ensuite 50 C. C. de la solution de tannin comme il a été dit plus haut avec 3 gr. de poudre de peau, puis on mélange 10 C. C. du liquide filtré avec 20 C. C. de solution d'indigo et 750 C. C. d'eau et on titre avec le caméléon. La différence entre le dernier et le premier titrage est la quantité de caméléon qui doit être comptée pour le tannin. On multiplie les centimètres cubes employés par le titre du caméléon et on réduit à 100.

Bière.

Dans l'analyse de la bière, on ne mesure, en général, numériquement que l'alcool et l'extrait de malt. L'alcool se dose ordinairement par une distillation et la détermination de la densité du liquide condensé. Pour l'extrait de malt, on évapore la bière et l'on pèse le résidu, ou bien on prend la densité de la bière bouillie et ramenée au même volume par addition d'eau distillée et à la même température, puis pour chaque densité on a construit d'après les analyses par évaporation une table donnant la proportion d'extrait. On trouve toutes les données et les tables nécessaires pour ce genre d'essais dans les ouvrages de *Bolley et Kopp*³, et de *Post*⁴. La distillation et l'évaporation sont par conséquent les expériences fondamentales sur lesquelles reposent à proprement parler les nouvelles méthodes d'essais, notamment la méthode saccharométrique et la méthode hallymétrique. On a proposé de comparer la densité de la bière naturelle

¹ On peut se procurer cet appareil chez le fondeur d'étain Focke, à Dresde, Grosse Kirchgasse, 3.

Il faut donner à la solution de tannin une concentration telle que 10 C. C. ne réduisent pas plus de 8 C. C. de caméléon.

³ *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e édit. française, p. 791.

⁴ *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 845.

à celle de la bière bouillie et ramenée au même volume avec de l'eau, en admettant que la bière fraîche a par rapport à la bière déphlegmée une densité autant moindre que celle d'une eau alcoolique de force égale à celle de la bière par rapport à l'eau pure. *Otto* fait remarquer avec raison que cette méthode pêche par la base et qu'en effet elle donne des résultats faux. Dans tous les cas elle repose sur une supposition ou pétition de principe, et si l'on veut essayer son exactitude on est forcé de revenir à la distillation et à l'évaporation.

Dans une réunion de chimistes, tenue à Munich, le 25 mai 1883, on est tombé d'accord pour maintenir la précédente méthode de dosage de l'extrait, en prenant pour base non pas les tables de *Balling* (dont l'inexactitude a été démontrée par *Griessmayer*, *Lermer*, *Schultze* et d'autres), mais celles de *Schultze*, qui sont établies pour la température de 15°; ces tables sont reproduites dans le *Traité d'analyse chimique* de *Post* (p. 845), cité précédemment.

Il semble préférable en toutes circonstances de pouvoir s'en tenir aux expériences fondamentales plutôt que de se baser sur des données et des tables obtenues par un moyen quelconque. On ne peut cependant pas invoquer en faveur du premier procédé une autre raison que son exécution plus facile. La distillation est une opération si ennuyeuse, parce qu'il est difficile d'empêcher la formation de la mousse, ce qui rend l'opération très longue.

Depuis que j'ai trouvé un moyen de soumettre la bière à une distillation rapide et sans difficulté, il vaut mieux faire le dosage de l'alcool par ce procédé, que l'on appliquera de la façon suivante :

Il faut avoir une bonne balance pouvant peser 150 grammes, un appareil distillatoire à tube de verre entouré d'un tube plus large dans lequel circule l'eau froide et un ballon de 100 grammes bien jaugé, à col étroit, sur lequel sera le trait de jauge.

Pour graduer ce ballon, on le dessèche, on le place sur l'un des plateaux d'une balance (par exemple celui de droite) avec le poids de 100 grammes, on fait équilibre de l'autre côté avec de la grenaille de plomb, renfermée dans un vase en verre fermé à l'émeri que l'on conservera, on enlève le poids de 100 grammes, on verse dans le ballon de l'eau distillée à 17°,5 et on achève de rétablir l'équilibre en versant l'eau goutte à goutte avec une pipette effilée. Au niveau de la partie inférieure du ménisque concave on trace un trait sur le col du ballon. On a ainsi un ballon donnant le volume exact de 100 grammes d'eau à 17°,5 et on a l'avantage d'avoir ce poids avec les poids mêmes que l'on possède. Ce ballon servira non seulement pour mesurer des liquides, mais encore pour en prendre la densité.

1. DOSAGE DE L'ALCOOL.

On remplit deux fois exactement le ballon de 100 grammes avec de la bière, que l'on verse dans un ballon de 300 à 400 C. C., on lave de suite le ballon jaugé, on met dans la bière 100 à 200 grammes de chlorure de calcium desséché, et un peu de tannin pris sur la pointe d'un couteau. Comme la mousse de la bière est produite par des matières que le tannin coagule, il se forme un précipité, qui ne se dépose pas par l'ébullition et que les filtres n'arrêtent pas, mais qui permet au liquide de bouillir comme si c'était de l'eau. On pourrait prendre de la noix de galle en poudre, mais elle agit moins promptement.

On prend le ballon jaugé de 100 grammes comme récipient et l'on pousse la distillation jusqu'à ce qu'il soit rempli exactement jusqu'au trait de jauge. Ces 100 C. C. recueillis renferment maintenant tout l'alcool; je m'en suis assuré en essayant avec l'acide chromique cristallisé le liquide qui passe à la distillation après ces 100 premiers C. C.; la dissolution de l'acide chromique reste nettement jaune, et même, en chauffant, il n'y a pas trace de décomposition. Lorsqu'on a ramené à la température de 17°,5 et affleuré le liquide au niveau du trait de jauge, on essuie bien le ballon, on le remet sur le plateau de droite, en ayant sur le plateau de gauche la tare du ballon plein d'eau, et pour rétablir l'équilibre on ajoute des poids à côté du ballon jaugé. Ces poids ajoutés retranchés de 100 grammes donnent le poids d'un volume du liquide alcoolique égal au volume d'eau qui pèse 100 grammes; donc, en reculant dans la différence la virgule de deux rangs à gauche, on aura la densité avec 5 décimales, si l'on a pesé au milligramme. Avec la table de *Gay-Lussac* (*Post*, loc. cit., p. 933), qui donne d'après la densité la quantité pour 100 d'alcool du liquide distillé, et en prenant la moitié, on aura la richesse de la bière, puisqu'on a opéré sur 200 C. C. de celle-ci et qu'on n'a recueilli que 100 C. C. Dans les recherches scientifiques, la connaissance de la richesse alcoolique en volume importe peu. Il serait donc à désirer que tous les alcoomètres et les tables en volumes soient complètement modifiés, parce que l'effet d'un liquide alcoolique, pour la combustion, pour la fabrication de l'éther ou du vinaigre ne dépend que de sa teneur en alcool en poids. Le chapitre compliqué de la physique, qui traite de l'aréométrie de l'alcool, serait ainsi simplifié.

Lorsque tout l'alcool a été expulsé et condensé par distillation, la détermination de la teneur par le poids spécifique est la plus précise qui existe, et en même temps la plus simple. Il faut éviter toute perte d'alcool pendant la distillation: on terminera le tube réfrigérant par une longue pointe qui descendra dans le ballon récipient de 100 C. C., et on pourra le faire passer à travers un bouchon qui fermera ce ballon, mais qui sera entaillé dans sa longueur pour laisser sortir l'air.

2. EXTRAIT DE MALT.

On se sert de la méthode suivante. Avec une piquette on fait couler 10 C. C. de bière dans le tube à dessiccation (fig. 188) qu'on emploie dans les analyses organiques. On fait communiquer une extrémité avec un aspirateur et l'autre avec un tube à chlorure de calcium. On plonge l'appareil dans l'eau bouillante et l'on fait passer le courant d'air, jusqu'à ce que deux pesées faites à cinq minutes d'intervalle donnent le même résultat. Comme on avait pesé le tube vide, on connaîtra le poids du résidu par différence. On peut cependant obtenir aussi un bon résultat lorsqu'on a à sa disposition une machine pneumatique. On commence l'évaporation au bain-marie de 10 C. C. de bière dans une capsule tarée en platine ou en porcelaine, puis quand l'opération ne marche plus bien facilement, on place la capsule sur du sable chauffé à 120° et on porte rapidement sous le récipient de la machine pneumatique à côté d'un vase à acide sulfurique ou à chlorure de calcium. La masse se boursoufle fortement et laisse partir toute son humidité. On pèse le résidu après refroidissement.

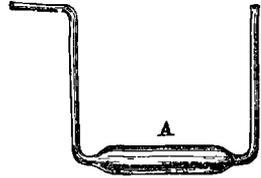


Fig. 188.

On peut aussi faire usage de la table de *Schültze* (*Post, loc. cit.*, p. 845).

On mesure 100 C. C. avec le ballon jaugé, on verse dans une petite capsule en porcelaine et on chauffe de façon à évaporer un tiers ou la moitié du liquide; on verse de nouveau dans le ballon jaugé, on lave la capsule en mettant l'eau de lavage dans le ballon, on ramène à 15°, on remplit jusqu'au trait avec de l'eau et comme précédemment on détermine la densité à l'aide de la balance. Ce moyen est plus rapide et plus exact qu'avec le saccharomètre et il exige bien moins de liquide. Dans la table de *Schültze* on cherche la proportion pour 100 d'extrait qui correspond à la densité trouvée.

Vin 1.

On détermine généralement le poids spécifique, l'alcool, l'extrait, le sucre, la glycérine et l'acide libre.

Poids spécifique. On se sert pour cette détermination soit d'un picnomètre de 30 à 50 C. C. de capacité, soit de la balance de *Mohr-Westphal*.

Alcool. On le détermine par distillation en opérant sur 50 à 100 C. C. de vin (voy. Bière). La teneur est indiquée en poids p. 100. Pour le calcul, on peut se servir de la table de *Gay-Lussac* (voy. *Post, loc. cit.*, p. 935).

Extrait. Dans une capsule en platine de 85 millim. de diamètre, de

¹ Voy. *Post, Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 852. — E. Viard, *Traité général des vins*. Paris, 1834.

28 millim. de hauteur et 75 C. C. de capacité (poids de la capsule 20 gr. environ), on évapore au bain-marie 50 C. C. de vin mesuré à 15°, on dessèche le résidu pendant 2 h. 1/2 dans une étuve à eau et on pèse après refroidissement dans l'exsiccateur.

Pour doser l'extrait dans les *vins sucrés*, on en étend 10 C. C. avec 100 C. C. d'eau et on emploie, comme il vient d'être dit, 40 à 50 C. C. du liquide étendu.

Sucre. En tenant compte des observations de *Soxhlet* (voy. aussi l'article *Sucre de raisin*, p. 470), il est nécessaire de toujours opérer avec des liquides de concentration aussi égale que possible. La teneur en sucre du vin à essayer ne doit pas dépasser f p. 100; avec une teneur plus élevée, il faut étendre de façon à la ramener à ce chiffre. Pour effectuer une détermination, on concentre à 1/3 de son volume une quantité mesurée (100 C. C.) du vin préalablement neutralisé avec une lessive de soude, on étend avec de l'eau au volume primitif et l'on titre le vin ainsi dépouillé d'alcool avec la solution alcaline de cuivre, comme il est dit p. 470.

Il faut décolorer les vins rouges avec du noir animal avant de les concentrer.

Glycérine. Dans une grande capsule en porcelaine profonde, on concentre au bain-marie à environ un dixième 100 C. C. de vin, on ajoute ensuite 4 à 5 gr. de sable quartzéux et un lait de chaux jusqu'à réaction alcaline, et on évapore presque à siccité. On arrose le résidu avec 50 C. C. d'alcool à 96 p. 100, on chauffe au bain-marie et on triture ce résidu avec un pilon ou une spatule. On verse la solution alcoolique sur un filtre sec et on répète deux fois l'extraction avec l'alcool, de façon que le volume total de la solution alcoolique s'élève à 150 C. C. On évapore cette dernière au bain-marie, jusqu'à ce qu'il reste un résidu consistant, visqueux. Après refroidissement, on épuise avec 10 C. C. d'alcool, on verse la solution dans un petit flacon muni d'un bon bouchon, on ajoute 15 C. C. d'éther pur et on laisse reposer jusqu'à clarification complète. On verse la solution claire dans un flacon taré (de 40 millim. de hauteur et 50 C. C. de capacité), on évapore au bain-marie, jusqu'à ce que le résidu soit visqueux, et on dessèche dans une étuve à eau. On bouche le flacon et on le pèse après refroidissement dans le bain-marie.

L'évaporation de la glycérine est toujours accompagnée d'une petite perte, due à la volatilisation de ce corps. D'autre part, la solution de la glycérine contient toujours en dissolution un peu d'éléments minéraux, de sorte que les deux facteurs se compensent à peu près.

Pour doser la glycérine dans les vins sucrés, on mélange 50 C. C. dans un ballon avec de la poudre de quartz, on ajoute une quantité suffisante de poudre de chaux éteinte et l'on évapore au bain-marie. Au résidu refroidi on ajoute 100 C. C. d'alcool à 96°, on laisse le précipité se déposer, on

filtre et on lave le résidu avec de l'alcool. On évapore le liquide filtré et avec le résidu on procède comme il est dit plus haut.

Acides libres. Pour déterminer la quantité totale des acides libres, on titre une quantité mesurée du vin, 10 à 15 C. C., avec un alcali normal décime. On reconnaît la fin de la réaction à la touche avec du papier de tournesol sensible. On calcule l'alcali employé en acide tartrique, $C^4H^6O^6$. On détermine les acides volatils en distillant un nouvel échantillon dans un courant de vapeur et titrant le liquide distillé. Ces acides sont généralement calculés en acide acétique, $C^2H^4O^2$. Dans le cas de la présence de ce dernier, il faut le retrancher de l'acide tartrique, c'est-à-dire de la quantité d'alcali normal employé pour la neutralisation des acides libres.

Lait.

L'analyse du lait a surtout pour but de découvrir ses falsifications. Il faut pour cela connaître la composition normale du lait, et de celui de la vache dont il s'agit ici. 100 C. C. de lait pèsent en moyenne 102,90 gr. ; ce qui donne un poids spécifique de 1,029.

Le lait normal offre la composition suivante (moyenne de quatre échantillons) :

| | |
|--------------------|--------|
| Graisse | 3,16 |
| Caséine..... | 4,16 |
| Sucre de lait..... | 4,76 |
| Eau..... | 90,69 |
| Cendre | 0,73 |
| | <hr/> |
| | 102,90 |

Poids spécifique. On peut le déterminer à l'aide du picnomètre, de la balance de *Mohr-Westphal* ou du lacto-densimètre de *Quévenne*, etc. (voy. *Bolley, Manuel d'essais*, p. 934).

Éléments solides. On évapore à siccité au bain-marie une quantité pesée de lait, en y ajoutant un certain poids de sable quartzeux ; avant la dessiccation complète, il faut avoir soin d'agiter avec une baguette de verre, jusqu'à ce que le résidu soit pulvérulent et que l'on sente le craquement du sable. On chauffe la masse séchée à 100° jusqu'à poids constant. Afin d'éviter une perte et de pouvoir se servir du résidu pour le dosage de la graisse, *H. Vogel* effectue l'évaporation dans une nacelle étamée ou faite avec une lame de nickel, qu'après la dessiccation on introduit dans un petit flacon (fig. 189) pour faire la pesée.

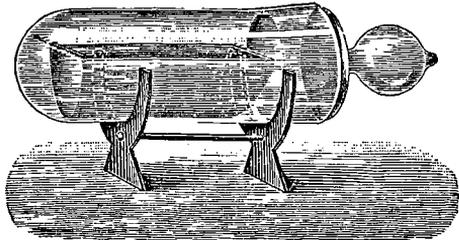


Fig. 189.

Graisse. Pour doser la graisse on emploie le résidu de la dessiccation, que l'on épuise avec de l'éther. Si l'on a employé la nacelle de *Vogel* pour la détermination du résidu sec, on peut effectuer immédiatement l'extraction avec l'éther dans l'appareil proposé par *Soxhlet*. La figure 190 représente ce dispositif. Si l'on introduit dans l'appareil à extraction la nacelle enveloppée dans du papier à filtrer, on peut déterminer la quantité de la graisse d'après la différence de poids de la nacelle, mais en ayant soin de retourner dans la nacelle les particules qui en sont tombées pendant l'enlèvement de l'enveloppe et en outre de dessécher le résidu à 100°. Pour doser directement la graisse, on évapore la solution étherée dans un petit ballon taré et on détermine le poids du résidu desséché à 100°.

Sucre de lait. Dans un gobelet de verre on chauffe à 60-70° environ 200 C. C. de lait et on ajoute deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique. Si l'on agite avec une baguette de verre, la caséine se rassemble en une masse consistante et ne tarde pas à se déposer. On filtre sur un linge, on exprime la caséine et on ajoute au petit-lait une quantité d'eau suffisante pour ramener au volume primitif. On filtre une certaine quantité de ce liquide et avec une pipette on en prend un volume déterminé pour y doser le sucre de lait avec la solution alcaline de cuivre. On procède dans ce but comme il a été indiqué précédemment et on titre le protoxyde de cuivre séparé à l'aide du caméléon ou bien on le réduit dans un courant d'hydrogène et on pèse le cuivre métallique (voy. p. 470).

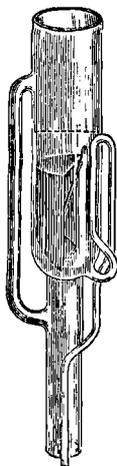


Fig. 190.

Caséine. La caséine épuisée par l'éther est desséchée jusqu'à poids constant et pesée.

Beurre. La matière grasse du lait réunie en une masse solide porte le nom de beurre. Il y a à doser l'eau, le sel et la caséine. Celle-ci est la cause du rancissement du beurre. Si l'on fond le beurre pesé et si l'on chauffe un peu au-dessus du point d'ébullition de l'eau, celle-ci se volatilise, et en pesant de nouveau on connaît sa quantité. Dans le beurre devenu transparent la caséine se sépare complètement et, après décantation du beurre limpide, on peut l'épuiser avec de l'éther et un peu d'eau, de façon à pouvoir la peser sur un filtre taré. Pour doser le sel marin, on épuise par l'eau et on évapore l'extrait. Le bon beurre contient ordinairement 16 à 17 p. 100 d'eau et 1 à 2 p. 100 de sel. Comme le sel est beaucoup meilleur marché que le beurre, il ne faut pas manquer de rechercher s'il n'y en a pas une quantité exagérée.

La *crème* peut être essayée d'après la même méthode. La matière grasse oscille entre 16 et 40 p. 100, suivant que le lait a été abandonné plus ou moins longtemps au repos; la teneur en eau varie de 70 à 50 p. 100.

Koumys :

| | |
|-----------------------|--------|
| Eau..... | 89,16 |
| Alcool..... | 1,80 |
| Acide carbonique..... | 1,50 |
| Matières solides..... | 7,54 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

On suit pour le dosage les méthodes précédentes.

Lait condensé; lait épaisi préparé en Suisse par évaporation dans le vide avec addition de sucre de canne.

Une analyse a donné :

| | |
|-----------------------|--------|
| Eau..... | 51,12 |
| Matières grasses..... | 12,11 |
| Caséine..... | 13,64 |
| Sucre de lait..... | 20,36 |
| Cendre..... | 2,77 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

On ne s'est pas occupé du sucre de canne.

Crème de tartre (tartre).

Lorsqu'il s'agit de déterminer la teneur des *cristaux de tartre* qui se rencontrent fréquemment dans le commerce, et dont la teneur en crème de tartre s'élève souvent à 98 p. 100, on peut procéder immédiatement d'après la page 162. Pour fixer le titre de la potasse ou de la soude normale, on se sert du bitartrate de potassium pur précipité. On mélange une solution de bitartrate de potassium avec de l'acide tartrique en léger excès, on laisse le précipité de crème de tartre se déposer, on filtre, on lave avec un peu d'eau et à la fin avec de l'alcool étendu. Pour saturer 1,8767 gr. du sel séché à l'air, il faut juste 10 C. C. de potasse ou de soude normale. Comme indicateur, on emploie la teinture de tournesol, qui, une fois la saturation achevée, passe au bleu pur, sans nuance de violet.

La méthode la plus sûre est celle qui a été décrite page 56. On pèse des quantités égales de crème de tartre pur et du sel à essayer et l'on titre ces deux solutions avec la même liqueur alcaline contenue dans la même burette. On verse la solution bouillante dans une capsule en porcelaine à parois minces, on ajoute de la teinture de tournesol et l'on titre jusqu'à apparition de la réaction finale. Le titrage achevé, il est nécessaire de chauffer encore le contenu de la capsule, et, si la couleur passe au violet, on ajoute encore de l'alcali goutte à goutte.

2 gr. de crème de tartre chimiquement pure ont exigé 10,6 C. C. de lessive de soude normale; tandis qu'il n'en a fallu que 9,8 C. C. pour une crème de tartre naturelle. La teneur en bitartrate de potassium pur est donc égale à $\frac{9,8}{10,6} = 92,45$ p. 100.

Les cristaux du tartre sont souvent falsifiés avec des cristaux d'alun ou d'autres sels à réaction acide. En examinant le produit avec attention, il est facile de reconnaître les cristaux. En pareil cas, il est évident que le dosage volumétrique ne peut être fait immédiatement, il faut alors déterminer ces impuretés, puis séparer et doser l'acide tartrique.

Le titrage direct ne donne pas non plus de bons résultats en présence du tartrate de calcium, dont le poids équivalent est 129,695, celui de la crème de tartre étant 187,67. Le mieux est de déterminer la teneur en chaux de l'essai, en en carbonisant une quantité pesée dans un creuset en platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz combustibles. On arrose le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu, on filtre le charbon, on lave, on ajoute de l'ammoniaque en excès et on précipite la chaux avec l'oxalate d'ammonium. On titre la chaux avec le caméléon d'après la méthode indiquée page 210. Si l'on veut calculer le résultat en tartrate de calcium, il faut multiplier par $\frac{129,695}{53,88} = 2,32$ le fer métallique lu sur la burette, ou par $\frac{71,33}{53,88} = 1,339$, si l'on veut connaître l'acide tartrique.

5 gr. de crème de tartre traités de cette manière ont exigé 11,8 C. C. de caméléon = 0,118 gr. Fe \times 2,32 = 0,27376 gr. = 5,475 p. 100 de tartrate de calcium. Le sel de calcium peut être complètement décomposé par ébullition avec de l'oxalate neutre de potassium; mais cette méthode ne peut être recommandée que pour les crèmes de tartre tout à fait incolores, parce que dans les solutions des tartres bruts le précipité d'oxalate de calcium est coloré, et les substances organiques agissent également sur le caméléon. Dans ces cas, il faut toujours calciner préalablement l'essai et procéder comme il a été dit.

Il n'est pas convenable de doser le carbonate de potassium dans la solution aqueuse de la crème de tartre calcinée, parce qu'il entre toujours en dissolution un peu de carbonate de calcium.

F. Klein ¹ distingue les crèmes de tartre rouges et les lies de vin, qui sont riches en carbonate de calcium et pauvres en bitartrate de potassium, et les produits qui sont riches en crème de tartre et pauvres en tartrate de calcium. Pour les premiers produits, il recommande de doser l'acide tartrique total ou l'acide total, parce que, lorsqu'il s'agit de l'extraction de l'acide tartrique, ce mode d'analyse fournit seul des données exactes sur le rendement. *Klein* emploie dans ce but une méthode indiquée par *Warrington*, laquelle est basée sur la décomposition du sel de calcium par l'oxalate de potassium et la séparation du bitartrate de potassium à l'aide de l'acide citrique ². Du produit à essayer on pèse une quantité telle, qu'il

¹ *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXIV, 379.

² Cette méthode est donc aussi applicable à la détermination technique de la valeur du tartrate de calcium du commerce. Relativement à un autre procédé, voy. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXIII, 357.

se trouve dans la solution environ 1,8 à 2,2 gr. de bitartrate de potassium, et on neutralise la liqueur exactement avec une solution étendue de potasse (en titrant avec une burette). Pour précipiter le calcium, on ajoute 3 gr. d'oxalate neutre de potassium, on chauffe pendant une demi-heure environ au bain-marie, on filtre le précipité et on le lave à l'eau chaude. On réduit par évaporation le liquide filtré à 40 C. C. environ et, après refroidissement, on y ajoute 5 gr. de chlorure de potassium et 3 C. C. d'une solution d'acide citrique à 50 p. 100, puis on agite pendant un quart d'heure avec une baguette de verre pour séparer le bitartrate de potassium, ou bien on laisse reposer le liquide pendant douze heures. Par l'agitation on obtient cependant une séparation plus complète du précipité. On filtre ce dernier et on le lave avec une solution de chlorure de potassium à 10 p. 100 saturée de crème de tartre, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré et de l'eau de lavage exercent la même action sur le papier de tournesol.

On dissout le précipité lavé dans l'eau bouillante et on titre comme à l'ordinaire avec l'alcali normal.

Pour doser à part la crème de tartre réelle, c'est-à-dire le bitartrate de potassium, *Klein*, se basant sur l'observation de *Warington*, met à profit son insolubilité dans le chlorure de potassium. On dissout la quantité pesée dans l'eau bouillante, on filtre si c'est nécessaire, on concentre le liquide filtré par évaporation à 40 C. C., et on ajoute en agitant 5 gr. de chlorure de potassium. Pour laver le précipité, on prépare le liquide suivant : Dans un ballon de un quart de litre on agite 5 gr. de crème de tartre en poudre avec 200 C. C. d'eau, on ajoute 25 C. C. de chlorure de potassium, on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite fréquemment et l'on filtre. Pour le lavage du précipité, *Klein* emploie à chaque fois 15 C. C. de cette dissolution, il fait ensuite tomber la crème de tartre dans une capsule en porcelaine et il titre la solution aqueuse avec l'alcali normal.

Plusieurs expériences ont donné 99,6, 99,80, 99,84 p. 100, au lieu de 99,87 p. 100 de bitartrate de potassium.

Acides tartrique et citrique.

D'après *E. Fleischer* ¹. *a.* L'acide tartrique peut, comme il a été dit précédemment, être dosé très exactement sous forme de bitartrate de potassium. Ce dernier est si insoluble dans un mélange de 1 vol. d'eau et de 2 vol. d'alcool à 70°, que dans le liquide filtré on ne peut plus trouver de potasse à l'aide du chlorure de platine. Nous admettons que les acides sont à l'état libre ou seulement combinés à des alcalis. Le liquide qui contient les acides est, si c'est nécessaire, acidifié avec de l'acide acétique, puis

¹ *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, p. 275.

additionné d'une quantité suffisante d'acétate de potassium, afin de combiner l'acide tartrique au potassium; on ajoute ensuite un volume double d'alcool à 95°, on agite et on laisse reposer pendant une heure en couvrant le vase. La crème de tartre se trouve alors au fond de ce dernier et le liquide peut être décanté. On porte le dépôt sur un filtre, on fait tomber ce qui reste à l'aide du liquide décanté et on lave la crème de tartre avec un mélange de 1 vol. d'eau et de 2 vol. d'alcool; ou bien on lave le précipité par simple décantation avec de l'alcool étendu. On dose la crème de tartre à l'aide de la potasse normale (p. 162), dont on peut, si on le juge nécessaire, prendre le titre avec du bitartrate de potassium pur.

Le liquide filtré contient tout l'acide citrique et en outre l'acide acétique. On sature avec le carbonate de sodium et on précipite, s'il n'y a pas d'autres acides, avec l'azotate neutre de plomb. On lave le précipité avec un mélange d'eau et d'alcool à volumes égaux, on agite avec de l'eau dans un flacon à l'émeri, on décompose complètement par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir afin d'expulser l'acide sulfhydrique et l'on titre le liquide filtré acide avec la potasse normale. Le citrate de plomb ne doit pas être lavé avec de l'eau, qui le décompose un peu.

Pour doser l'acide tartrique, on pourrait se servir avec plus d'avantage de la méthode de *Klein*, décrite précédemment.

a. Dans les jus de fruits. A côté des deux acides tartrique et citrique, on trouve aussi fréquemment dans les jus de fruits de l'acide malique, et souvent en quantité plus grande que les deux premiers. Un grand nombre de jus de fruits sont si visqueux, qu'on ne peut pas les filtrer. On y arrive cependant au bout de quelques heures en les mélangeant avec un égal volume d'alcool. On peut alors décanter clair ou filtrer une grande partie du liquide et laver le reste sur le filtre avec de l'eau bouillante. On précipite le jus aussi clarifié que possible avec l'acétate du plomb basique. Le précipité contient, outre les acides tartrique et citrique, l'acide malique, l'acide phosphorique, etc., et beaucoup de matière colorante. On lave avec de l'alcool étendu, on traite le précipité par l'ammoniaque et on filtre. Le liquide filtré contient tout l'acide tartrique, tout l'acide citrique et tout l'acide malique, ainsi que la matière colorante. Pour séparer le plomb, on mélange avec du sulfure d'ammonium et on acidifie avec de l'acide acétique. En précipitant ainsi, le sulfure de plomb entraîne la majeure partie de la matière colorante, de sorte qu'en général le liquide est incolore. Dans le liquide filtré on précipite l'acide tartrique par l'acétate de potassium et l'alcool, comme plus haut. Le liquide filtré renferme les acides citrique et malique. On y ajoute du chlorure de calcium et de l'ammoniaque avec un peu d'alcool et l'on chauffe. Le précipité renferme tout l'acide citrique, ainsi qu'un peu d'acide malique. Si on le lave avec de l'eau de chaux bouillante, il ne reste que du citrate de calcium, tandis que

l'acide malique est dissous. On dissout ce citrate de calcium dans un peu d'acide azotique, on précipite par l'acétate de plomb basique et on dose l'acide citrique comme plus haut. Le malate de calcium est déterminé par la méthode pondérale.

S'il y a aussi de l'acide racémique, il se trouve dans le précipité de crème de tartre. On dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique, on sursature par l'ammoniaque et on ajoute de la solution de chlorure de calcium; il se précipite du racémate de calcium, et le tartrate de calcium reste dissous dans le sel ammoniac. On détermine le poids du précipité ou bien sa teneur en calcium.

Fruits sucrés.

Raisins, poires, pommes, groseilles, framboises, etc.

1. *Sucre de raisin.* On pèse une quantité déterminée des fruits, que l'on triture dans un mortier, on fait bouillir avec de l'eau de chaux et on filtre dans un ballon jaugé; on lave avec de l'eau et on remplit à 300 ou 500 C. C. De ce liquide on mesure avec une pipette ou autrement un certain volume (100 C. C. par exemple), que l'on fait bouillir pendant longtemps avec un excès de solution de cuivre (p. 466), et on titre avec le caméléon le protoxyde de cuivre précipité, ou bien on le réduit à l'état métallique et on en détermine le poids (voy. p. 469).

2. *Acide libre.* On fait bouillir avec de l'eau une quantité pesée des fruits écrasés et on verse à travers un linge dans un ballon jaugé (300 C. C.). Après dépôt, on filtre une partie aliquote et on titre alcalimétriquement avec l'eau de baryte et le papier de curcuma, d'après la page 175.

Analyse chimique industrielle des gaz ¹.

Un grand nombre de gaz faciles à absorber, tels que l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux, le chlore, l'acide carbonique, l'ammoniaque, peu-

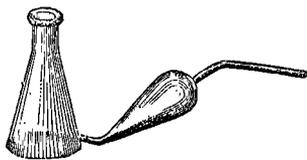


Fig. 191.



Fig. 192.

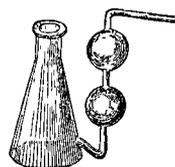


Fig. 193.

vent être dosés par titrage avec une grande exactitude. On peut employer comme appareils à absorption les dispositifs représentés par les figures 144, (p. 561), 191, 192 et 193.

¹ Voy. Cl. Winkler, *Manuel pratique de l'analyse industrielle des gaz*, trad. p. C. Blas, Paris, 1886.

Cl. Winkler a imaginé une véritable burette à gaz. Elle se distingue des autres appareils de ce genre par un robinet à trois voies fort ingénieusement disposé. L'appareil se compose (*fig. 194*) d'un tube recourbé, dont une branche A est munie de deux robinets en verre *a* et *b* fermant hermétiquement. Le volume compris entre les deux robinets est d'environ

100 C. C. et a été jaugé exactement une fois pour toutes, en y versant une quantité exactement pesée d'eau distillée à 17°,5. C'est le tube mesureur : il est partagé en C. C. subdivisés en $\frac{1}{5}$, en commençant par le haut.

C'est dans cette partie qu'on enferme le gaz à analyser, et on l'y introduit en ouvrant les deux robinets et en aspirant le gaz jusqu'à ce que l'on soit certain que tout l'air a été expulsé; on ferme alors le robinet du côté de l'aspirateur, puis l'autre ensuite. Si, au lieu d'opérer par aspiration, on remplit par pression avec le gaz venant d'un appareil à dégagement ou d'un gazomètre, on ferme d'abord le robinet de sortie, puis celui d'arrivée, et après avoir enlevé les appareils on rétablit l'équi-

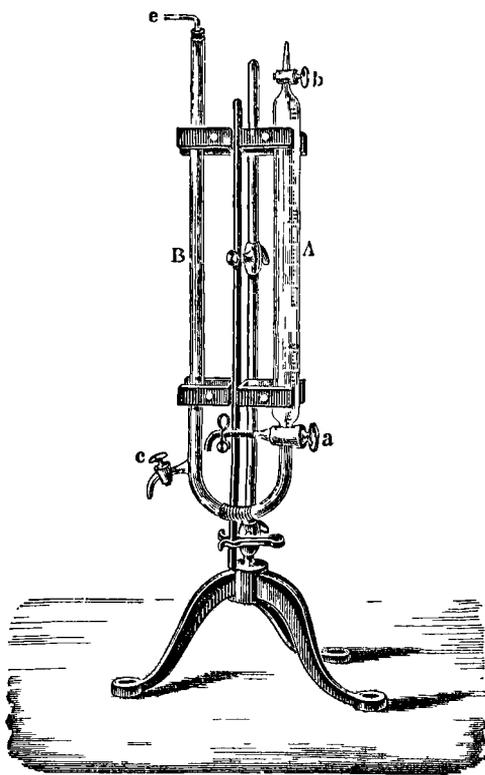


Fig. 194. — Burette à gaz de Winkler.

libre avec la pression extérieure en ouvrant un instant l'un des deux robinets. Le gaz doit être saturé d'humidité, ce qu'on obtient en le faisant passer sur du coton mouillé, qui arrête en outre les poussières. Le tube mesureur rempli, on procède à l'analyse avec des réactifs absorbants.

On met les liquides absorbants dans la branche B, réunie par un tube en caoutchouc à la branche A. Lorsqu'on verse le liquide dans B, il s'amasse en A, au-dessous du robinet inférieur *a*, une certaine quantité d'air qu'il faut faire sortir. Pour cela, outre le canal ordinaire, la clef du robinet est percée d'un canal longitudinal qui débouche d'une part dans le tube A et d'autre part au dehors par une partie étroite que l'on peut fermer avec un tube en caoutchouc et une pince.

Les figures 195 à 197 font comprendre cette disposition ; dans la figure 195 les deux tubes A et B communiquent tout simplement entre eux. Dans la

figure 196 le dessous du robinet *a* communique avec l'extérieur, et l'air amassé sous le robinet peut s'échapper, sans que le gaz du tube mesureur puisse sortir; enfin, dans la figure 197, c'est le tube A qui communique au dehors.

On verse le liquide absorbant dans le tube B, on établit la communication avec le tube A en tournant le robinet comme dans la figure 195; le réactif pénètre dans A, par l'effet de la pression du liquide et par la diminution de volume produite par l'absorption. On ferme le robinet et on incline l'appareil en le tournant autour de son axe, de façon à augmenter la surface absorbante; on redresse le tube, on ouvre de nouveau le robinet *a* et on recommence jusqu'à ce que l'on n'observe plus de diminution de volume. Maintenant, en tournant la clef comme dans la figure 195, on laisse sortir du liquide jusqu'à ce que les deux niveaux soient sur un même plan horizontal, et on lit la diminution de volume, qui donne le volume de gaz absorbé.

Ce robinet inférieur est très difficile à construire à cause de ses deux canaux, et comme il est très fragile, tout l'appareil peut être mis facilement hors d'usage.

On peut construire facilement une burette à gaz avec des pinces, au lieu de robinets, et un petit tube en verre à trois branches (fig. 198); chaque ouverture est fermée par un caoutchouc et une pince; pour maintenir celles-ci ouvertes, on introduit une petite cheville en bois entre les branches. L'appareil est muni de cinq robinets à pince. Pour remplir le tube mesureur avec le gaz, on ouvre les pinces 1, 2 et 4; pour chasser l'air du tube latéral, on ouvre 3 et 4, et pour introduire le liquide on ouvre 2 et 3. Le tube qui amène le liquide est recourbé par en haut et plonge par la petite branche supérieure dans la vase contenant ce liquide. En aspirant par l'ouverture que ferme la pince 5, on amorce le siphon, jusqu'à ce que le liquide coule par le tube 5, que l'on ferme ensuite; puis, pour faire arriver dans le tube mesureur, on ouvre 3 et 2. Si maintenant on ferme l'un des robinets 2 ou 3, on peut placer l'appareil horizontalement, afin de favoriser l'absorption. Après avoir redressé l'appareil, on ouvre de nouveau

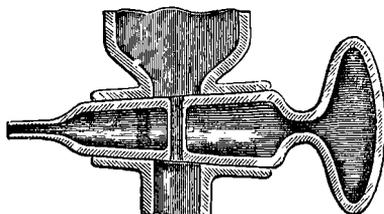


Fig. 195.

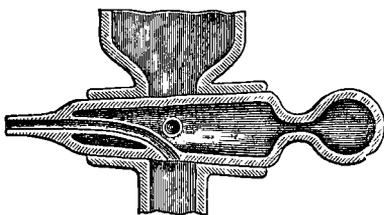


Fig. 196.

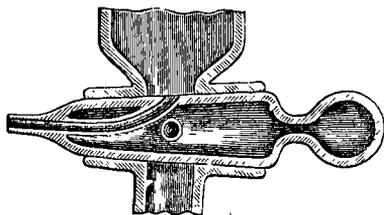


Fig. 197.

le robinet et on laisse monter le liquide jusqu'à ce qu'il ne redescende plus. On rétablit ensuite le niveau dans les deux tubes et on fait la lecture comme précédemment.

Relativement à la détermination de chaque gaz, nous ferons remarquer que ni la burette ni la balance n'indiquent la nature du corps à déterminer, mais seulement sa quantité. Il faut donc se renseigner sur la nature des gaz par d'autres expériences.

On peut absorber et mesurer l'acide carbonique et l'acide sulfureux avec la potasse caustique. On ne peut pas les séparer l'un de l'autre avec la solution d'iode, parce que celle-ci absorbe un peu d'acide carbonique. On pourrait jusqu'à un certain point saturer d'avance la solution d'iode avec de l'acide carbonique; l'acide sulfureux serait alors seul absorbé.

Le liquide absorbant doit être encore coloré en jaune dans le tube mesureur, si l'on veut être certain que tout l'acide sulfureux est enlevé. On dosera avec plus d'exactitude l'acide sulfureux en introduisant dans l'un des appareils une solution de bicarbonate de potassium et en titrant le liquide ensuite avec la solution décime d'iode. On peut absorber l'oxygène avec l'acide pyrogallique et la potasse causti-

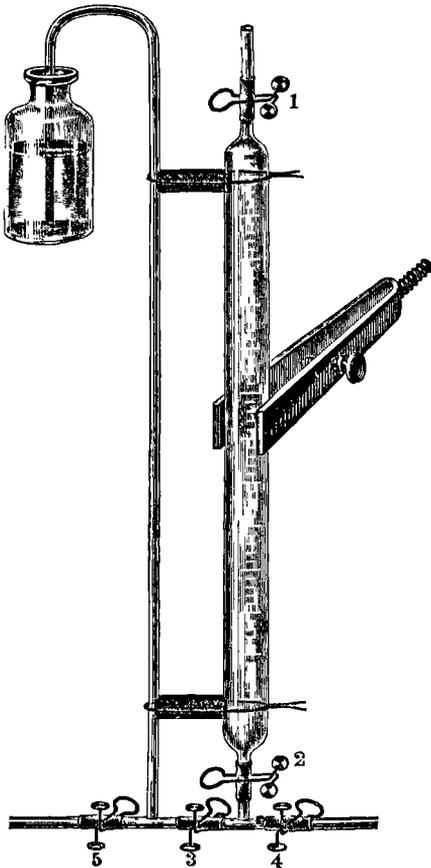


Fig. 198. — Burette à gaz.

que, mais il faut préparer le mélange au moment de s'en servir. On dissout 1 ou 2 grammes d'acide pyrogallique dans 100 C. C. d'une lessive assez concentrée de potasse caustique. L'absorption est rapide au commencement, mais, comme elle se ralentit, il faut laisser le gaz assez longtemps en contact avec le liquide vers la fin de l'opération.

Un essai dure de 10 à 15 minutes. L'appareil pour l'air atmosphérique est un véritable eudiomètre. Le bioxyde d'azote peut être enlevé par une solution de sulfate de protoxyde de fer. Suivant *C. Winkler*, la constance des résultats laisserait un peu à désirer.

Le chlore, l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré sont absorbés par des

liquides appropriés, dans lesquels on les dose volumétriquement. L'oxyde de carbone pourrait, suivant *Winkler*, être dosé au moyen d'une solution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique à 1,1 de densité.

On peut construire un appareil encore plus simplement. A (fig. 199) est le tube mesureur de 100 à 150 C. C. partagés en $\frac{1}{5}$. On mesure le volume exact contenu de la pince 1 à la pince 2 en pesant l'eau à 17°,5, qu'on laisse couler entre ces deux points. Le tube B sert pour introduire le liquide absorbant; en 2, il est réuni avec B au moyen d'un tube en caoutchouc, et son diamètre est égal à 10-15 millim., de façon qu'il puisse laisser passer en même temps de l'eau et des bulles d'air. Il est muni inférieurement de deux robinets à pince (3 et 4). Voici maintenant comment l'opération est conduite :

1. REMPLISSAGE DE A AVEC LE GAZ.

On remplit d'eau la partie courbe inférieure de B, on fait communiquer 1 avec la source du gaz, 3 avec un aspirateur, et on ouvre 2. Le gaz pénètre par 1, remplit tout le tube, et lorsqu'on a aspiré autant de gaz que le tube peut en contenir et qu'il n'y a plus d'air en A, on ferme 2 et 1. Ou bien on remplit A avec de l'eau complètement, on réunit 1 avec le gaz et on laisse couler l'eau par 2 et 3.

2. ABSORPTION DU GAZ A MESURER.

On remplit le tube B avec le liquide absorbant et l'on ouvre 3; quand le liquide coule par 3, tout l'air est chassé des tubes de l'appareil. On ferme 3 et on ouvre 2; le liquide passe de B en A, et, par suite de l'absorption immédiate, il s'élève de plus en plus. Maintenant on ferme 2 et on place l'appareil horizontalement. L'absorption se fait alors rapidement et le volume du gaz de A devient moindre. On redresse l'appareil, on ouvre 2 avec précaution, et le liquide passe de B en A; on verse plus de liquide en B et on ouvre 2, jusqu'à ce que le niveau ne monte plus en A, puis on recommence les mêmes manœuvres, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de diminution de volume du gaz en A.

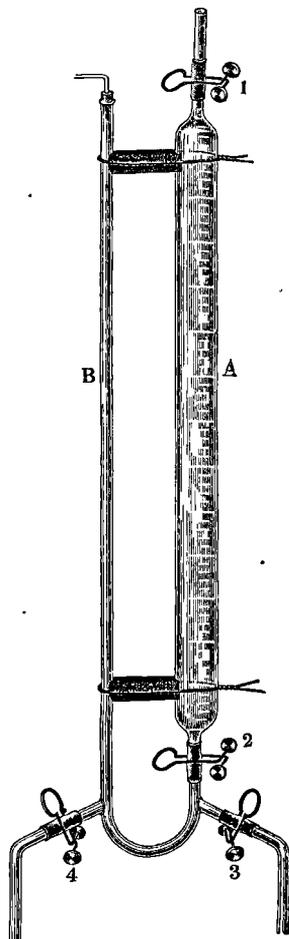


Fig. 199. — Burette à gaz.

3. RÉTABLISSMENT DE LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE EN A.

On ouvre 4, on ferme 2, et on laisse le liquide couler jusqu'à ce que les surfaces en A et B soient à la même hauteur, et on lit en A ; on trouve la quantité du gaz absorbé en retranchant le reste de la capacité totale du tube A. Le calcul de la teneur centésimale est très simple : on multiplie par 100 la quantité du gaz absorbé et on divise par la capacité totale du tube.

On absorbe l'oxygène avec une solution concentrée d'acide pyrogallique dans la potasse (à 25° B.), l'acide carbonique et l'acide sulfureux avec une solution de potasse de même concentration. On obtient ainsi le volume des deux gaz ; une solution de bichromate ou de permanganate de potassium absorbe l'acide sulfureux ; l'hydrogène sulfureux peut être absorbé par des sels métalliques, par l'acétate de zinc ou un sel de cadmium ; le chlore gazeux par l'iodure de potassium, etc.

Lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil, on enlève les pinces. Pour les maintenir ouvertes pendant l'analyse, on se sert de petites chevilles en bois.

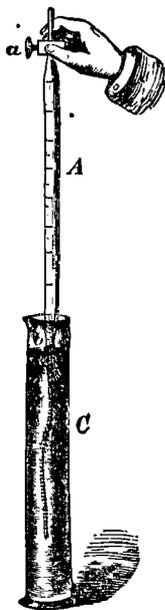


Fig. 200.

Pour doser l'acide carbonique dans les mélanges avec l'air, les gaz de saturation et autres, *Honigmann*¹ a construit un appareil simple, qui est représenté par la figure 200. La burette, A, dont la forme est analogue à celle d'une pipette graduée avec fermeture supérieure (voy. fig. 41), est munie à son orifice supérieur d'un robinet de verre *a*, et à son extrémité inférieure est fixé un tube en caoutchouc à parois épaisses. La graduation commence en *b* et finit en *a*. La capacité totale est égale à 100 C. C. L'éprouvette C, dans laquelle on peut enfoncer la pipette à une profondeur quelconque, sert pour recevoir le liquide destiné à absorber le gaz. Pour remplir la pipette, on y fait passer par aspiration le gaz à essayer, jusqu'à ce que l'air soit éliminé, on ferme *a* et on plonge la pipette jusqu'au zéro dans l'éprouvette remplie avec une solution de potasse de la concentration indiquée. Maintenant, on ouvre un peu le robinet *a*, pour que la tension du gaz devienne égale à la pression atmosphérique ; on en-

fonce la pipette un peu au-dessus du point zéro, puis on la retire de l'éprouvette de façon que le zéro se trouve en dehors de celle-ci. Si maintenant on incline la pipette, en faisant en sorte que l'extrémité du tube en caoutchouc reste dans le liquide, elle se remplit avec une quantité suffisante

¹ Cl. Winkler, *loc. cit.*, p. 45.

de potasse. On favorise l'absorption en imprimant quelques mouvements au tube mesureur, puis on le plonge dans la lessive de potasse, de façon à égaliser les niveaux dans la pipette et l'éprouvette.

Nous ne pouvons pas décrire ici tous les autres appareils qui ont été proposés par *Bunte*, *Hempel*, *Orsat*, etc., pour l'analyse industrielle des gaz. Nous nous contenterons donc de renvoyer aux ouvrages de *Winkler* (Manuel de l'analyse industrielle des gaz) et de *J. Post* (Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels).

*U. Kreuzler*¹ et *Cl. Winkler*² ont encore construit d'autres appareils spéciaux pour la réduction rapide du volume gazeux à 0° et 760 millimètres. On peut aussi se servir dans le même but du nitromètre de *Lunge*³.

Application de la méthode volumétrique à la pharmacie.

La méthode volumétrique peut trouver dans la pharmacie de nombreuses applications, car on peut, à l'aide de procédés très faciles et très sûrs, déterminer la teneur en principes actifs d'un grand nombre de médicaments, ce qui autrefois n'était possible qu'à l'aide de l'analyse pondérale, qui exige beaucoup de temps. Non seulement le pharmacien peut, lors de l'achat de produits bruts, acides, alcalis, sels, s'assurer de la teneur de sa marchandise, mais encore il peut essayer si les médicaments préparés par lui-même offrent bien une composition constante. Nous ne mentionnerons que les applications les plus importantes et nous suivrons l'ordre alphabétique de la pharmacopée prussienne.

Acetum concentratum. Il doit contenir 30 p. 100 d'acide acétique (C² H⁴ O²). Si l'on pèse 5,088 gr. d'Acetum concentratum, les centimètres cubes de potasse normale employés jusqu'à coloration rouge de la teinture de tournesol indiquent directement la teneur centésimale en acide acétique. Comme le poids spécifique de l'Acetum concentratum est 1,041, $\frac{5,088}{1,041}$ ou 4,88 C. C. sont égaux à 5,088 gr. On peut donc, au lieu de peser 5,088 gr., en mesurer avec une pipette graduée et vide 4,88 (4, 9) C. C. du liquide.

Si l'acide acétique renferme de l'acide chlorhydrique, on le sature avec du carbonate de sodium pur et on détermine la teneur en acide chlorhydrique avec la solution décime d'argent. La présence de cet acide n'est pas impossible, si le carbonate de sodium avec lequel a été préparé l'acétate de sodium contenait du sel marin.

Acetum crudum. D'après la pharmacopée allemande, le vinaigre doit

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, XVII, 29.

² *Ibid.*, XVIII, 2533.

³ *Voy. J. Post, loc. cit.*, p. 411.

avoir une force telle, que 10 C. C. saturent 10 C. C. de lessive de potasse normale.

Acidum aceticum. Il doit contenir 84 à 85 p. 100 d'acide acétique anhydre. Par conséquent, 5,1 gr. ou, comme le poids spécifique est égal à 1,06, $\frac{5,1}{1,06} = 4,81$ C. C. de ce liquide, doivent saturer 84 à 85 C. C. d'alcali normal. Mais on trouvera presque toujours qu'il n'en est pas ainsi.

Acidum hydrochloratum purum et crudum. Ils peuvent être mesurés très exactement avec la potasse normale.

Acidum hydrocyanatum. On l'essaye très exactement au point de vue de sa teneur d'après la page 358.

Acidum nitricum purum, fumans et crudum. Ils peuvent aussi être analysés très exactement à l'aide de la potasse normale.

Le poids équivalent de l'acide azotique (Az^2O^5) est 53,91. Il faut donc, pour 5,391 gr., en mesurer $\frac{5,391}{1,3} = 4,147$ C. C., et pour l'acide azotique pur saturer cette quantité par 27,6 C. C. d'alcali normal.

On étend les acides brut et fumant avec de l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que le liquide paraisse incolore, et on mesure ensuite leur force avec la potasse normale. Pour obtenir le volume de 5,391 gr. de l'acide, on divise 5,391 par le poids spécifique.

Pour doser le chlore dans l'acide azotique brut du commerce, on sature avec du carbonate de sodium pur ou avec du bicarbonate de sodium et on titre le chlore comme à l'ordinaire avec la solution décime d'argent.

Acidum pyrolignosum crudum et rectificatum. On les essaye à la touche avec la potasse normale et le papier de tournesol.

Si l'acide est tribasique, on peut le saturer par l'ammoniaque, précipiter avec la solution de chlorure de magnésium et titrer alcalimétriquement le précipité lavé.

Acidum sulfuricum étendu et concentré. On peut l'essayer très exactement avec la potasse normale. 3,993 gr. de l'acide rectifié pur doivent saturer 81 C. C. de potasse normale. A cause de la consistance huileuse de cet acide, la mensuration du volume n'est pas facile.

Aether aceticus. On peut déterminer sa teneur réelle en éther d'après la page 173.

Ammoniacum carbonicum. On détermine la teneur en ammoniaque avec l'acide normal; pour doser l'acide carbonique, on précipite par le chlorure de baryum et l'ammoniaque, et on titre alcalimétriquement le carbonate de baryum lavé avec l'acide chlorhydrique normal et la lessive de soude.

Aqua amygdalarum amararum. On dose l'acide prussique d'après la page 358.

Aqua calcarix. D'après la page 120.

Calcaria hypochlorosa. D'après la page 343.

Chloralhydrat. On l'essaye alcalimétriquement d'après la page 175.

Cuprum sulfuricum venale. Le sulfate de protoxyde de fer peut être découvert et dosé à l'aide du caméléon.

Ferrum. Toutes les préparations ferrugineuses peuvent être essayées avec une grande facilité au point de vue de leur teneur en fer. Celles qui renferment des corps organiques (*Extractum ferri pomatum, Ferrokali tartaricum, Ferrum aceticum*, etc.) peuvent être calcinées avec du salpêtre, puis dissoutes à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique, réduites par le zinc et titrées.

Il n'existe presque aucune indication sur la teneur en fer de ces préparations, parce qu'on a reculé devant la peine qu'aurait donnée leur analyse. Les préparations qui ne doivent contenir que du protoxyde de fer (*Ferrum sulfuricum, Ferrum chloratum*) peuvent être mesurées directement en solution acide à l'aide du caméléon. Si, après digestion avec le zinc, elles décomposent plus de caméléon, c'est qu'elles renferment aussi du peroxyde de fer.

Celles qui ne doivent contenir que du peroxyde de fer (*Ferrum sesquichloratum*) ne doivent pas décolorer le caméléon. Si elles le font, on détermine le protoxyde de fer à l'aide du caméléon. Après digestion avec du zinc, elles donnent la teneur totale en fer. Les préparations qui doivent contenir les deux oxydes (*Ferrum hydricum, Ferrum phosphoricum*) donnent directement en solution acide la teneur en oxydure de fer, et la teneur totale en fer après traitement par le zinc.

Iodum. Lorsqu'on achète de l'iode, on peut déterminer sa teneur en substance pure avec l'hyposulfite de sodium, d'après la page 274.

Kali aceticum. On peut y doser le chlore avec la solution d'argent.

Kali carbonicum acidum et depuratum. On les essaye par l'alcalimétrie.

Kali chloricum. Sa teneur en chlorure de potassium peut être déterminée avec la solution décime d'argent.

Kali hydricum fusum. On détermine sa teneur en oxyde de potassium à l'aide de l'acide normal; pour doser le carbonate de potassium, on précipite par le chlorure de baryum et on titre le carbonate de baryum lavé avec l'acide chlorhydrique normal; pour déterminer le chlorure de potassium, on sature par l'acide azotique et on titre avec la solution décime d'argent..

Liquor kali hydrici et liquor natri hydrici. On les essaye de la même manière.

Kali nitricum. On peut déterminer la teneur en chlorure de sodium avec la solution décime d'argent.

Liquor ammoniaci carbonici et caustici. On les titre avec l'acide normale.

Liquor chlorigi. Elle peut être titrée très exactement avec l'arsénite de sodium (p. 342) ou d'après la page 284.

Natron nitricum et sulfuricum. On peut facilement y doser le chlore avec la solution décime d'argent.

Spiritus ammoniaci caustici Dzondii. On peut y doser l'ammoniaque avec l'acide normal.

Sirop de jus de fruits. On peut reconnaître et doser le sucre de raisin avec la solution alcaline de cuivre.

Tartarus crudus et depuratus. Leur teneur en acide tartrique ou en crème de tartre peut être déterminée avec la potasse normale (voy. p. 765).

Tinctura iodi. Elle peut être essayée très exactement au point de vue de sa teneur en iode au moyen de l'hyposulfite de sodium.

Un grand nombre de ces essais peuvent être effectués très rapidement lors de l'inspection des pharmacies ; ils ne demandent pas plus de temps qu'une détermination de poids spécifique, et ils offrent une importance bien plus grande. Ainsi, par exemple, on n'essaye jamais la teinture d'iode, et cependant son titrage peut être fait en quelques instants. La détermination du poids spécifique de la *Liquor ammoniaci caustici* que l'on fait ordinairement n'a que peu de valeur, puisque, en ajoutant de l'alcool, on peut obtenir le vrai poids spécifique avec une teneur en ammoniaque beaucoup plus faible. Un essai alcalimétrique donne une mesure tout à fait exacte de la concentration.

APPENDICE

Mesure des densités des solides avec une pipette.

Il faut, pour déterminer le poids spécifique d'un solide, connaître son poids et celui d'un égal volume d'eau, ou le volume de cette eau en centimètres cubes. On prend un vase à précipités à bords bien rodés et on le fixe solidement avec de la cire sur une table bien horizontale (fig. 201).

Sur les bords on pose une petite règle en bois portant en dessous une tige mince de laiton terminée en pointe, que l'on teinte en noir en la plongeant dans une dissolution de chlorure de platine, et on la frotte légèrement avec du suif. On verse de l'eau distillée ou non dans le vase jusqu'à ce que la surface touche juste la pointe, ce que l'on obtient facilement en ajoutant avec une pipette de l'eau de façon que l'image de la pointe dans l'eau soit juste en contact avec la pointe elle-même. On plonge alors le corps pesé dans l'eau, et avec une pipette vide, graduée et mouillée d'avance à l'intérieur, on enlève de l'eau



Fig. 201.

de façon à faire de nouveau affleurer le niveau à la pointe. On lit sur la pipette en C. C. et en dixièmes ou même en centièmes le volume d'eau enlevé, qui représente aussi celui du corps. En divisant le poids du corps par le volume d'eau enlevé, on a la densité du corps pour la température à laquelle la pipette a été graduée.

Un bouchon en verre massif pesait 44,64 gr. L'eau qu'il souleva au-dessus de la mire quand on le plongea dans le liquide mesurait dans cinq expé-

riences 18,4, 18,35, 18,4, 18,4, 18,4 C. C. Le poids spécifique du verre était donc $\frac{44,64}{18,4} = 2,426$. Sur la balance on trouva 2,434.

D'après ce qui précède, on pourra facilement trouver le volume d'un corps sans le peser, ainsi d'une pierre précieuse, d'une pépite d'or et autres. On peut aussi démontrer facilement le principe d'hydrostatique, qu'un corps flottant déplace une quantité d'eau égale à son poids. On procède de la même manière, seulement on laisse flotter le corps et on place l'index à côté.

Un flacon de verre pesait 89,34 gr. L'eau restant dans la pipette lorsqu'il flottait s'élevait à 89,1 C. C. Un creuset en porcelaine pesait 44,3 gr. Lorsqu'on le laissa flotter, il restait dans la pipette 44,4, 44,41 C. C. d'eau; la démonstration du principe est donc complète.

Comme la densité du liquide où on plonge le corps n'exerce aucune influence sur la détermination du volume, on peut remplacer l'eau par tout autre liquide, alcool, pétrole, etc., et prendre ainsi la densité d'un grand nombre de sels qui sont solubles dans l'eau. Il n'y a pas de correction à faire pour la nature du liquide, parce qu'on a gradué la pipette pour l'eau.

La méthode précédente, qui a été décrite pour la première fois dans la première édition de cet ouvrage, a subi un grand nombre de modifications, mais qui toutes reposent sur l'idée de déterminer le volume de l'eau déplacée par mensuration dans des tubes.

Supposons que l'on ait une petite burette divisée très exactement en dixièmes de C. C. Si l'on y fait couler de l'eau exactement jusqu'à une marque déterminée et si maintenant on y projette un corps solide, dont le poids absolu a été préalablement déterminé, l'eau monte d'une quantité égale au volume du corps, que l'on peut par conséquent lire sur la burette. On peut évidemment employer dans le même but n'importe quelle grande burette. La forme du ménisque change par l'introduction du corps dans la burette, mais, en agitant un peu, on la ramène à être la même qu'auparavant.

Avec une burette divisée en $\frac{1}{10}$ de C. C. on ne peut guère évaluer que le $\frac{1}{20}$. Si cette approximation ne suffisait pas, on pourrait employer la pesée du volume d'eau déplacé. Pour cela, on prend un petit tube en verre d'un diamètre convenable, celui d'une burette; on l'étire en pointe courte et on y adapte un tube en caoutchouc avec une pince. Vers le milieu de la longueur on trace au diamant un trait circulaire bien net sur le verre. On remplit le tube d'eau jusqu'au niveau bien exact de ce trait; on introduit le corps, et ouvrant la pince on laisse couler l'eau que l'on reçoit dans une capsule jusqu'à ce que le niveau soit revenu juste sur le trait de repère. En pesant l'eau au milligramme, on aura le millième de C. C.

On a souvent employé ce moyen pour déterminer la densité des pommes de terre. On prend une éprouvette quelconque en verre de 100 à 120 mil-

lim. de diamètre, 150 à 180 millim. de hauteur et munie d'une tubulure au fond. A celle-ci on adapte un robinet en laiton ou un tube de verre avec un bout de tube en caoutchouc, une pince et un petit tube à écoulement. On place solidement ce vase sur une table de façon que les bords rodés soient bien horizontaux. On pose sur le vase une petite règle avec une mire pointue, comme dans la figure 201, et, à l'aide d'une pipette effilée plongeant dans le liquide, on remplit d'eau jusqu'à la pointe, ce qu'on obtient avec une grande exactitude. Maintenant, on introduit dans l'eau les pommes de terre pesées, que l'on a eu soin de bien mouiller dans les œils avec un pinceau; on replace la mire et par le robinet inférieur on laisse couler de l'eau qu'on reçoit dans des flacons jaugés de 100, 200 ou 300 C. C. jusqu'à ce que la pointe de la mire soit hors de l'eau. Avec une burette graduée, on ajoute l'eau qu'il faut pour ramener le niveau à la pointe. L'eau qu'on a reçue dans les ballons jaugés, moins celle ajoutée avec la burette, représente le volume total des pommes de terre, en centimètres cubes ou en grammes d'eau. En divisant ce volume par le poids absolu, on obtient le poids spécifique.

Une pomme de terre pesait 171,77 gr. Dans trois expériences elle déplaça 155,3, 155,8, 156 C. C. d'eau, ce qui donne pour poids spécifique : 1,106, 1,107, 1,101.

Pour avoir une idée du degré d'exactitude avec lequel on peut faire affleurer la mire, on versa de l'eau au moyen d'une burette jusqu'à l'affleurement, puis on enleva le liquide et on recommença plusieurs fois. La burette donna pour résultats 13,8, 13,6, 14, 14 C. C. La plus grande différence est de 0,4 C. C., qui sur un cercle de 108 millimètres de diamètre donne une hauteur de 0,044 millim. Ainsi, l'erreur peut être ici tout au plus de 4 centièmes de millimètre. C'est donc bien plus exact que si l'on voulait affleurer à un trait fait au diamant sur la paroi du vase, car ce trait aurait toujours au moins 1/10 de millimètre d'épaisseur.

Si l'on essayait de mesurer l'eau déplacée en la laissant librement s'écouler et en la recueillant, ce serait encore plus incertain et plus sujet à erreur. Si dans la tubulure de l'éprouvette on adapte un tube de verre recourbé en S et si après avoir rempli le vase on le laisse se vider aussi complètement que ce tube le permet, toute l'eau qui est montée au-dessus de l'orifice d'écoulement devrait sortir après l'introduction des pommes de terre. Mais il n'en est pas ainsi. La simple adhésion capillaire de la dernière goutte à l'orifice d'écoulement retient une colonne liquide de 8 millim. de hauteur, comme cela a lieu lorsqu'un liquide coule sur une baguette de verre. Enfin, à mesure que la hauteur de la colonne diminue, l'écoulement goutte à goutte devient très lent et dure souvent 1/4 d'heure.

Aucun autre procédé ne se rapproche donc pour la précision de celui qui repose sur l'emploi de la mire.

Détermination de la densité des liquides avec les appareils volumétriques.

Ces appareils sont gradués d'après le poids absolu d'eau distillée à 17°,5 qu'ils contiennent; ils peuvent donc servir à prendre les densités des liquides. Il faut seulement savoir si la graduation représente le volume du vase sec, ou bien le volume de l'eau qui s'en écoule, c'est-à-dire celui du vase mouillé. Les ballons de 250, 300, 500, 1000 gr. d'eau sont gradués secs; il suffit donc de les remplir du liquide jusqu'au trait, de peser le contenu et de diviser par le volume pour avoir la densité. Les grands ballons conviennent surtout pour les eaux minérales, les eaux salées, le vin, la bière et les liquides dont la densité se rapproche de celle de l'eau. On fera bien de contrôler une fois pour toutes les flacons jaugés avec ses propres poids.

Le ballon de 100 C. C. est ordinairement gradué, mouillé, et ne peut pas servir quand il est rempli. Il est cependant fort commode. Si l'on a un pareil flacon sans marque, on le dispose par cette opération comme il a été dit précédemment (p. 757).

Pour prendre la densité d'un liquide, avec une balance d'analyse, on remplit le ballon de 100 grammes avec le liquide, on place la tare sur l'autre plateau et on rétablit l'équilibre en mettant des poids du côté le moins lourd. En ajoutant ces poids à 100, si le liquide est plus dense que l'eau, ou les retranchant de 100, s'il est moins dense, on n'aura qu'à reculer la virgule de deux rangs à gauche pour avoir la densité cherchée.

Par exemple, si l'on a mis 13,578 gr. du côté de la tare, le liquide pèse $100 + 13,578 = 113,578$ gr., et sa densité est 1,13578; si l'on a ajouté 9,369 gr. du côté du ballon plein de liquide, celui-ci pèse $100 - 9,369 = 90,631$, et sa densité est 0,90631.

On a la densité avec cinq décimales, dont trois sont au moins exactes. Il faut que le col du ballon soit assez étroit, mais cependant pas trop. Audessous de 5 millim. de diamètre on aurait trop de difficulté pour remplir, vider, nettoyer. Pour éviter cet inconvénient, on a muni le ballon de deux ouvertures, l'une pour l'introduction du liquide, l'autre pour la sortie de l'air.

Les pipettes peuvent également servir à cet usage. Mais elles sont toutes graduées de façon à représenter le volume du liquide qu'elles laissent couler, c'est plus commode pour la mesure des liqueurs titrées, et on évite la nécessité où l'on serait sans cela de les laver pour enlever aussi le liquide adhérent. Aussi pour la mesure des densités elles ne peuvent pas servir de cette façon, à cause de l'inégale cohésion des liquides de nature diverse, inconvénient qui n'est pas appréciable dans les analyses où l'on ne fait usage que de solutions aqueuses, très étendues. Il faudrait donc pour la mesure des densités prendre des pipettes graduées à sec et les

peser avec le liquide qui les remplit jusqu'à la marque; par exemple, on adaptera au bout supérieur de la pipette un tube en caoutchouc muni d'une pince, on aspirera le liquide un peu au-dessus du trait de jauge; on affleurera en ouvrant un peu la pince et on pèsera le tout; en retranchant le poids de la pipette sèche avec la pince, on obtiendra le poids absolu du liquide, qui divisé par celui de l'eau donnera le poids spécifique du liquide.

Avec les balances ordinaires les pipettes sont incommodes à cause de leur longueur. On peut les suspendre à l'anneau de la pince. On a aussi adapté à la pointe de la pipette une petite capsule usée à l'émeri qui empêche le liquide de s'échapper.

**Détermination de la densité des corps solides ou des liquides
au moyen de flotteurs.**

Lorsqu'un corps solide flotte au milieu d'un liquide, c'est qu'il a la même densité que lui. On peut donc en ajoutant à un liquide, dans lequel plonge un solide, une dissolution saline concentrée ou de l'eau, arriver à faire flotter le corps; il suffit alors de prendre la densité du liquide avec un aréomètre, ce sera aussi celle du solide. C'est une des méthodes les plus faciles pour déterminer le poids spécifique des pommes de terre. Dans l'eau pure une pomme de terre tombe au fond. Si l'on y dissout du sel marin ou si l'on y ajoute une solution saturée de ce sel, qui a, comme on le sait, pour poids spécifique 1,205, il arrive un moment où la pomme de terre monte dans le liquide et y flotte tranquillement. Si l'on plonge dans le liquide un aréomètre indiquant le poids spécifique, on a ainsi déterminé sans pesée le poids spécifique de la pomme de terre. On peut, de cette façon, déterminer le poids spécifique des huiles grasses dans des mélanges d'alcool et d'eau, et en général des corps solides peu nombreux, dont le poids spécifique n'est pas élevé et qui flottent dans les solutions de sel saturées.

Mais, réciproquement, on peut modifier avec de l'eau la densité d'un liquide de façon qu'un flotteur de densité connue y flotte sans s'enfoncer, ni s'élever. Ce moyen a été employé par *Oechsle*, de Pforzheim, pour obtenir la densité croissante des sirops de sucre clarifiés, au moyen de l'ascension d'une boule creuse en laiton. *F. Scheefer*, de Mayence, a aussi mesuré de cette façon la richesse alcoolique du vin et de la bière. On distille le vin pour faire passer tout son alcool dans le liquide condensé. Dans ce dernier, on met une petite boule de verre dont la densité est égale à celle de l'alcool à 1 pour 100, et l'on ajoute de l'eau distillée jusqu'à ce que la boule d'abord au fond s'élève et flotte au milieu du liquide. Celui-ci renferme donc 1 pour 100 d'alcool, et l'on n'a qu'à mesurer son volume pour en conclure la quantité totale d'alcool. Outre que la préparation de ce flotteur est difficile et ennuyeuse, comme en somme on commet toujours une

erreur en la faisant, cette erreur se trouve multipliée par la manière même d'opérer.

Si, par exemple, on a distillé un vin à 12 pour 100, on fait douze fois l'erreur de la boule. Mais, comme on ne peut pas éviter la distillation, le procédé semble beaucoup moins sûr que de déterminer sur la balance dans un flacon exactement jaugé de 100 C. C. la différence de poids avec l'eau. En outre, la préparation du liquide par mélange est beaucoup plus longue qu'une pesée exacte, qui donne la même précision que les tables dressées d'après le même procédé.

La détermination du poids spécifique des liquides au moyen d'une montre n'est pas non plus applicable. D'après la théorie, la vitesse d'écoulement des liquides ne dépend que de la pression qu'ils exercent, mais non de leur densité. C'est pourquoi, les conditions étant les mêmes, des volumes égaux de tous les liquides s'écoulent dans le même temps. Les poids spécifiques se comportent comme les poids absolus des quantités écoulées dans le même temps, et inversement les durées d'écoulement pour des poids égaux sont en raison indirecte des poids spécifiques. Par conséquent, il suffirait de déterminer les durées d'écoulement de volumes égaux d'eau et d'un autre liquide, et en divisant la vitesse d'écoulement de l'eau par la vitesse d'écoulement de l'autre liquide on aurait le poids spécifique de ce dernier. Mais l'expérience a montré que les résultats sont inexacts, à cause de l'inégalité de cohésion des liquides et par suite aussi de l'inégalité de la vitesse d'écoulement de volumes égaux.

Sur la recherche de nouvelles méthodes volumétriques.

Si l'on veut chercher un moyen de dosage volumétrique d'une substance qui n'a pas encore été soumise à ce genre d'analyse, il est bon de procéder avec méthode pour ne pas s'exposer à perdre inutilement son temps. Les nombreux travaux que j'ai faits dans cette voie me permettent de faire les réflexions suivantes.

1) On examine si la substance peut être soumise à l'une des méthodes générales groupées dans l'alcalimétrie, les procédés par oxydation ou ceux par précipitation. Pour ce qui est de l'alcalimétrie, il ne reste pas grand'chose à chercher, car la plupart des substances connues ont été essayées sous ce point de vue.

On examine comment la substance se comporte avec l'oxygène et le chlore, si elle a deux degrés d'oxydation ou deux chlorures, pouvant facilement se transformer l'un dans l'autre. Le degré inférieur d'oxydation décolore-t-il ou non la solution d'amidon? Si l'on n'obtient rien de ce côté, on essaye la solution acide avec le caméléon qui oxyde beaucoup de corps sur lesquels l'iode n'agit pas (acide oxalique, protoxyde de fer).

2) Les analyses par précipitation sont encore celles qui offrent le plus de ressources. Il faut d'abord que le corps forme un composé insoluble, et on consulte pour cela un ouvrage de chimie analytique; on étudie si les méthodes qui y sont indiquées ne pourraient pas se transformer en méthodes volumétriques.

3) Si l'on a trouvé une combinaison qui paraisse convenir, il faut essayer d'abord si le phénomène qui indique la fin de l'opération est bien net. On prend pour cela des liquides non titrés. En opérant une précipitation réelle, il faut examiner si le précipité se dépose facilement, si l'on peut bien saisir la fin de la précipitation, si un excès du précipitant est indiqué par un phénomène facile à percevoir, si le précipité est soluble dans un excès du précipitant, comme cela arrive pour le phosphate de fer dans l'acétate de fer. Ce qui convient le mieux, c'est quand on peut mettre l'indicateur dans le liquide lui-même. La réaction que produit l'indicateur là où tombe la goutte du réactif doit disparaître quand on remue la liqueur (chromate d'argent dans les chlorures, iodure d'amidon dans l'hyposulfite de sodium, etc.).

Si cela n'arrive pas, on essayera si l'on ne peut pas par une épreuve à la touche reconnaître un très léger excès du précipitant.

On verra si la chaleur, l'agitation ne favoriseront pas les réactions.

4) Si ces conditions sont remplies, il faut ensuite voir si les résultats sont constants. On prend avec une pipette 10 C. C. de la dissolution du corps à doser, et on opère pour chercher la quantité du réactif nécessaire, et en conclure la quantité de la substance cherchée. On répète plusieurs fois avec les mêmes liquides et les mêmes tubes pour voir si l'on obtiendra les mêmes résultats. Les résultats ne doivent pas différer de plus de 0,1 à 0,2 pour 100, autrement la méthode n'est pas applicable.

5) Il faut ensuite chercher si les résultats obtenus sont bien proportionnels aux quantités cherchées. On opère successivement avec 10, 20, 30, 40 C. C. du liquide, en se servant de la même burette. Les nombres de C. C. employés doivent être proportionnels aux quantités de substance employées.

6) On cherchera si les résultats sont constants, quel que soit le degré de dilution des liqueurs. La manière d'opérer est facile à comprendre. (Le caméléon donne avec le fer les mêmes nombres pour toutes les dilutions; il n'en est pas de même avec la solution d'iode et le protochlorure d'étain, avec l'acide iodhydrique et les sels de protoxyde de fer.)

7) On étudiera si les résultats sont bien d'accord avec notre système, c'est-à-dire si les quantités de réactifs employées sont bien avec les corps précipités dans le rapport des poids équivalents. (L'argent et le chlore, l'acide arsénieux et l'iode sont exactement systématiques; les sels de plomb et les chromates ne le sont pas.) Dans le premier cas, la méthode

est systématique et les liqueurs titrées peuvent être préparées d'après les poids équivalents.

Mais, s'il n'en est pas ainsi, on peut quelquefois faire usage des liqueurs titrées empiriquement. Pour cela, on fait un demi-litre de liquide titré décime en dissolvant dans 500 C. C. la quantité de réactif correspondant à $\frac{1}{20}$ d'équivalent du corps à doser. Maintenant on pèse par exemple $\frac{1}{100}$ d'équivalent de ce même corps chimiquement pur, on le dissout et on traite par le liquide titré. $\frac{1}{100}$ d'équivalent de la substance exigerait 100 C. C. de liquide titré. Si l'on a employé davantage, on calcule la quantité du précipitant d'après la composition du liquide, et l'on obtient le rapport qui existe entre les deux substances. Dans ce cas, on n'a aucun avantage à conserver les liqueurs préparées d'après le système; on calcule ce qu'il faut de précipitant pour un gramme de substance à doser, on en pèse 10 fois plus, qu'on dissout dans un litre, et, en opérant sur un gramme du corps à analyser, les C. C. donneront la proportion pour 100.

8) Il vaut toujours mieux précipiter le corps même que l'on veut doser. Mais quand par ce moyen on n'a pas de phénomène final bien net, il est souvent possible de précipiter ce corps par un autre qui peut être dosé; c'est ainsi qu'on dose la chaux sous forme d'oxalate de calcium par l'acide oxalique avec le caméléon, l'acide phosphorique sous forme de phosphate de fer par le peroxyde de fer. Mais avant tout il faut bien examiner si le précipité a une composition constante, s'il ne se dissout pas plus ou moins dans le précipitant, si l'eau ajoutée plus ou moins, ou la chaleur sont sans action sur sa composition.

Quelquefois il faut aller encore plus loin. Le corps précipité doit être traité par une troisième substance pour qu'on arrive enfin à obtenir un produit qui se prête à un dosage volumétrique. Ainsi l'oxyde de zinc donne avec le prussiate rouge un précipité de ferricyanure de zinc, qui à son tour donne avec l'iodure de potassium une quantité équivalente d'iode, qui sera enfin dosée avec l'hyposulfite de sodium.

J'ai cru bon de résumer ici toutes ces conditions que doivent remplir les nouvelles méthodes par les liqueurs titrées, parce que souvent on se contente de deux ou trois expériences pour publier des méthodes nouvelles qui ne peuvent pas supporter un examen sérieux, leurs auteurs ne s'étant pas suffisamment occupés de l'influence que peuvent exercer le degré de dilution, la température, etc.

INSTRUCTION

POUR L'USAGE DES TABLES SUIVANTES

Ces tables facilitent les calculs en permettant de remplacer les multiplications par de simples additions.

Supposons que, pour saturer un certain poids de potasse du commerce, il ait fallu 156,5 C. C. d'acide normal, et qu'il s'agisse de les transformer en carbonate de potassium pur. Nous cherchons dans la colonne des substances le carbonate de potassium au n° 10, et nous trouvons dans la même ligne horizontale les nombres suivants :

| Acide normal. | | Carbonate de potassium. | |
|--|-----------------|-------------------------|--|
| 100 C. C. | correspondent à | 6,8955 gr. | (Avancer la virgule de deux rangs vers la droite.) |
| 50 C. C. | — | 3,44775 — | (Avancer la virgule d'un rang vers la droite.) |
| 6 C. C. | — | 0,41373 — | (Nombre de la colonne 6 sans changement.) |
| <u>0,5 C. C.</u> | — | <u>0,034477</u> — | (Avancer la virgule d'un rang à gauche.) |
| 156,5 C. C. acide normal = 10,791457 gr. carbonate de potassium. | | | |

TABLE DES MULTIPLES DES NOMBRES CONTENUS DANS
LES NOMBRES DE LA SÉRIE SUPÉRIEURE 1 A 9
LES NOMBRES INSCRITS DANS LES COLONNES 1 A 9 INDIQUENT LES GRAMMES
QUI CORRESPONDENT AUX CENTIMÈTRES CUBÈS DE LIQUEUR

| NUMÉROS D'ORDRE DES TABLEAUX EN TÊTE DES ARTICLES | NOM DE LA SUBSTANCE | NORMALE OU 1/10 NORMALE | 1 | 2 | 3 |
|--|---|----------------------------|----------|----------|----------|
| 1 | Sodium | N | 0,023 | 0,046 | 0,069 |
| 2 | Oxyde de sodium (Na ² O)..... | N | 0,03008 | 0,06196 | 0,09294 |
| 3 | Hydrate de sodium (NaOH)..... | N | 0,03996 | 0,07992 | 0,11988 |
| 4 | Carbonate de sodium (Na ² CO ³)..... | N | 0,052925 | 0,10585 | 0,158775 |
| 5 | Carbonate de sodium cristallisé (Na ² CO ³ + 10H ² O) | N | 0,142725 | 0,28545 | 0,428175 |
| 6 | Bicarbonate de sodium (NaHCO ³)..... | N | 0,08385 | 0,1677 | 0,25155 |
| 7 | Potassium | N | 0,03903 | 0,07806 | 0,11709 |
| 8 | Oxyde de potassium (K ² O)..... | N | 0,04701 | 0,09402 | 0,14103 |
| 9 | Hydrate de potassium (KOH)..... | N | 0,05599 | 0,11198 | 0,16797 |
| 10 | Carbonate de potassium (K ² CO ³)..... | N | 0,068955 | 0,13791 | 0,206865 |
| 11 | Bicarbonate de potassium (KHCO ³)..... | N | 0,09988 | 0,19976 | 0,29964 |
| 12 | Ammoniaque | N | 0,01701 | 0,03402 | 0,05103 |
| 13 | Chlorure d'ammonium..... | N | 0,03338 | 0,10676 | 0,16014 |
| 14 | Calcium | N | 0,019955 | 0,03991 | 0,059865 |
| 15 | Oxyde de calcium..... | N | 0,027933 | 0,05587 | 0,083805 |
| 16 | Carbonate de calcium..... | N | 0,04988 | 0,09976 | 0,14964 |
| 17 | Chlorure de calcium..... | N | 0,055325 | 0,11065 | 0,165975 |
| 18 | Chlorure de calcium cristallisé (CaCl ² + 6H ² O)..... | N | 0,109205 | 0,21841 | 0,327615 |
| 19 | Sulfate de calcium..... | N | 0,067865 | 0,13573 | 0,203595 |
| 20 | Gypse (CaSO ⁴ + 2H ² O)..... | N | 0,085825 | 0,17165 | 0,257475 |
| 21 | Azotate de calcium..... | N | 0,081845 | 0,16369 | 0,245535 |
| 22 | Baryum | N | 0,06843 | 0,13686 | 0,20529 |
| 23 | Oxyde de baryum (BaO)..... | N | 0,07641 | 0,15282 | 0,22923 |
| 24 | Hydrate de baryum..... | N | 0,08539 | 0,17078 | 0,25617 |
| 25 | Cristaux de baryte [Ba(OH ²) + 8H ² O].. | N | 0,15723 | 0,31446 | 0,47169 |
| 26 | Carbonate de baryum..... | N | 0,098355 | 0,19671 | 0,295065 |
| 27 | Chlorure de baryum (BaCl ²)..... | N | 0,1038 | 0,2076 | 0,3114 |
| 28 | Azotate de baryum..... | N | 0,13032 | 0,26064 | 0,39096 |
| 29 | Strontium | N | 0,04365 | 0,0873 | 0,13095 |
| 30 | Oxyde de strontium..... | N | 0,05163 | 0,10326 | 0,15489 |
| 31 | Carbonate de strontium..... | N | 0,073575 | 0,147150 | 0,210725 |
| 32 | Chlorure de strontium (SrCl ²)..... | N | 0,07902 | 0,15804 | 0,23706 |

LA CINQUIÈME COLONNE DES TABLEAUX DES ARTICLES

INDIQUENT LES CENTIMÈTRES CUBES DE LA LIQUEUR TITRÉE
DE LA SUBSTANCE DÉSIGNÉE DANS LA COLONNE « NOM DE LA SUBSTANCE »
TITRÉE INSCRITS DANS LA MÊME COLONNE VERTICALE

| 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| 0,092 | 0,115 | 0,138 | 0,161 | 0,184 | 0,207 |
| 0,12392 | 0,15490 | 0,18588 | 0,21686 | 0,24784 | 0,27882 |
| 0,15984 | 0,19980 | 0,23976 | 0,27972 | 0,31968 | 0,35964 |
| 0,21070 | 0,264625 | 0,31755 | 0,370475 | 0,42340 | 0,476325 |
| 0,5709 | 0,713625 | 0,85635 | 0,999075 | 1,1418 | 1,284525 |
| 0,3354 | 0,41925 | 0,5031 | 0,58695 | 0,6708 | 0,75465 |
| 0,15612 | 0,19515 | 0,23418 | 0,27321 | 0,31224 | 0,35127 |
| 0,18804 | 0,23505 | 0,28206 | 0,32907 | 0,37608 | 0,42309 |
| 0,22396 | 0,27995 | 0,33594 | 0,39193 | 0,44792 | 0,50391 |
| 0,27582 | 0,344775 | 0,41373 | 0,482685 | 0,55164 | 0,620595 |
| 0,39932 | 0,4994 | 0,59928 | 0,69916 | 0,79904 | 0,89892 |
| 0,06804 | 0,08505 | 0,10206 | 0,11907 | 0,13608 | 0,15309 |
| 0,21352 | 0,2669 | 0,32028 | 0,37366 | 0,42704 | 0,48042 |
| 0,07982 | 0,099775 | 0,11973 | 0,139685 | 0,15964 | 0,179595 |
| 0,11174 | 0,139675 | 0,16761 | 0,195545 | 0,22348 | 0,251415 |
| 0,19952 | 0,2494 | 0,29928 | 0,34916 | 0,39904 | 0,44892 |
| 0,22130 | 0,276625 | 0,33195 | 0,387275 | 0,44260 | 0,497925 |
| 0,43682 | 0,546025 | 0,65523 | 0,764435 | 0,87364 | 0,982845 |
| 0,27146 | 0,339325 | 0,40719 | 0,475055 | 0,54292 | 0,610785 |
| 0,3433 | 0,429125 | 0,51495 | 0,600775 | 0,68660 | 0,772425 |
| 0,32738 | 0,409225 | 0,49107 | 0,572915 | 0,65476 | 0,736605 |
| 0,27372 | 0,34215 | 0,41058 | 0,47901 | 0,54744 | 0,61587 |
| 0,30564 | 0,38205 | 0,45846 | 0,53487 | 0,61128 | 0,68769 |
| 0,34156 | 0,42695 | 0,51234 | 0,59773 | 0,68312 | 0,76851 |
| 0,62892 | 0,78615 | 0,94338 | 0,110061 | 1,25784 | 1,41507 |
| 0,39342 | 0,491775 | 0,59013 | 0,688485 | 0,78684 | 0,885195 |
| 0,4152 | 0,519 | 0,6228 | 0,7266 | 0,8304 | 0,9342 |
| 0,52128 | 0,6516 | 0,78192 | 0,91224 | 1,04256 | 1,17288 |
| 0,17460 | 0,21825 | 0,2619 | 0,30555 | 0,3492 | 0,39285 |
| 0,20652 | 0,25815 | 0,30978 | 0,36141 | 0,41304 | 0,46467 |
| 0,29430 | 0,367875 | 0,44145 | 0,515025 | 0,58860 | 0,662175 |
| 0,31608 | 0,39510 | 0,47442 | 0,55314 | 0,63216 | 0,71118 |

| NUMÉROS D'ORDRE DES TABLEAUX EN TÊTE DES ARTICLES | NOM DE LA SUBSTANCE | NORMALE OU 1/10 NORMALE | 1 | 2 | 3 |
|--|--|-------------------------------|----------|----------|----------|
| 33 | Azotate de strontium..... | N | 0,10554 | 0,21108 | 0,31662 |
| 34 | Carbone..... | N | 0,005985 | 0,01197 | 0,017955 |
| 35 | Acide carbonique..... | N | 0,021945 | 0,04389 | 0,065835 |
| 36 | Zinc..... | N | 0,03244 | 0,06488 | 0,09732 |
| 37 | Oxyde de zinc..... | N | 0,04042 | 0,08084 | 0,12126 |
| 38 | Oxyde de magnésium..... | N | 0,01995 | 0,0399 | 0,05985 |
| 39 | Sulfate de sodium (Na ² SO ⁴)..... | N | 0,07091 | 0,14182 | 0,21273 |
| 40 | Sulfate de sodium cristallisé (Na ² SO ⁴ + 10H ² O)..... | N | 0,16071 | 0,32142 | 0,48213 |
| 41 | Sulfate de potassium..... | N | 0,08694 | 0,17388 | 0,26082 |
| 42 | Acide sulfurique (SO ³)..... | N | 0,03993 | 0,07986 | 0,11979 |
| 43 | Acide chlorhydrique..... | N | 0,03637 | 0,07274 | 0,10911 |
| 44 | Acide azotique (Az ² O ⁵)..... | N | 0,05391 | 0,10782 | 0,16173 |
| 45 | Acide sulfurique (H ² SO ⁴)..... | N | 0,04891 | 0,09782 | 0,14673 |
| 46 | Bisulfate de potassium (KHSO ⁴)..... | N | 0,13585 | 0,2717 | 0,40755 |
| 47 | Bisulfate de sodium (NaHSO ⁴)..... | N | 0,11982 | 0,23964 | 0,35946 |
| 48 | 1/6 équiv. d'alumine (Al ² O ³)..... | N | 0,016993 | 0,033986 | 0,050979 |
| 49 | 1/6 équiv. d'alun de potasse (24H ² O).... | N | 0,15774 | 0,31548 | 0,47322 |
| 50 | Anhydride acétique (C ² H ⁴ O ³)..... | N | 0,05088 | 0,10176 | 0,15264 |
| 51 | Acide acétique (C ² H ⁴ O ²)..... | N | 0,05986 | 0,11972 | 0,17958 |
| 52 | Acide tartrique (C ⁴ H ⁴ O ⁶)..... | N | 0,06584 | 0,13168 | 0,19752 |
| 53 | Acide tartrique cristallisé (C ⁴ H ⁶ O ⁶).... | N | 0,07482 | 0,14964 | 0,22446 |
| 54 | Crème de tartre..... | N | 0,18767 | 0,37534 | 0,56304 |
| 55 | Bitartrate de sodium (NaC ⁴ H ⁴ O ⁶ + H ² O)..... | N | 0,1896 | 0,3792 | 0,5688 |
| 56 | Acide citrique (C ⁶ H ⁸ O ⁷)..... | N | 0,05786 | 0,11572 | 0,17358 |
| 57 | Acide citrique cristallisé (C ⁶ H ⁸ O ⁷ + H ² O)..... | N | 0,069833 | 0,139666 | 0,209499 |
| 58 | Acide succinique (C ⁴ H ⁴ O ³)..... | N | 0,04988 | 0,09976 | 0,14964 |
| 59 | Acide succinique cristallisé (C ⁴ H ⁶ O ⁴).... | N | 0,05886 | 0,11772 | 0,17658 |
| 60 | Acide salicylique anhydre..... | N | 0,12869 | 0,25738 | 0,38607 |
| 61 | Acide salicylique cristallisé..... | N | 0,13767 | 0,27534 | 0,41301 |
| 62 | Acide oxalique (C ² O ³)..... | N | 0,03591 | 0,07182 | 0,10773 |
| 63 | Acide oxalique cristallisé (C ² H ² O ⁴ + 2H ² O)..... | N | 0,06285 | 0,12570 | 0,18855 |
| 64 | Oxalate de potassium (KHC ² O ⁴ + H ² O)..... | N | 0,14577 | 0,29154 | 0,43731 |
| 65 | Quadroxalate de potassium (C ² O ⁴ KH + C ² H ² O ⁴)..... | N | 0,21759 | 0,43518 | 0,65277 |
| 66 | Éther acétique..... | N | 0,0878 | 0,1756 | 0,2634 |
| 67 | 2 équiv. fer métallique.... | 1/10 N | 0,05388 | 0,11176 | 0,16764 |
| 68 | 1 équiv. peroxyde de fer..... | 1/10 N | 0,007982 | 0,015964 | 0,023946 |

| 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,42216 | 0,52770 | 0,63324 | 0,73878 | 0,84432 | 0,94986 |
| 0,02394 | 0,029925 | 0,03591 | 0,041895 | 0,04788 | 0,053865 |
| 0,08778 | 0,109725 | 0,13167 | 0,153615 | 0,17556 | 0,197505 |
| 0,12976 | 0,1622 | 0,19464 | 0,22708 | 0,25952 | 0,29196 |
| 0,16168 | 0,2021 | 0,24252 | 0,28294 | 0,32336 | 0,36378 |
| 0,07980 | 0,09975 | 0,1197 | 0,13965 | 0,1596 | 0,17955 |
| 0,28364 | 0,35455 | 0,42546 | 0,49637 | 0,56728 | 0,63819 |
| 0,64284 | 0,80355 | 0,96426 | 1,12497 | 1,28568 | 1,44639 |
| 0,34776 | 0,4347 | 0,52164 | 0,60858 | 0,69552 | 0,78246 |
| 0,15972 | 0,19965 | 0,23958 | 0,27951 | 0,31944 | 0,35937 |
| 0,14548 | 0,18185 | 0,21822 | 0,25459 | 0,29096 | 0,32733 |
| 0,21564 | 0,26953 | 0,32346 | 0,37737 | 0,43128 | 0,48519 |
| 0,19564 | 0,24455 | 0,29346 | 0,34237 | 0,39128 | 0,44019 |
| 0,5434 | 0,67925 | 0,8151 | 0,95095 | 1,0868 | 1,22265 |
| 0,4792 | 0,5994 | 0,71892 | 0,83874 | 0,95856 | 1,07838 |
| 0,067972 | 0,084965 | 0,101958 | 0,118951 | 0,135944 | 0,152937 |
| 0,63096 | 0,7887 | 0,94644 | 1,10418 | 1,26192 | 1,41966 |
| 0,20352 | 0,25440 | 0,30528 | 0,35616 | 0,40704 | 0,45792 |
| 0,23944 | 0,2993 | 0,35916 | 0,41902 | 0,47888 | 0,53874 |
| 0,26336 | 0,3292 | 0,39504 | 0,46088 | 0,52672 | 0,59256 |
| 0,29928 | 0,3741 | 0,44892 | 0,52374 | 0,59856 | 0,67338 |
| 0,75068 | 0,93835 | 1,12602 | 1,31369 | 1,52136 | 1,68903 |
| 0,7584 | 0,9480 | 1,1376 | 1,3272 | 1,5168 | 1,7064 |
| 0,23144 | 0,2893 | 0,34716 | 0,40502 | 0,46288 | 0,52074 |
| 0,279332 | 0,349165 | 0,418998 | 0,488831 | 0,558664 | 0,628497 |
| 0,19952 | 0,2494 | 0,29928 | 0,34916 | 0,39904 | 0,44892 |
| 0,23544 | 0,2943 | 0,35316 | 0,41202 | 0,47088 | 0,52974 |
| 0,51476 | 0,64345 | 0,77214 | 0,90083 | 1,02952 | 1,15821 |
| 0,55068 | 0,68835 | 0,82602 | 0,96369 | 1,10136 | 1,23903 |
| 0,14364 | 0,17955 | 0,21546 | 0,25137 | 0,28728 | 0,32319 |
| 0,25140 | 0,31425 | 0,3771 | 0,43995 | 0,50280 | 0,56565 |
| 0,58308 | 0,72885 | 0,87462 | 1,02039 | 1,16616 | 1,31193 |
| 0,87036 | 1,08795 | 1,30554 | 1,52313 | 1,74072 | 1,95831 |
| 0,3512 | 0,4390 | 0,5268 | 0,6146 | 0,7024 | 0,7902 |
| 0,22352 | 0,27940 | 0,33528 | 0,39116 | 0,44704 | 0,50292 |
| 0,031928 | 0,039910 | 0,047892 | 0,055874 | 0,063856 | 0,071838 |

| NUMÉROS D'ORDRE DES TABLEAUX EN TÊTE DES ARTICLES | NOM DE LA SUBSTANCE | NORMALE OU 1/10 NORMALE | 1 | 2 | 3 |
|--|--|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | |
| 69 | 2 équiv. sulfate de peroxyde de fer (FeSO ₄ + 7H ₂ O)..... | 1/10 N | 0,027742 | 0,035484 | 0,083226 |
| 70 | 2 équiv. sel double de Mohr..... | 1/10 N | 0,039128 | 0,078256 | 0,117384 |
| 71 | Iode..... | 1/10 N | 0,012654 | 0,025308 | 0,037962 |
| 72 | Iodure de potassium..... | 1/10 N | 0,016337 | 0,033144 | 0,049671 |
| 73 | 1/6 équiv. iode..... | 1/10 N | 0,002109 | 0,004218 | 0,006327 |
| 74 | 2 équiv. acide hyposulfureux..... | 1/10 N | 0,009588 | 0,019176 | 0,028764 |
| 75 | 2 équiv. hyposulfite de sodium (Na ₂ S ₂ O ₃ + 5H ₂ O)..... | 1/10 N | 0,024764 | 0,049528 | 0,074292 |
| 76 | Chlore..... | 1/10 N | 0,003537 | 0,007074 | 0,010611 |
| 77 | Brome..... | 1/10 N | 0,007976 | 0,015952 | 0,023928 |
| 78 | 1/2 équiv. cyanogène..... | 1/10 N | 0,001299 | 0,002598 | 0,003897 |
| 79 | 1/2 équiv. cyanure de potassium..... | 1/10 N | 0,0032505 | 0,006501 | 0,0097515 |
| 80 | Acide sulfureux..... | 1/10 N | 0,003195 | 0,006390 | 0,009585 |
| 81 | 1 1/2 équiv. antimoine..... | 1/10 N | 0,0060145 | 0,012029 | 0,0180435 |
| 82 | 1 1/2 équiv. oxyde d'antimoine..... | 1/10 N | 0,0071989 | 0,0143978 | 0,0215967 |
| 83 | 1 1/2 équiv. sulfure d'antimoine..... | 1/10 N | 0,0084 | 0,0168 | 0,0252 |
| 84 | Ferricyanure de potassium..... | 1/10 N | 0,032883 | 0,06577 | 0,098655 |
| 85 | 2 équiv. cuivre..... | 1/10 N | 0,006318 | 0,012636 | 0,018954 |
| 86 | 2 équiv. oxyde de cuivre..... | 1/10 N | 0,007914 | 0,015828 | 0,023742 |
| 87 | 1 équiv. acide chlorique..... | 1/10 N | 0,0012545 | 0,002509 | 0,0037635 |
| 88 | 1/6 équiv. chlorate de potassium..... | 1/10 N | 0,002038 | 0,004076 | 0,006114 |
| 89 | 1/12 équiv. acide iodique..... | 1/10 N | 0,002774 | 0,005548 | 0,008322 |
| 90 | 1/6 équiv. iodate de potassium..... | 1/10 N | 0,0035575 | 0,007115 | 0,0106725 |
| 91 | 1/12 équiv. acide bromique..... | 1/10 N | 0,0019943 | 0,0039886 | 0,0059829 |
| 92 | 1/6 équiv. bromate de potassium..... | 1/10 N | 0,0027778 | 0,0055556 | 0,0083334 |
| 93 | 1/3 équiv. chrome..... | 1/10 N | 0,0017483 | 0,0034966 | 0,0052449 |
| 94 | 1/3 équiv. oxyde de chrome..... | 1/10 N | 0,0025463 | 0,0050926 | 0,0076389 |
| 95 | 1/3 équiv. chromate de potassium..... | 1/10 N | 0,0064783 | 0,0129566 | 0,0194349 |
| 96 | 1/6 équiv. bichromate de potassium.... | 1/10 N | 0,0049113 | 0,0098226 | 0,0147339 |
| 97 | 2 équiv. cobalt..... | 1/10 N | 0,00586 | 0,01172 | 0,01758 |
| 98 | 2 équiv. protoxyde de cobalt..... | 1/10 N | 0,007456 | 0,014912 | 0,022368 |
| 99 | 1 équiv. peroxyde de cobalt..... | 1/10 N | 0,008254 | 0,016508 | 0,024762 |
| 100 | 2 équiv. nickel..... | 1/10 N | 0,00586 | 0,01172 | 0,01758 |
| 101 | 2 équiv. protoxyde de nickel..... | 1/10 N | 0,007456 | 0,014912 | 0,022368 |
| 102 | 1 équiv. peroxyde de nickel..... | 1/10 N | 0,008254 | 0,016508 | 0,024762 |
| 103 | 3 équiv. cérium..... | 1/10 N | 0,01412 | 0,02824 | 0,04236 |
| 104 | 3 équiv. protoxyde de cérium..... | 1/10 N | 0,016314 | 0,033028 | 0,049542 |
| 105 | 3 équiv. bioxyde de cérium..... | 1/10 N | 0,017312 | 0,034624 | 0,051936 |

| 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,110968 | 0,138710 | 0,166452 | 0,194194 | 0,221936 | 0,249678 |
| 0,156512 | 0,19564 | 0,234768 | 0,273896 | 0,313024 | 0,352152 |
| 0,050616 | 0,06327 | 0,075924 | 0,088578 | 0,101232 | 0,113886 |
| 0,066228 | 0,082785 | 0,099342 | 0,115899 | 0,132456 | 0,149013 |
| 0,008436 | 0,010545 | 0,012654 | 0,014763 | 0,016872 | 0,018981 |
| 0,038352 | 0,047940 | 0,057528 | 0,067116 | 0,076704 | 0,086292 |
| 0,099056 | 0,12382 | 0,148584 | 0,173348 | 0,198112 | 0,222876 |
| 0,014148 | 0,017685 | 0,021222 | 0,024759 | 0,028296 | 0,031833 |
| 0,031904 | 0,03988 | 0,047856 | 0,055832 | 0,063808 | 0,071784 |
| 0,005196 | 0,006495 | 0,007794 | 0,009093 | 0,010392 | 0,011691 |
| 0,013002 | 0,0162525 | 0,019503 | 0,0227535 | 0,026004 | 0,0292545 |
| 0,012780 | 0,015975 | 0,019170 | 0,022365 | 0,025560 | 0,028755 |
| 0,024039 | 0,0300725 | 0,036087 | 0,0421045 | 0,0481160 | 0,0541305 |
| 0,0287956 | 0,0359945 | 0,0431934 | 0,0503923 | 0,0575912 | 0,0647901 |
| 0,0336 | 0,0420 | 0,0504 | 0,0588 | 0,0672 | 0,0756 |
| 0,131540 | 0,164425 | 0,19731 | 0,230195 | 0,26308 | 0,295965 |
| 0,025272 | 0,03459 | 0,037908 | 0,044236 | 0,050544 | 0,056862 |
| 0,031656 | 0,039570 | 0,047484 | 0,055398 | 0,063312 | 0,071226 |
| 0,005018 | 0,0062725 | 0,007527 | 0,0087815 | 0,010036 | 0,0112905 |
| 0,008152 | 0,010190 | 0,012228 | 0,014266 | 0,016304 | 0,018342 |
| 0,011096 | 0,013870 | 0,016644 | 0,019418 | 0,022192 | 0,024966 |
| 0,014230 | 0,0177875 | 0,021345 | 0,0249025 | 0,02846 | 0,0320175 |
| 0,0079772 | 0,0099715 | 0,0119658 | 0,0139601 | 0,0159544 | 0,0179487 |
| 0,0111112 | 0,013889 | 0,0166668 | 0,0194446 | 0,0222224 | 0,0250002 |
| 0,0069932 | 0,0087415 | 0,0104898 | 0,0122381 | 0,0139864 | 0,0157347 |
| 0,0101852 | 0,0127315 | 0,0152778 | 0,0178241 | 0,0203704 | 0,0229167 |
| 0,0259132 | 0,0323915 | 0,0388698 | 0,0453481 | 0,0518264 | 0,0583047 |
| 0,0196452 | 0,0243565 | 0,0294678 | 0,0343791 | 0,0392904 | 0,0442017 |
| 0,02344 | 0,02930 | 0,03516 | 0,04102 | 0,04688 | 0,05274 |
| 0,029824 | 0,03728 | 0,044736 | 0,052192 | 0,059648 | 0,067104 |
| 0,033016 | 0,04127 | 0,049524 | 0,057778 | 0,066032 | 0,074286 |
| 0,02344 | 0,0293 | 0,03516 | 0,04102 | 0,04688 | 0,05274 |
| 0,029824 | 0,03728 | 0,044736 | 0,052192 | 0,059648 | 0,067104 |
| 0,033016 | 0,04127 | 0,049524 | 0,057778 | 0,066032 | 0,074286 |
| 0,05648 | 0,0706 | 0,08472 | 0,09884 | 0,11296 | 0,12708 |
| 0,066056 | 0,08257 | 0,099084 | 0,115598 | 0,132112 | 0,148626 |
| 0,069248 | 0,08656 | 0,103872 | 0,121184 | 0,138496 | 0,155808 |

TABLE DES MULTIPLES

| NUMÉROS D'ORDRE DES TABLEUX EN TÊTE DES ARTICLES | NOM DE LA SUBSTANCE | NORMALE OU 1/10 NORMALE | 1 | 2 | 3 |
|---|---|----------------------------|-----------|----------|-----------|
| 106 | 1 équiv. chlore..... | 1/10 N | 0,003537 | 0,007074 | 0,010611 |
| 107 | Sels décolorants sous forme de chlore libre..... | 1/10 N | 0,003537 | 0,007074 | 0,010611 |
| 108 | 2 équiv. cyanogène..... | 1/10 N | 0,005196 | 0,010392 | 0,015588 |
| 109 | 2 équiv. acide cyanhydrique..... | 1/10 N | 0,005396 | 0,010792 | 0,016188 |
| 110 | 2 équiv. cyanure de potassium..... | 1/10 N | 0,013002 | 0,026004 | 0,039006 |
| 111 | Chlore..... | 1/10 N | 0,003537 | 0,007074 | 0,010611 |
| 112 | Chlorure de potassium..... | 1/10 N | 0,00744 | 0,01488 | 0,02232 |
| 113 | Chlorure de sodium..... | 1/10 N | 0,005837 | 0,011674 | 0,017511 |
| 114 | Chlorure d'ammonium..... | 1/10 N | 0,005338 | 0,010676 | 0,016014 |
| 115 | Argent..... | 1/10 N | 0,010766 | 0,021532 | 0,032298 |
| 116 | Protoxyde de mercure..... | 1/10 N | 0,020778 | 0,041556 | 0,062334 |
| 117 | Anhydride sulfurique (SO ³)..... | 1/10 N | 0,003993 | 0,007986 | 0,011979 |
| 118 | Acide sulfurique (H ² SO ⁴)..... | 1/10 N | 0,004891 | 0,009782 | 0,014673 |
| 119 | Sulfate de potassium..... | 1/10 N | 0,008694 | 0,017388 | 0,026082 |
| 120 | Sulfate de sodium..... | 1/10 N | 0,007091 | 0,014182 | 0,021273 |
| 121 | Plomb..... | 1/1 N | 0,0103195 | 0,020639 | 0,0309585 |
| 122 | Oxyde de plomb..... | 1/10 N | 0,0111175 | 0,022235 | 0,0333525 |
| 123 | 2 équiv. iode..... | 1/10 N | 0,025308 | 0,050616 | 0,075924 |
| 124 | 2 équiv. iodure de potassium..... | 1/10 N | 0,033114 | 0,066228 | 0,099342 |
| 125 | Hydrogène sulfuré..... | 1/10 N | 0,001699 | 0,003398 | 0,005097 |

TABLE DES MULTIPLES

| 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| 0,014148 | 0,017685 | 0,021222 | 0,024759 | 0,028296 | 0,031833 |
| 0,014148 | 0,017685 | 0,021222 | 0,024759 | 0,028296 | 0,031833 |
| 0,020784 | 0,02598 | 0,031176 | 0,036372 | 0,041568 | 0,046764 |
| 0,021584 | 0,02698 | 0,032376 | 0,037772 | 0,043168 | 0,048564 |
| 0,032008 | 0,06501 | 0,078012 | 0,091014 | 0,104016 | 0,117018 |
| 0,014148 | 0,017685 | 0,021222 | 0,024759 | 0,028296 | 0,031833 |
| 0,02976 | 0,0372 | 0,04464 | 0,05208 | 0,05952 | 0,06696 |
| 0,023348 | 0,029185 | 0,035022 | 0,040859 | 0,046696 | 0,052533 |
| 0,021352 | 0,02669 | 0,032028 | 0,037366 | 0,042704 | 0,048042 |
| 0,043064 | 0,05383 | 0,064596 | 0,075362 | 0,086128 | 0,096894 |
| 0,083112 | 0,10389 | 0,124668 | 0,145446 | 0,166224 | 0,187002 |
| 0,015972 | 0,019965 | 0,023958 | 0,027951 | 0,031944 | 0,035937 |
| 0,019564 | 0,024455 | 0,029346 | 0,034237 | 0,039128 | 0,044019 |
| 0,034776 | 0,04347 | 0,052164 | 0,060858 | 0,069552 | 0,078246 |
| 0,028364 | 0,035435 | 0,042546 | 0,049637 | 0,056728 | 0,063819 |
| 0,041278 | 0,0515975 | 0,061917 | 0,0722365 | 0,082556 | 0,0928755 |
| 0,04447 | 0,0555875 | 0,066705 | 0,0778225 | 0,08894 | 0,1000575 |
| 0,101232 | 0,12654 | 0,151848 | 0,177156 | 0,202464 | 0,227772 |
| 0,132456 | 0,16557 | 0,198684 | 0,231798 | 0,264912 | 0,298026 |
| 0,006796 | 0,008495 | 0,010194 | 0,011893 | 0,013592 | 0,015291 |

794 TABLES POUR LA DILATATION ABSOLUE DES LIQUEURS TITRÉES

I

ACIDE OXALIQUE NORMAL

II

ACIDE CHLORHYDRIQUE NORMAL

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,001532 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,001520 |
| 1 | 1,000056 | 14 | 1,001733 | 1 | 1,000066 | 14 | 1,001709 |
| 2 | 1,000110 | 15 | 1,001940 | 2 | 1,000133 | 15 | 1,001905 |
| 3 | 1,000180 | 16 | 1,002162 | 3 | 1,000209 | 16 | 1,002109 |
| 4 | 1,000223 | 17 | 1,002397 | 4 | 1,000287 | 17 | 1,002325 |
| 5 | 1,000340 | 18 | 1,002628 | 5 | 1,000375 | 18 | 1,002550 |
| 6 | 1,000450 | 19 | 1,002870 | 6 | 1,000480 | 19 | 1,002780 |
| 7 | 1,000570 | 20 | 1,003125 | 7 | 1,000590 | 20 | 1,003013 |
| 8 | 1,000702 | 21 | 1,003400 | 8 | 1,000720 | 21 | 1,003260 |
| 9 | 1,000840 | 22 | 1,003665 | 9 | 1,000862 | 22 | 1,003505 |
| 10 | 1,000993 | 23 | 1,003960 | 10 | 1,001010 | 23 | 1,003768 |
| 11 | 1,001160 | 24 | 1,004260 | 11 | 1,001170 | 24 | 1,004040 |
| 12 | 1,001340 | 25 | 1,004560 | 12 | 1,001340 | 25 | 1,004328 |

III

ACIDE AZOTIQUE NORMAL

IV

ACIDE SULFURIQUE NORMAL

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,002530 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,002433 |
| 1 | 1,000135 | 14 | 1,002787 | 1 | 1,000125 | 14 | 1,002687 |
| 2 | 1,000290 | 15 | 1,003050 | 2 | 1,000260 | 15 | 1,002945 |
| 3 | 1,000450 | 16 | 1,003325 | 3 | 1,000402 | 16 | 1,003220 |
| 4 | 1,000610 | 17 | 1,003605 | 4 | 1,000566 | 17 | 1,003493 |
| 5 | 1,000780 | 18 | 1,003895 | 5 | 1,000730 | 18 | 1,003785 |
| 6 | 1,000960 | 19 | 1,004190 | 6 | 1,000903 | 19 | 1,004075 |
| 7 | 1,001156 | 20 | 1,004490 | 7 | 1,001097 | 20 | 1,004385 |
| 8 | 1,001364 | 21 | 1,004795 | 8 | 1,001295 | 21 | 1,004690 |
| 9 | 1,001573 | 22 | 1,005114 | 9 | 1,001506 | 22 | 1,004995 |
| 10 | 1,001800 | 23 | 1,005448 | 10 | 1,001720 | 23 | 1,005320 |
| 11 | 1,002030 | 24 | 1,005775 | 11 | 1,001948 | 24 | 1,005650 |
| 12 | 1,002275 | 25 | 1,006120 | 12 | 1,002185 | 25 | 1,005990 |

TABLES POUR LA DILATATION ABSOLUE DES LIQUEURS TITRÉES 795

V
CARBONATE DE SODIUM

VI
SOUDE NORMALE

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,002603 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,002810 |
| 1 | 1,000145 | 14 | 1,002865 | 1 | 1,000160 | 14 | 1,003085 |
| 2 | 1,000293 | 15 | 1,003130 | 2 | 1,000330 | 15 | 1,003365 |
| 3 | 1,000460 | 16 | 1,003400 | 3 | 1,000525 | 16 | 1,003647 |
| 4 | 1,000638 | 17 | 1,003685 | 4 | 1,000713 | 17 | 1,003932 |
| 5 | 1,000824 | 18 | 1,003970 | 5 | 1,000912 | 18 | 1,004228 |
| 6 | 1,001013 | 19 | 1,004263 | 6 | 1,001125 | 19 | 1,004530 |
| 7 | 1,001220 | 20 | 1,004565 | 7 | 1,001345 | 20 | 1,004848 |
| 8 | 1,001435 | 21 | 1,004873 | 8 | 1,001570 | 21 | 1,005160 |
| 9 | 1,001653 | 22 | 1,005186 | 9 | 1,001809 | 22 | 1,005486 |
| 10 | 1,001880 | 23 | 1,005500 | 10 | 1,002050 | 23 | 1,005823 |
| 11 | 1,002118 | 24 | 1,005825 | 11 | 1,002295 | 24 | 1,006165 |
| 12 | 1,002360 | 25 | 1,006165 | 12 | 1,002550 | 25 | 1,006510 |

VII
SOLUTION EMPIRIQUE NORMALE
DE CHLORURE DE SODIUM
(1 litre = 10 gr. Ag.)

VIII
SOLUTION EMPIRIQUE DÉCIME
DE CHLORURE DE SODIUM
(1 litre = 1 gr. Ag.)

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,000695 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,000500 |
| 1 | 0,999957 | 14 | 1,000847 | 1 | 0,999938 | 14 | 1,000638 |
| 2 | 0,999940 | 15 | 1,001005 | 2 | 0,999896 | 15 | 1,000787 |
| 3 | 0,999947 | 16 | 1,001170 | 3 | 0,999880 | 16 | 1,000946 |
| 4 | 0,999965 | 17 | 1,001346 | 4 | 0,999883 | 17 | 1,001120 |
| 5 | 1,000000 | 18 | 1,001550 | 5 | 0,999905 | 18 | 1,001300 |
| 6 | 1,000045 | 19 | 1,001728 | 6 | 0,999937 | 19 | 1,001485 |
| 7 | 1,000094 | 20 | 1,001940 | 7 | 0,999980 | 20 | 1,001690 |
| 8 | 1,000152 | 21 | 1,002155 | 8 | 1,000030 | 21 | 1,001900 |
| 9 | 1,000230 | 22 | 1,002385 | 9 | 1,000094 | 22 | 1,002125 |
| 10 | 1,000327 | 23 | 1,002620 | 10 | 1,000175 | 23 | 1,002355 |
| 11 | 1,000437 | 24 | 1,002867 | 11 | 1,000275 | 24 | 1,002600 |
| 12 | 1,000558 | 25 | 1,003130 | 12 | 1,000380 | 25 | 1,002846 |

796 TABLES POUR LA DILATATION ABSOLUE DES LIQUEURS TITRÉES

IX

SOLUTION SYSTÉMATIQUE DÉCIME
DE CHLORURE DE SODIUM

X

SOLUTION SYSTÉMATIQUE CENTIME
DE CHLORURE DE SODIUM

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,000730 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,000520 |
| 1 | 0,999933 | 14 | 1 000872 | 1 | 0,999932 | 14 | 1,000652 |
| 2 | 0,999905 | 15 | 1,001030 | 2 | 0,999890 | 15 | 1,000800 |
| 3 | 0,999900 | 16 | 1,001193 | 3 | 0,999877 | 16 | 1,000948 |
| 4 | 0,999920 | 17 | 1,001375 | 4 | 0,999880 | 17 | 1,001115 |
| 5 | 0,999955 | 18 | 1,001565 | 5 | 0,999905 | 18 | 1,001300 |
| 6 | 1,000009 | 19 | 1,001760 | 6 | 0,999946 | 19 | 1,001490 |
| 7 | 1,000080 | 20 | 1,001965 | 7 | 0,999995 | 20 | 1,001686 |
| 8 | 1,000165 | 21 | 1,002148 | 8 | 1,000050 | 21 | 1,001905 |
| 9 | 1,000258 | 22 | 1,002420 | 9 | 1,000112 | 22 | 1,002125 |
| 10 | 1,000360 | 23 | 1,002655 | 10 | 1,000190 | 23 | 1,002354 |
| 11 | 1,000473 | 24 | 1,002906 | 11 | 1,000287 | 24 | 1,002593 |
| 12 | 1,000595 | 25 | 1,003160 | 12 | 1,000400 | 25 | 1,002850 |

XI

SOLUTION DÉCIME
D'AZOTATE D'ARGENT

XII

SOLUTION CENTIME
D'AZOTATE D'ARGENT

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,000766 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,000527 |
| 1 | 0,999972 | 14 | 1,000915 | 1 | 0,999940 | 14 | 1,000656 |
| 2 | 0,999960 | 15 | 1,001075 | 2 | 0,999910 | 15 | 1,000805 |
| 3 | 0,999970 | 16 | 1,001243 | 3 | 0,999895 | 16 | 1,000965 |
| 4 | 0,999990 | 17 | 1,001423 | 4 | 0,999900 | 17 | 1,001130 |
| 5 | 1,000036 | 18 | 1,001620 | 5 | 0,999920 | 18 | 1,001308 |
| 6 | 1,000087 | 19 | 1,001823 | 6 | 0,999946 | 19 | 1,001496 |
| 7 | 1,000150 | 20 | 1,002032 | 7 | 0,999990 | 20 | 1,001692 |
| 8 | 1,000225 | 21 | 1,002254 | 8 | 1,000048 | 21 | 1,001900 |
| 9 | 1,000304 | 22 | 1,002485 | 9 | 1,000115 | 22 | 1,002128 |
| 10 | 1,000398 | 23 | 1,002725 | 10 | 1,000200 | 23 | 1,002360 |
| 11 | 1,000517 | 24 | 1,002973 | 11 | 1,000303 | 24 | 1,002603 |
| 12 | 1,000637 | 25 | 1,003240 | 12 | 1,000412 | 25 | 1,002856 |

TABLES POUR LA DILATATION ABSOLUE DES LIQUEURS TITRÉES 797

XIII

SOLUTION DÉCIME DE CAMÉLÉON

XIV

SOLUTION CENTIME DE CAMÉLÉON

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,000653 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,000495 |
| 1 | 0,999938 | 14 | 1,000795 | 1 | 0,999930 | 14 | 1,000634 |
| 2 | 0,999910 | 15 | 1,000945 | 2 | 0,999893 | 15 | 1,000780 |
| 3 | 0,999910 | 16 | 1,001110 | 3 | 0,999880 | 16 | 1,000947 |
| 4 | 0,999930 | 17 | 1,001288 | 4 | 0,999885 | 17 | 1,001125 |
| 5 | 0,999960 | 18 | 1,001478 | 5 | 0,999905 | 18 | 1,001307 |
| 6 | 1,000012 | 19 | 1,001680 | 6 | 0,999935 | 19 | 1,001505 |
| 7 | 1,000066 | 20 | 1,001886 | 7 | 0,999980 | 20 | 1,001710 |
| 8 | 1,000126 | 21 | 1,002100 | 8 | 1,000030 | 21 | 1,001920 |
| 9 | 1,000203 | 22 | 1,002330 | 9 | 1,000097 | 22 | 1,002140 |
| 10 | 1,000292 | 23 | 1,002568 | 10 | 1,000175 | 23 | 1,002363 |
| 11 | 1,000400 | 24 | 1,002820 | 11 | 1,000275 | 24 | 1,002597 |
| 12 | 1,000520 | 25 | 1,003080 | 12 | 1,000380 | 25 | 1,002840 |

XV

SOLUTION SYSTÉMATIQUE
DE SULFOCYANURE D'AMMONIUM
D'APRÈS VOLHARD

XVI

SOLUTION EMPIRIQUE
DE SULFOCYANURE D'AMMONIUM
D'APRÈS VOLHARD

| DEGRÉS C. | VOLUMES |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 0 | 1,000000 | 13 | 1,000740 | 0 | 1,000000 | 13 | 1,000720 |
| 1 | 0,999966 | 14 | 1,000887 | 1 | 0,999952 | 14 | 1,000867 |
| 2 | 0,999950 | 15 | 1,001048 | 2 | 0,999935 | 15 | 1,001028 |
| 3 | 0,999950 | 16 | 1,001215 | 3 | 0,999940 | 16 | 1,001195 |
| 4 | 0,999968 | 17 | 1,001390 | 4 | 0,999960 | 17 | 1,001372 |
| 5 | 1,000005 | 18 | 1,001588 | 5 | 1,000000 | 18 | 1,001563 |
| 6 | 1,000050 | 19 | 1,001787 | 6 | 1,000052 | 19 | 1,001770 |
| 7 | 1,000113 | 20 | 1,001993 | 7 | 1,000112 | 20 | 1,001980 |
| 8 | 1,000184 | 21 | 1,002222 | 8 | 1,000180 | 21 | 1,002208 |
| 9 | 1,000267 | 22 | 1,002456 | 9 | 1,000260 | 22 | 1,002440 |
| 10 | 1,000366 | 23 | 1,002700 | 10 | 1,000355 | 23 | 1,002685 |
| 11 | 1,000480 | 24 | 1,002953 | 11 | 1,000465 | 24 | 1,002933 |
| 12 | 1,000603 | 25 | 1,003220 | 12 | 1,000587 | 25 | 1,003200 |

| CUIVRE | SUCRE DE RAISIN | CUIVRE |
|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| Milligr. | Milligr. | Milligr. |
| 10 | 6,1 | 52 | 26,9 | 94 | 47,9 | 136 | 69,3 | 178 | 91,1 | 220 |
| 11 | 6,6 | 53 | 27,4 | 95 | 48,4 | 137 | 69,8 | 179 | 91,6 | 221 |
| 12 | 7,1 | 54 | 27,9 | 96 | 48,9 | 138 | 70,3 | 180 | 92,1 | 222 |
| 13 | 7,6 | 55 | 28,4 | 97 | 49,4 | 139 | 70,8 | 181 | 92,6 | 223 |
| 14 | 8,1 | 56 | 28,8 | 98 | 49,9 | 140 | 71,3 | 182 | 93,1 | 224 |
| 15 | 8,6 | 57 | 29,3 | 99 | 50,4 | 141 | 71,8 | 183 | 93,7 | 225 |
| 16 | 9,0 | 58 | 29,8 | 100 | 50,9 | 142 | 72,3 | 184 | 94,2 | 226 |
| 17 | 9,5 | 59 | 30,3 | 101 | 51,4 | 143 | 72,9 | 185 | 94,7 | 227 |
| 18 | 10,0 | 60 | 30,8 | 102 | 51,9 | 144 | 73,4 | 186 | 95,2 | 228 |
| 19 | 10,5 | 61 | 31,3 | 103 | 52,4 | 145 | 73,9 | 187 | 95,7 | 229 |
| 20 | 11,0 | 62 | 31,8 | 104 | 52,9 | 146 | 74,4 | 188 | 96,3 | 230 |
| 21 | 11,5 | 63 | 32,3 | 105 | 53,5 | 147 | 74,9 | 189 | 96,8 | 231 |
| 22 | 12,0 | 64 | 32,8 | 106 | 54,0 | 148 | 75,5 | 190 | 97,3 | 232 |
| 23 | 12,5 | 65 | 33,3 | 107 | 54,5 | 149 | 76,0 | 191 | 97,8 | 233 |
| 24 | 13,0 | 66 | 33,8 | 108 | 55,0 | 150 | 76,5 | 192 | 98,4 | 234 |
| 25 | 13,5 | 67 | 34,3 | 109 | 55,5 | 151 | 77,0 | 193 | 98,9 | 235 |
| 26 | 14,0 | 68 | 34,8 | 110 | 56,0 | 152 | 77,5 | 194 | 99,4 | 236 |
| 27 | 14,5 | 69 | 35,3 | 111 | 56,5 | 153 | 78,1 | 195 | 100,0 | 237 |
| 28 | 15,0 | 70 | 35,8 | 112 | 57,0 | 154 | 78,6 | 196 | 100,5 | 238 |
| 29 | 15,5 | 71 | 36,3 | 113 | 57,5 | 155 | 79,1 | 197 | 101,0 | 239 |
| 30 | 16,0 | 72 | 36,8 | 114 | 58,0 | 156 | 79,6 | 198 | 101,5 | 240 |
| 31 | 16,5 | 73 | 37,3 | 115 | 58,6 | 157 | 80,1 | 199 | 102,0 | 241 |
| 32 | 17,0 | 74 | 37,8 | 116 | 59,1 | 158 | 80,7 | 200 | 102,6 | 242 |
| 33 | 17,5 | 75 | 38,3 | 117 | 59,6 | 159 | 81,2 | 201 | 103,1 | 243 |
| 34 | 18,0 | 76 | 38,8 | 118 | 60,1 | 160 | 81,7 | 202 | 103,7 | 244 |
| 35 | 18,5 | 77 | 39,3 | 119 | 60,6 | 161 | 82,2 | 203 | 104,2 | 245 |
| 36 | 18,9 | 78 | 39,8 | 120 | 61,1 | 162 | 82,7 | 204 | 104,7 | 246 |
| 37 | 19,4 | 79 | 40,3 | 121 | 61,6 | 163 | 83,3 | 205 | 105,3 | 247 |
| 38 | 19,9 | 80 | 40,8 | 122 | 62,1 | 164 | 83,8 | 206 | 105,8 | 248 |
| 39 | 20,4 | 81 | 41,3 | 123 | 62,6 | 165 | 84,3 | 207 | 106,3 | 249 |
| 40 | 20,9 | 82 | 41,8 | 124 | 63,1 | 166 | 84,8 | 208 | 106,8 | 250 |
| 41 | 21,4 | 83 | 42,3 | 125 | 63,7 | 167 | 85,3 | 209 | 107,4 | 251 |
| 42 | 21,9 | 84 | 42,8 | 126 | 64,2 | 168 | 85,9 | 210 | 107,9 | 252 |
| 43 | 22,4 | 85 | 43,4 | 127 | 64,7 | 169 | 86,4 | 211 | 108,4 | 253 |
| 44 | 22,9 | 86 | 43,9 | 128 | 65,2 | 170 | 86,9 | 212 | 109,0 | 254 |
| 45 | 23,4 | 87 | 44,4 | 129 | 65,7 | 171 | 87,4 | 213 | 109,5 | 255 |
| 46 | 23,9 | 88 | 44,9 | 130 | 66,2 | 172 | 87,9 | 214 | 110,0 | 256 |
| 47 | 24,4 | 89 | 45,4 | 131 | 66,7 | 173 | 88,5 | 215 | 110,6 | 257 |
| 48 | 24,9 | 90 | 45,9 | 132 | 67,2 | 174 | 89,0 | 216 | 111,1 | 258 |
| 49 | 25,4 | 91 | 46,4 | 133 | 67,7 | 175 | 89,5 | 217 | 111,6 | 259 |
| 50 | 25,9 | 92 | 46,9 | 134 | 68,2 | 176 | 90,0 | 218 | 112,1 | 260 |
| 51 | 26,4 | 93 | 47,4 | 135 | 68,8 | 177 | 90,5 | 219 | 112,7 | 261 |

| SUCRE DE RAISIN | CUIVRE | SUCRE DE RAISIN |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| Milligr. | Milligr. | Milligr. |
| 113,2 | 262 | 135,7 | 304 | 158,7 | 346 | 182,1 | 388 | 206,0 | 430 | 230,4 |
| 113,7 | 263 | 136,2 | 305 | 159,3 | 347 | 182,6 | 389 | 206,5 | 431 | 231,0 |
| 114,3 | 264 | 136,8 | 306 | 159,8 | 348 | 183,2 | 390 | 207,1 | 432 | 231,6 |
| 114,8 | 265 | 137,3 | 307 | 160,4 | 349 | 183,7 | 391 | 207,7 | 433 | 232,2 |
| 115,3 | 266 | 137,8 | 308 | 160,9 | 350 | 184,3 | 392 | 208,3 | 434 | 232,8 |
| 115,9 | 267 | 138,4 | 309 | 161,5 | 351 | 184,9 | 393 | 208,8 | 435 | 233,4 |
| 116,4 | 268 | 138,9 | 310 | 162,0 | 352 | 185,4 | 394 | 209,4 | 436 | 233,9 |
| 116,9 | 269 | 139,5 | 311 | 162,6 | 353 | 186,0 | 395 | 210,0 | 437 | 234,5 |
| 117,4 | 270 | 140,0 | 312 | 163,1 | 354 | 186,6 | 396 | 210,6 | 438 | 235,1 |
| 118,0 | 271 | 140,6 | 313 | 163,7 | 355 | 187,2 | 397 | 211,2 | 439 | 235,7 |
| 118,5 | 272 | 141,1 | 314 | 164,2 | 356 | 187,7 | 398 | 211,7 | 440 | 236,3 |
| 119,0 | 273 | 141,7 | 315 | 164,8 | 357 | 188,3 | 399 | 212,3 | 441 | 236,9 |
| 119,6 | 274 | 142,2 | 316 | 165,3 | 358 | 188,9 | 400 | 212,9 | 442 | 237,5 |
| 120,1 | 275 | 142,8 | 317 | 165,9 | 359 | 189,4 | 401 | 213,5 | 443 | 238,1 |
| 120,7 | 276 | 143,3 | 318 | 166,4 | 360 | 190,0 | 402 | 214,1 | 444 | 238,7 |
| 121,2 | 277 | 143,9 | 319 | 167,0 | 361 | 190,6 | 403 | 214,6 | 445 | 239,3 |
| 121,7 | 278 | 144,4 | 320 | 167,5 | 362 | 191,1 | 404 | 215,2 | 446 | 239,8 |
| 122,3 | 279 | 145,0 | 321 | 168,1 | 363 | 191,7 | 405 | 215,8 | 447 | 240,4 |
| 122,8 | 280 | 145,5 | 322 | 168,6 | 364 | 192,3 | 406 | 216,4 | 448 | 241,0 |
| 123,4 | 281 | 146,1 | 323 | 169,2 | 365 | 192,9 | 407 | 217,0 | 449 | 241,6 |
| 123,9 | 282 | 146,6 | 324 | 169,7 | 366 | 193,4 | 408 | 217,5 | 450 | 242,2 |
| 124,4 | 283 | 147,2 | 325 | 170,3 | 367 | 194,0 | 409 | 218,1 | 451 | 242,8 |
| 125,0 | 284 | 147,7 | 326 | 170,9 | 368 | 194,6 | 410 | 218,7 | 452 | 243,4 |
| 125,5 | 285 | 148,3 | 327 | 171,4 | 369 | 195,1 | 411 | 219,3 | 453 | 244,0 |
| 126,0 | 286 | 148,8 | 328 | 172,0 | 370 | 195,7 | 412 | 219,9 | 454 | 244,6 |
| 126,6 | 287 | 149,4 | 329 | 172,5 | 371 | 196,3 | 413 | 220,4 | 455 | 245,2 |
| 127,1 | 288 | 149,9 | 330 | 173,1 | 372 | 196,8 | 414 | 221,0 | 456 | 245,7 |
| 127,6 | 289 | 150,5 | 331 | 173,7 | 373 | 197,4 | 415 | 221,6 | 457 | 246,3 |
| 128,1 | 290 | 151,0 | 332 | 174,2 | 374 | 198,0 | 416 | 222,2 | 458 | 246,9 |
| 128,7 | 291 | 151,6 | 333 | 174,8 | 375 | 198,6 | 417 | 222,8 | 459 | 247,5 |
| 129,2 | 292 | 152,1 | 334 | 175,3 | 376 | 199,1 | 418 | 223,3 | 460 | 248,1 |
| 129,7 | 293 | 152,7 | 335 | 175,9 | 377 | 199,7 | 419 | 223,9 | 461 | 248,7 |
| 130,3 | 294 | 153,2 | 336 | 176,5 | 378 | 200,3 | 420 | 224,5 | 462 | 249,3 |
| 130,8 | 295 | 153,8 | 337 | 177,0 | 379 | 200,8 | 421 | 225,1 | 463 | 249,9 |
| 131,4 | 296 | 154,3 | 338 | 177,6 | 380 | 201,4 | 422 | 225,7 | | |
| 131,9 | 297 | 154,9 | 339 | 178,1 | 381 | 202,0 | 423 | 226,3 | | |
| 132,4 | 298 | 155,4 | 340 | 178,7 | 382 | 202,5 | 424 | 226,9 | | |
| 133,0 | 299 | 156,0 | 341 | 179,3 | 383 | 203,1 | 425 | 227,5 | | |
| 133,5 | 300 | 156,5 | 342 | 179,8 | 384 | 203,7 | 426 | 228,0 | | |
| 134,1 | 301 | 157,1 | 343 | 180,4 | 385 | 204,3 | 427 | 228,6 | | |
| 134,6 | 302 | 157,6 | 344 | 180,9 | 386 | 204,8 | 428 | 229,2 | | |
| 135,1 | 303 | 158,2 | 345 | 181,5 | 387 | 205,4 | 429 | 229,8 | | |

I. TABLE DE DIETRICH

INDIQUANT POUR LES VOLUMES DE 1 A 100 C. C. LA QUANTITÉ D'AZOTE ABSORBÉE PAR 50 C. C. DE LIQUIDE (50 C. C. DE SOLUTION DE SOUDE BROMÉE ET 10 C. C. D'EAU), LE POIDS SPÉCIFIQUE DE LA SOLUTION ÉTANT 1,1 ET SA CONCENTRATION TELLE QUE 50 C. C. CORRESPONDENT A 200 MILLIGR. D'AZOTE

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Dégagé..... | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| Absorbé | 0,06 | 0,08 | 0,11 | 0,13 | 0,16 | 0,18 | 0,21 | 0,23 | 0,26 | 0,28 | 0,31 | 0,33 | 0,36 | 0,38 | 0,41 | 0,43 | 0,46 | 0,48 | 0,51 | 0,53 | 0,56 | 0,58 | 0,61 | 0,63 | 0,66 |
| Dégagé..... | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 |
| Absorbé | 0,68 | 0,71 | 0,73 | 0,76 | 0,78 | 0,81 | 0,83 | 0,86 | 0,88 | 0,91 | 0,93 | 0,96 | 0,98 | 1,01 | 1,03 | 1,06 | 1,08 | 1,11 | 1,13 | 1,16 | 1,18 | 1,21 | 1,23 | 1,26 | 1,28 |
| Dégagé | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 |
| Absorbé..... | 1,31 | 1,33 | 1,36 | 1,38 | 1,41 | 1,43 | 1,46 | 1,48 | 1,51 | 1,53 | 1,56 | 1,58 | 1,61 | 1,63 | 1,66 | 1,68 | 1,71 | 1,73 | 1,76 | 1,78 | 1,81 | 1,83 | 1,86 | 1,88 | 1,91 |
| Dégagé. | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 |
| Absorbé..... | 1,93 | 1,96 | 1,98 | 2,01 | 2,03 | 2,06 | 2,08 | 2,11 | 2,13 | 2,16 | 2,18 | 2,21 | 2,23 | 2,26 | 2,28 | 2,31 | 2,33 | 2,36 | 2,38 | 2,41 | 2,43 | 2,46 | 2,48 | 2,51 | 2,53 |

II. TABLE DE DIETRICH
 INDIQUANT EN MILLIGRAMMES LE POIDS DE 1 C. C. D'AZOTE AUX PRESSIONS COMPRISES ENTRE 720 ET 770 MILLIM.
 ET AUX TEMPERATURES DE 10 A 25°.

| mm | 720 | 722 | 724 | 726 | 728 | 730 | 732 | 734 | 736 | 738 | 740 | 742 | 744 | mm |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| 40° | 4,43380 | 4,43699 | 4,44018 | 4,44337 | 4,44656 | 4,44975 | 4,45294 | 4,45613 | 4,45932 | 4,46251 | 4,46570 | 4,46889 | 4,47208 | 40° |
| 41° | 4,42884 | 4,43199 | 4,43517 | 4,43835 | 4,44153 | 4,44471 | 4,44789 | 4,45107 | 4,45424 | 4,45742 | 4,46060 | 4,46378 | 4,46696 | 41° |
| 42° | 4,42376 | 4,42693 | 4,43010 | 4,43326 | 4,43643 | 4,43960 | 4,44277 | 4,44593 | 4,44910 | 4,45227 | 4,45543 | 4,45860 | 4,46177 | 42° |
| 43° | 4,41875 | 4,42191 | 4,42506 | 4,42822 | 4,43138 | 4,43454 | 4,43769 | 4,44085 | 4,44401 | 4,44716 | 4,45032 | 4,45348 | 4,45663 | 43° |
| 44° | 4,41369 | 4,41684 | 4,41999 | 4,42313 | 4,42628 | 4,42942 | 4,43257 | 4,43572 | 4,43886 | 4,44201 | 4,44515 | 4,44830 | 4,45145 | 44° |
| 45° | 4,40859 | 4,41172 | 4,41486 | 4,41799 | 4,42113 | 4,42426 | 4,42739 | 4,43053 | 4,43366 | 4,43680 | 4,43993 | 4,44306 | 4,44620 | 45° |
| 46° | 4,40346 | 4,40658 | 4,40971 | 4,41283 | 4,41596 | 4,41908 | 4,42220 | 4,42533 | 4,42845 | 4,43158 | 4,43470 | 4,43782 | 4,44095 | 46° |
| 47° | 4,09828 | 4,10139 | 4,10450 | 4,10761 | 4,11073 | 4,11384 | 4,11695 | 4,12006 | 4,12317 | 4,12629 | 4,12940 | 4,13251 | 4,13562 | 47° |
| 48° | 4,09304 | 4,09614 | 4,09924 | 4,10234 | 4,10544 | 4,10854 | 4,11165 | 4,11475 | 4,11785 | 4,12095 | 4,12405 | 4,12715 | 4,13025 | 48° |
| 49° | 4,08774 | 4,09083 | 4,09392 | 4,09702 | 4,10011 | 4,10320 | 4,10629 | 4,10938 | 4,11248 | 4,11557 | 4,11866 | 4,12175 | 4,12484 | 49° |
| 20° | 4,08246 | 4,08554 | 4,08862 | 4,09170 | 4,09478 | 4,09786 | 4,10094 | 4,10402 | 4,10710 | 4,11018 | 4,11327 | 4,11635 | 4,11943 | 20° |
| 21° | 4,07708 | 4,08015 | 4,08322 | 4,08629 | 4,08936 | 4,09243 | 4,09550 | 4,09857 | 4,10165 | 4,10472 | 4,10779 | 4,11086 | 4,11393 | 21° |
| 22° | 4,07166 | 4,07472 | 4,07778 | 4,08084 | 4,08390 | 4,08696 | 4,09002 | 4,09308 | 4,09614 | 4,09921 | 4,10227 | 4,10533 | 4,10839 | 22° |
| 23° | 4,06616 | 4,06921 | 4,07226 | 4,07531 | 4,07836 | 4,08141 | 4,08446 | 4,08751 | 4,09056 | 4,09361 | 4,09666 | 4,09971 | 4,10276 | 23° |
| 24° | 4,06061 | 4,06365 | 4,06669 | 4,06973 | 4,07277 | 4,07581 | 4,07885 | 4,08189 | 4,08493 | 4,08796 | 4,09100 | 4,09404 | 4,09708 | 24° |
| 25° | 4,05499 | 4,05801 | 4,06104 | 4,06407 | 4,06710 | 4,07013 | 4,07316 | 4,07619 | 4,07922 | 4,08225 | 4,08528 | 4,08831 | 4,09134 | 25° |
| mm | 720 | 722 | 724 | 726 | 728 | 730 | 732 | 734 | 736 | 738 | 740 | 742 | 744 | mm |

SUITE DE LA TABLE II DE DIETRICH

INDIQUANT EN MILLIGRAMMES LE POIDS DE 1 C. C. D'AZOTE AUX PRESSIONS COMPRISES ENTRE 720 ET 770 MILLIM.
ET AUX TEMPERATURES DE 40 A 25°.

| mm | 746 | 748 | 750 | 752 | 754 | 756 | 758 | 760 | 762 | 764 | 766 | 768 | 770 | mm |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| 40° | 4,47327 | 4,47846 | 4,48165 | 4,48484 | 4,48803 | 4,49122 | 4,49441 | 4,49760 | 4,20079 | 4,20398 | 4,20717 | 4,21036 | 4,21355 | 40° |
| 41° | 4,47014 | 4,47332 | 4,47650 | 4,47168 | 4,48286 | 4,48603 | 4,48921 | 4,49239 | 4,49557 | 4,49875 | 4,20493 | 4,20811 | 4,20829 | 41° |
| 42° | 4,46493 | 4,46810 | 4,47127 | 4,47444 | 4,47760 | 4,48077 | 4,48394 | 4,48710 | 4,49027 | 4,49344 | 4,49660 | 4,49977 | 4,20294 | 42° |
| 43° | 4,45979 | 4,46295 | 4,46611 | 4,46926 | 4,47242 | 4,47358 | 4,47873 | 4,48189 | 4,48505 | 4,48820 | 4,49136 | 4,49452 | 4,49768 | 43° |
| 44° | 4,45459 | 4,45774 | 4,46088 | 4,46403 | 4,46718 | 4,47032 | 4,47347 | 4,47661 | 4,47976 | 4,48291 | 4,48605 | 4,48920 | 4,49234 | 44° |
| 45° | 4,44933 | 4,45247 | 4,45560 | 4,45873 | 4,46187 | 4,46500 | 4,46814 | 4,47127 | 4,47440 | 4,47754 | 4,48067 | 4,48381 | 4,48694 | 45° |
| 46° | 4,44407 | 4,44720 | 4,45032 | 4,45344 | 4,45657 | 4,45969 | 4,46282 | 4,46594 | 4,46906 | 4,47219 | 4,47531 | 4,47844 | 4,48156 | 46° |
| 47° | 4,43873 | 4,44185 | 4,44496 | 4,44807 | 4,45118 | 4,45429 | 4,45741 | 4,46052 | 4,46363 | 4,46674 | 4,46985 | 4,47297 | 4,47608 | 47° |
| 48° | 4,43335 | 4,43645 | 4,43955 | 4,44266 | 4,44576 | 4,44886 | 4,45196 | 4,45506 | 4,45816 | 4,46126 | 4,46436 | 4,46746 | 4,47056 | 48° |
| 49° | 4,42794 | 4,43103 | 4,43412 | 4,43721 | 4,44030 | 4,44340 | 4,44649 | 4,44958 | 4,45267 | 4,45576 | 4,45886 | 4,46195 | 4,46504 | 49° |
| 20° | 4,42251 | 4,42559 | 4,42867 | 4,43175 | 4,43483 | 4,43791 | 4,44099 | 4,44408 | 4,44716 | 4,45024 | 4,45332 | 4,45640 | 4,45948 | 20° |
| 21° | 4,41700 | 4,42007 | 4,42314 | 4,42621 | 4,42928 | 4,43236 | 4,43543 | 4,43850 | 4,44157 | 4,44464 | 4,44771 | 4,45078 | 4,45385 | 21° |
| 22° | 4,41145 | 4,41451 | 4,41757 | 4,42063 | 4,42369 | 4,42675 | 4,42982 | 4,43288 | 4,43594 | 4,43900 | 4,44206 | 4,44512 | 4,44818 | 22° |
| 23° | 4,40581 | 4,40886 | 4,41191 | 4,41496 | 4,41801 | 4,42106 | 4,42411 | 4,42716 | 4,43021 | 4,43326 | 4,43631 | 4,43936 | 4,44241 | 23° |
| 24° | 4,40012 | 4,40316 | 4,40620 | 4,40924 | 4,41228 | 4,41532 | 4,41835 | 4,42139 | 4,42443 | 4,42747 | 4,43051 | 4,43355 | 4,43659 | 24° |
| 25° | 4,09437 | 4,09740 | 4,10043 | 4,10346 | 4,10649 | 4,10952 | 4,11255 | 4,11558 | 4,11861 | 4,12164 | 4,12467 | 4,12770 | 4,13073 | 25° |
| mm | 746 | 748 | 750 | 752 | 754 | 756 | 758 | 760 | 762 | 764 | 766 | 768 | 770 | mm |

POIDS ATOMIQUES

| CORPS | SIGNES | POIDS ATOMIQUES | CORPS | SIGNES | POIDS ATOMIQUES |
|----------------|--------|--------------------|----------------|--------|--------------------|
| Aluminium..... | Al | 27,04 | Lithium..... | Li | 7,01 |
| Antimoine..... | Sb | 120,29 | Magnésium.. | Mg | 23,94 |
| Arsenic..... | As | 74,9 | Manganèse..... | Mn | 54,8 |
| Argent..... | Ag | 107,66 | Mercure..... | Hg | 199,8 |
| Azote..... | Az | 14,01 | Molybdène..... | Mo | 95,9 |
| Baryum..... | Ba | 136,86 | Nickel..... | Ni | 58,6 |
| Bismuth..... | Bi | 208 ¹ | Or..... | Au | 196,2 |
| Borc..... | B | 10,9 | Oxygène..... | O | 15,96 ¹ |
| Brome..... | Br | 79,76 | Palladium.. | Pd | 106,2 |
| Cadmium..... | Cd | 111,7 | Phosphore.. | P | 30,96 |
| Calcium..... | Ca | 39,91 | Platine..... | Pt | 194,43 |
| Carbone..... | C | 11,97 | Plomb..... | Pb | 206,39 |
| Cérium..... | Ce | 141,2 | Potassium..... | K | 39,03 |
| Chlore..... | Cl | 35,37 | Silicium..... | Si | 28 |
| Chrome..... | Cr | 52,45 | Sodium..... | Na | 22,99 |
| Cobalt..... | Co | 58,6 | Soufre..... | S | 31,98 |
| Cuivre..... | Cu | 63,18 | Strontium..... | Sr | 87,3 |
| Étain..... | Sn | 117,35 | Tungstène..... | W | 183,6 |
| Fer..... | Fe | 55,88 | Uranium..... | Ur | 239,8 |
| Fluor..... | Fl | 19,06 | Vanadium..... | V | 51,1 |
| Hydrogène..... | H | 1 | Zinc..... | Zn | 64,88 |
| Iode..... | I | 126,54 | Zirconium..... | Zr | 90,4 |

OBSERVATIONS

La température normale des liqueurs = 17°,5 centigr.

C. C. indique des centimètres cubes.

Gr. indique des grammes.

1 litre = 1000 gr d'eau à 17°,5 centigr.

1 C. C. = 1 gr. d'eau à 17°,5 centigr.

¹ D'après Marignac et Schneider.

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

- Acétate neutre de plomb, analyse, 696.
 Acetum concentratum, essai, 773.
 — crudum, essai, 773.
 Acide acétique, dosage, 159.
 — arsénieux, dosage, 340.
 — arsénique, dosage, 149, 451.
 — azoteux, dosage, 223.
 — azotique, dosage, 144, 147, 221, 256, 316, 324, 354.
 — — normal, 100.
 — borique, dosage, 171, 241.
 — bromique, dosage, 319.
 — carbonique, dosage, 333.
 — carbonique, dosage acidimétrique, 153.
 — — — alcalimétrique, 126.
 — — — dans l'air atmosph., 559.
 — — — dans l'air expiré, 564.
 — — — dissous sous pression, 573.
 — — — dans les eaux minérales, 576.
 — — — dans les eaux potables, 595.
 — — — en poids, 545.
 — — — en volume, 552.
 — chlorhydrique, dosage, 147, 221.
 — — normal, 88.
 — chlorique, dosage, 239, 317.
 — chromique, dosage, 319, 355, 437.
 — citrique, dosage, 163, 765.
 — cyanhydrique, dosage, 358, 363, 365.
 — ferrique, dosage, 331.
 — hyposulfureux, dosage, 282.
 — iodique, dosage, 318.
 — manganique, dosage, 331.
 — molybdique, extraction des résidus, 515.
 — oxalique, dosage, 164, 210.
 — — normal, 92, 95.
 — periodique, dosage, 331.
 — permanganique, dosage, 209.
 — phénique, dosage, 336.
 — phosphorique, dosage, 149, 225, 441, 447, 450, 451.
 — — dans les minerais de fer, 662.
 — pyroligneux, essai, 175.
 — salicylique, dosage, 163.
 — sélénique, dosage, 331.
 — succinique, dosage, 163.
 — sulfhydrique, dosage, 227, 291, 349, 428, 460.
 — — dans le gaz d'éclairage, 350.
 — sulfureux, dosage, 152, 290.
 — — solution, 272.
 — sulfurique, dosage, 134, 148, 239, 429, 432, 435.
- Acide sulfurique, dans les minerais de fer, 662.
 — tannique, essai, 751.
 — tartrique, dosage, 161, 765.
 — titanique, dosage, 237.
 — urique, dosage, 245, 732.
 — vanadique, dosage, 331.
 Acides combinés, méthode générale de dosage, 177.
 — dosage iodométrique, 332.
 — — dans les liquides colorés, 175.
 — minéraux bruts, essai, 722.
 Acidimétrie, 139.
 — — méthode générale, 139.
 — — — de Kieller, 141.
 — — — de Pettenkofer, 144.
 Acidité de l'urine, 171, 734.
 Acidum aceticum, 774.
 — hydrochloratum, 774.
 — hydrocyanatum, 774.
 — nitricum, 774.
 — pyrolignosum, 774.
 — sulfuricum, 774.
 Acier, analyse. (Voy. Fonte.)
 Æther aceticum, 774.
 Alkali normal, 95.
 Alcalimétrie, 70.
 — — méthode de Gay-Lussac, 70, 89.
 — — — de Mohr, 92, 100.
 Alcalis dosés par l'argent, 410.
 Alcaloïdes, 334.
 Alliages de cuivre et d'étain, 691.
 — de cuivre et de zinc, 690.
 — d'étain et de plomb, 698.
 — de plomb et d'antimoine, 699.
 Aluminium, dosage, 157, 452.
 Aluns, essai, 506.
 Amidon soluble, 266.
 — solution, 265, 338.
 Ammoniacum carbonicum, 774.
 Ammoniaque, dosage, 108, 113, 352.
 — dans l'eau de pluie, 112.
 — solution normale, 98.
 Analyses sans burettes, 55.
 — sans poids, 56.
 — par oxydation et réduction, 281.
 — par précipitation, 357.
 — volumétrique, 1.
 — — principe, 48.
 Anhydride arsénieux, dosage, 341.
 Ankerite, analyse, 655.
 Antimoine, dosage dans le plomb dur, 699.
 — sépar. d'avec l'arsenic, 709.
 Aqua amygdalarum amarum, 774.
 — calcariae, 774.
 Argent, dosage, 387, 407, 409.
 — essais techniques, d' 387.
 — solution, 393.
 — pur, préparation, 402.
 Argentaum, analyse, 704.

- Argile, analyse, 716.
 Arsenic, dosage et sép. d'avec l'antimoine, 709.
 Arsénite de potassium, solution titrée, 337.
 Augite, analyse, 541.
 Azote, dosage, 117.
 — — par l'argent, 410.
- B**
- Balance d'analyse, 61.
 — et poids, 59.
 — à substances, 61.
 Ballons jaugés, 38.
 — lecture du niveau dans les, 42.
 Baryte, eau de, préparation, 144.
 — strontiane et chaux, sépar., 499.
 Baryum, dosage, 177, 123, 320, 435.
 Basaltes, analyse, 657.
 Beurre, analyse, 762.
 Bichromate de potassium, dosage, 148.
 — — sol. titrée, 250.
 Bière, analyse, 756.
 Bioxyde de mercure, dosage, 417, 420, 421.
 Bismuth, dosage, 213, 452.
 Bisulfate de potassium, dosage, 148.
 — de sodium, dosage, 148.
 Bitartrate de sodium, 162.
 Blende, analyse, 684.
 Bleu de Berlin, 219.
 — de Paris, 219.
 Brome combiné, dosage, 285, 374, 379.
 — libre, dosage, 285, 348.
 Bronze, analyse, 691.
 Burettes, 2.
 — anglaise, 28.
 — à boule, 26.
 — étagère à, 11.
 — de Gay-Lussac, 21.
 — à gaz de Winkler, 768.
 — de Geissler, 24.
 — à insufflation, 23, 25.
 — de Kersting, 28.
 — lecture du niveau dans les, 15.
 — à picot, 23.
 — à pince, 2.
 — — supérieure, 29.
 — à robinet de verre, 7.
 — support à, 13.
 — suspension des, 9.
- C**
- Cadmium, dosage, 231.
 Calamine, analyse, 683.
 Calcaria hypochlorosa, 774.
 Calcium, dosage, 117, 120, 210.
 Calculs des analyses, 67.
 Caméléon minéral, 183.
 — — fixation du titre, 190, 192, 193, 195.
 — — — préparation, 187.
 — — — solution titrée, 188, 270.
 Carbonates alcalins, dosage par l'argent, 410.
 — — — en présence des bicarbonates, 106.
 Carbonate de calcium dans les eaux, 121.
 — de magnésium, dosage, 122.
 — de potassium, analyse, 478.
 — de sodium (soude), analyse, 485.
 — — solution normale, 86.
 Carbone, dosage dans la fonte, 619.
 — — dans le graphite, 633.
- Cassitérite, analyse, 712.
 Cendres de betteraves, analyse, 486.
 — de bois, analyse, 475.
 — lessivées, analyse, 476.
 Cérium, dosage, 324.
 Charbon de vinasses, analyse, 482.
 Chaux carbonatée magnésifère, analyse, 655.
 Charrées de soude, 494.
 Chloralhydrat, 775.
 Chlore, dosage, 241, 284, 342, 367, 369, 373, 374, 379.
 — et brome, séparation, 380.
 — et iode, séparation, 384.
 Chlorométrie, 336, 339.
 Chlorure de chaux, 343.
 — décolorant, 286.
 — de potassium, analyse, 537.
 — de sodium, solution, 371, 392.
 Chrome, dosage, 254.
 Cobalt, dosage, 459.
 — et nickel, séparation, 708.
 Cochenille, essai, 747.
 Coprolithes, analyse, 526.
 Crème de lait, analyse, 762.
 Crème de tartre, analyse, 763.
 Cuivre, dosage, 255, 256, 304, 454, 456, 457.
 — minerais, analyse, 672.
 Cuprum sulfuricum, 775.
 Cyanogène, dosage, 288, 358, 363, 365.
 Cyanures métalliques, dosage, 358, 363, 365.
- D**
- Densité des liquides, mesure, 780, 781.
 — des solides, mesure, 777, 781.
 Dessiccation, 68.
 Dolomie, analyse, 499.
- E**
- Eau de Javel, essai, 343.
 Eaux mères des salines, analyse, 500.
 — des soudières, analyse, 492.
 Eaux minérales, analyse, 575.
 — — acide carbonique, 576.
 — — éléments insolubles, 585.
 — — — solides, 581.
 — — sels solubles, 583.
 — potables, analyse, 591.
 — — générale, 591.
 — — spéciale, 597.
 — — dureté, 597.
 — — matières organiques, 600.
 — salées, analyse, 500.
 — salines, analyse, 587.
 — sulfureuses, analyse, 586.
 Eaux des usines à gaz, analyse, 496.
 Eprouvette à mélanges, 43.
 Equivalents, déterm. par titrage, 179.
 Etain, dosage, 231, 298.
 — minerais, analyse, 712.
 — en feuilles, analyse, 638.
 — oxydé, analyse, 712.
 Ether acétique, 173.
 — composés, 173.
- F**
- Feldspaths, analyse, 542.
 Fer, dosage, 199, 252, 306, 312.
 — chromé, analyse, 670.
 — limoneux, analyse, 661.

Fer, magnétique dans les basaltes, 657.

— minerais, analyse, 668.

Ferromanganèse. (Voy. Fonte.)

Ferrum, 775.

Filtration sans papier, 66.

Fliale à jet, 26.

Flacon à mélanges, 43.

Flotteur d'Edmann, 17.

Fonte, analyse, 615,

— dosage du carbone, 619.

— — du cuivre, 633.

— — du fer, 616.

— — du manganèse, 628.

— — du phosphore, 631.

— — du silicium, 630.

— — du soufre, 625.

— — du tungstène, 630.

Fruits sucrés, analyse, 757.

G

Galène, analyse, 693.

Gaz, analyse industrielle, 767.

Graphite, dosage, 619, 635.

Guano, analyse, 527.

Glycose, dosage, 243, 297.

Gypse, analyse, 535.

H

Hornblende, analyse, 541.

Houille, analyse, 747.

— effet calorifique, 719.

Hydrates alcalins (potasse et soude), dosage en présence des carbonates alcalins, 82, 104.

Hydrate de chloral, dosage, 175.

Hypochlorites, dosage, 241, 286.

Hyposulfite de sodium, solution titrée, 261.

— — des charnières de soude, 496.

I

Incrustation des chaudières, analyse, 502.

— des poêles à évaporation, anal., 501.

Indicateurs, 53, 71.

— acide rosolique, 79.

— — salicylique, 81.

— cochenille, 76.

— curcuma, 80.

— cyanure, 79.

— flavescine, 83.

— fluorescéine, 82.

— hématoxyline, 77.

— orange de méthyle, 84.

— phénacétoline, 85.

— phénolphtaléine, 82.

— teinture d'oranges, 81.

— tournesol, 71.

— tropéoline, 84.

Indigo, essai, 739.

Instruments, 1.

Iode combiné, dosage, 243, 269, 275, 277, 278,

279, 285, 375, 376, 379.

Iode libre, dosage, 274, 348.

— solution titrée, 260, 337.

Iodum, 775.

Iodure de potassium, dosage, 440.

J

Jaune de chrome, analyse, 713.

K

Kali aceticum, 775.

— carbonicum, 775.

— chloricum, 775.

— hydricum fusum, 765.

— nitricum, 775.

Kaolin, analyse, 716.

Koumys, analyse, 763.

L

Lait, analyse, 761.

— condensé, analyse, 763.

Laiton, analyse, 690.

Lignite, analyse, 719.

Liqueurs empiriques, 54.

— de Fehling, 460.

— de Labarraque, 343.

— systématiques, 54.

— titrées, contrôle, 911.

Liquides des piles, analyse, 664.

Liquor ammoniaci carbonici, 775.

— — caustici, 775.

— chlori, 775.

— kali hydrici, 775.

— natri hydrici, 775.

M

Magnésie, dosage, 132, 453.

— sépar. d'avec les alcalis, 720.

Magnésium, dosage, 117, 122, 137.

Malachite, analyse, 672.

Maltose, dosage, 473.

Manganèse, essai, 634.

— — par l'acide oxalique, 638, 644.

— — par le chlore dégagé, 641.

— — à l'aide du nitromètre, 649.

— — par le protoxyde de fer, 643.

— et fer, séparation d'avec les alcalis et les terres, 655.

Mercure, dosage, 233.

— minerais, analyse, 710.

Métal des caractères, analyse, 639.

— des canons, 691.

— des cloches, 691.

Météorites, analyse, 651.

Méthodes volumétriques, 51.

— — directes, 51.

— — recherche de, 782.

— — par reste, 52.

Minerais de cuivre, analyse, 672.

— — oxydés, 672.

— — sulfurés, 672, 674, 677, 678, 680.

— d'étain, analyse, 712.

— de fer, analyse, 668.

— — et de manganèse, 650,

— de mercure, analyse, 710.

— de nickel, 701.

— de plomb, 691.

— de zinc, analyse, 683.

Minium, analyse, 697.

Molybdène, dosage, 234.

Morphine, dosage, 747.

N

Natron nitricum, 776.

— carbonicum, 776.

Nickel, minerais, analyse, 701.

— — sép. d'avec le cobalt, 708.

Nitromètre, 559, 649.

- O**
- Or, dosage, 237.
 Oxyde d'aluminium, dosage, 157.
 — d'antimoine, dosage, 296.
 — de magnésium, dosage, 132.
 — de manganèse, dosage, 256, 321.
 — de plomb, dosage, 437, 438, 439.
 Oxygène dissous dans l'eau, 237.
 Ozone, dosage, 315.
- P**
- Palladium, dosage, 386.
 Permanganate de potassium. (Voy. Caméléon.)
 Peroxydes, dosage, 209, 355.
 — d'argent, 331.
 — de cobalt, 322.
 — d'hydrogène, 328.
 — de manganèse, 354.
 — de nickel, 323.
 — de plomb, 331.
 Phosphates, dosage, 149.
 — de peroxyde de fer, analyse, 561.
 Phosphorites, analyse, 509.
 Pierre à chaux, analyse, 598.
 Pipettes, 29.
 — à volume constant, 30.
 — — variable, 30.
 — étagère à, 37.
 Plomb, dosage, 211, 297.
 — métallique, analyse, 694.
 — minerais, analyse, 691.
 Plomb aigre, analyse, 639.
 Poids, 59, 63.
 Potasse, analyse, 478.
 Potassium et ses sels, dosage, 102, 107, 164, 169.
 Poterie d'étain, analyse, 638.
 Poudre d'os, analyse, 506.
 — à tirer, analyse, 538.
 Protochlorure d'antimoine, solution, 208.
 Protoxyde de manganèse, dosage, 453.
 — de mercure, dosage, 415?
 Prussiate de potasse, dosage, 216,
 — rouge de potasse, dosage, 220, 300.
- R**
- Respiromètre, 565.
- S**
- Salpêtre du Chili, 505.
 — de potasse, 503.
 — raffiné, 504.
 — de soude, 505.
 Savons, analyse, 749.
 Sels alcalins à acides organiques, dosage, 108.
 — décolorants, essai, 343.
 — d'étain, analyse, 700.
 — marin, analyse, 501.
 — d'oseille, 164.
 Similor, analyse, 690.
 Sirops de jus de fruits, 776.
 Sodium et ses sels, dosage alcal., 101, 107, 169.
 Solutions normales, 48.
 Soude, analyse, 485.
 — brute, analyse, 488.
 Soudure tendre, analyse, 638.
 Soufre, dosage dans les sulfures, 435, 666, 667.
 — régénération des chartrées de soudes, 494.
 Spiritus Zondii, 776.
 Strontium, dosage, 117, 124.
 Sucre de canne, dosage, 124.
- Sucre de diabète, 453.
 — de fécule, 433.
 — de fruits, 453.
 — de lait, 472.
 — de miel, 453.
 — de raisins, 243, 339, 463.
 Sulfate de cuivre et de zinc, analyse, 664.
 — de fer et de cuivre, 662.
 — de fer, de cuivre et de zinc, 664.
 — de peroxyde de fer et d'ammonium, solution, 364.
 — de protoxyde de fer et d'ammonium, 192.
 — de sodium, analyse, 536.
 Sulfhydrométrie, 291.
 Sulfocyanure d'ammonium, solution, 364.
 Sulfures alcalins, dosage, 428.
 Sulfure de fer artificiel, analyse, 665.
 Superphosphates, analyse, 518.
 Système métrique, 38.
- T**
- Tannins, essai, 751.
 Tartarus crudus, 776.
 — depuratus, 776.
 Tartre, analyse, 162, 763.
 Terres alcalines, dosées par l'argent, 420.
 — d'alun, analyse, 714.
 — arable, analyse, 604.
 — à foulon, analyse, 716.
 — de pipe, analyse, 716.
 Thallium, dosage, 386.
 Tinctura iodi, 776.
 Tourbe, analyse, 719.
 Tombak, analyse, 690.
 Tungstène, dosage, 235.
- U**
- Uranium, dosage, 236, 235, 452.
 Urée, dosage, 461, 728.
 Urine, analyse, 725.
 — acidité, 171.
 — dosage de l'acide carbonique libre, 736.
 — — libre, 171, 734.
 — — phosphorique, 734.
 — — urique, 732.
 — — de l'ammoniaque, 734.
 — — de la chaux, 732.
 — — du chlorure de sodium, 725.
 — — du fer, 732.
 — — de l'iode, 737.
 — — de la potasse, 736.
 — — de la soude, 736.
 — — du sucre, 737.
 — — de l'urée, 728.
 — éléments solides, 738.
 — poids spécifique, 738.
 — sédiments, 738.
- V**
- Vapeurs, préservation contre les, 64.
 Verre soluble, analyse, 724.
 Vinaigre, essai, 160, 175.
 Vin, analyse, 759.
- W**
- Willemite, analyse, 684.
- Z**
- Zéolithes, analyse, 539.
 Zinc, dosage, 131, 230, 422, 423, 424.
 — métallique, analyse, 689.
 — minerais, 683.

LIBRAIRIE F. SAVY, 77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

TRAITÉ
DE LA DISTILLATION
DU
GOUDRON DE HOUILLE

ET DU
TRAITEMENT DE L'EAU AMMONIACALE

PAR
G. LUNGE

Professeur de chimie technologique à l'École polytechnique fédérale de Zurich;

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR LE D^r GAUTIER

Un volume grand in-8 de XII-432 pages avec 89 gravures dans le texte

Prix : 12 francs.

Envoi franco dans l'Union postale contre un mandat poste.

Le *Traité de la distillation du goudron de houille et du traitement de l'eau ammoniacale* présente une image aussi fidèle et aussi complète que possible de l'état actuel de cette industrie. Il est le fruit d'études faites en visitant les plus importantes fabriques de l'Angleterre, de la France et de l'Allemagne, où M. Lunge a pu recueillir de précieux renseignements; il a également mis à profit les différents travaux parus dans les publications périodiques de tous pays.

M. G. Lunge a ajouté des notes et apporté certaines modifications nécessitées par les progrès réalisés depuis l'apparition de l'édition allemande.

L'ouvrage contient 89 belles gravures représentant les divers appareils employés dans les usines.

Nous espérons que ce *Traité* recevra un bon accueil de la part des chimistes et des nombreux industriels auxquels il s'adresse.

APERÇU DE LA TABLE DES MATIÈRES

I. — ORIGINE DU GOUDRON.

Distillation sèche. — Résidu solide. — Produits gazeux. — Distillat aqueux. — Goudron de lignite. — Goudron de houille. — Emploi du goudron de houille et de ses produits. — Production actuelle du goudron de houille. — Préparation. — Goudron de cannel-coal. — Rendement des houilles en goudron et en eau ammoniacale. — Le goudron produit secondaire de la fabrication du coke. — Extraction des particules goudronneuses en suspension dans le gaz d'éclairage. — Appareil de Pelouze et Audouin. — Préparation d'hydrocarbures aromatiques par décomposition d'huiles de la série grasse à point d'ébullition élevé (huiles de lignite, goudron de bois, résidus de pétrole).

II. — PROPRIÉTÉS DU GOUDRON DE HOUILLE ET DE SES ÉLÉMENTS.

Hydrocarbures de la série du méthane (paraffines). — Hydrocarbures de la série de l'éthylène (oléfines). — Produits d'additions aromatiques. — Hydrocarbures de la série de l'acétylène. — Hydrocarbures de la série $C^n H^{2n-4}$. — Hydrocarbures de la série du benzol, leur formation, benzol, toluène, xylène. — Styrol ou styrolène. — Naphtaline. — Hydrures de naphtaline, méthylnaphtaline. — Acénaphène et hydrure d'acénaphène. — Diphényle. — Fluorène. Anthracène, hydrures d'anthracène, méthylanthracènes. — Phénanthrène, pseudophénanthrène. — Synanthrène, fluoranthène. — Pyrène, chrysène, chrysogène. — Rétène, succistère, picène. — Benzérythène, bitumènes. — Corps oxygénés : esprit de bois, alcool, acide acétique. — Phénol (acide carbolique). — Crésols. — Xylénols. — Acide rosolique. — Acide brunolique. — Corps sulfurés. — Corps azotés : ammoniacque, ammoniacques substitués. — Cespitine. — Aniline. — Série de la pyridine. — Série de la quinoline. — Procédé général pour la préparation des bases avec le goudron de houille. — Acridine, pyrrol. — Combinaisons cyaniques, carbazol. — Phényl-méthyl-carbazol.

III. — EMPLOI DU GOUDRON SANS DISTILLATION.

Production du gaz d'éclairage. — Chauffage. — Conservation des matériaux de construction. — Asphalte. — Carton pour toitures. — Désinfection. — Noir de lampe. — Briquettes.

IV. — PREMIÈRE DISTILLATION DU GOUDRON.

Transport du goudron. — Distillation à la vapeur et à feu nu. — Déshydratation du goudron. — Purification. — Construction des cornues à goudron, forme et grandeur. — Description d'une grande cornue. — Condensateurs. — Récipient. — Traitement des gaz. — Conduite des cornues à goudron, chargement, chauffage. — Première fraction. — Différents systèmes de fractionnement. — Principes de la distillation fractionnée. — Séparation de l'eau ammoniacale. — Deuxième fraction (huile légère). — Huile à acide carbolique. — Huile lourde. — L'huile à anthracène. — Emploi de la vapeur d'eau, du vide, etc., pour favoriser la distillation dans la dernière période. — Vidange du brai. — Distillation continue du goudron. — Résultats. — Essai des goudrons.

V. — LE BRAI.

Asphalte ou brai liquide. — Tuyaux en asphalte. — Papier d'asphalte. — Brai proprement dit, composition. — Distinction du brai sec et du brai gras. — Révification du brai sec. — Emploi du brai comme réducteur, — dans la fabrication de l'acier cimenté. — Briquettes. — Vernis. — Distillation, four à brai en maçonnerie, cornues en fonte, appareil de Fenner et Versmann. — Coke de brai. — Distillation avec des résidus de pétrole, des huiles de goudron, etc. — Combustion du brai pour noir de fumée.

VI. — L'HUILE A ANTHRACÈNE.

Propriétés. — Traitement. — Filtration, pressage. — Lavages avec des dissolvants, purification par la potasse caustique. — Autres procédés de purification. — Emploi de l'huile de pressage. — Sublimation de l'anthracène. — Production et prix de l'anthracène. — Propriétés et analyse de l'anthracène. — Méthode par l'alcool, par le sulfure de carbone, par l'antraquinone. — Dosage de la paraffine. — Détermination de l'anthracène dans le goudron.

VII. — L'HUILE LOURDE.

Conservation. — Propriétés. — Emplois. — Rectification. — Décomposition à haute température. — Emploi pour le graissage. — Emploi pour le chauffage, — pour l'éclairage, — comme antiseptique, — pour l'imprégnation du bois, — influence de la naphthaline. — Dosage des acides du goudron. — Transport de l'huile lourde.

VIII. — ACIDE CARBOLIQUE ET NAPHTALINE.

Acide phénique, phénol. — Traitement de l'huile par la lessive de soude, agitateurs, purification des lessives de phénol, décomposition. — Acide carbonique brut, cristallisé. — Distillation avec déphlegmation. — Épuration par les agents oxydants. — Dernière épuration. — Rendement en produits purs. — Dosage. — Usages. — Préparations. — Naphthaline. — Extraction de la naphthaline brute. — Traitement par les agents chimiques. — Sublimation. — Distillation. — Usages de la naphthaline, emploi pour l'éclairage.

IX. — L'HUILE LÉGÈRE ET L'ESSENCE DE NAPHTÉ.

Huile légère : propriétés, emplois. — Rectification. — Fractions, analyse. — Appareil distillatoire. — Essence de Naphte. — Épuration chimique. — Action de l'acide sulfurique et des alcalis. — Mélangeurs. — Traitement par l'acide sulfurique. — Lavage à l'eau, traitement par la lessive de soude. — Pertes. — Propriétés du naphte épuré. — Autres méthodes d'épuration. — Traitement du naphte après épuration chimique.

X. — RECTIFICATION A LA VAPEUR, BENZOL ET NAPHTÉ.

Mode d'emploi de la vapeur. — Cornues. — Récipients, fractions. — Naphte pour carburation. — Naphte pour dissolution, naphte à brûler. — Résultats généraux. — Séparation complète des hydrocarbures. — Description des divers appareils. — Sortes commerciales de benzol et de naphte. — Distinction du benzol de goudron de houille ou du naphte d'avec les huiles légères de pétrole, de lignite, de schiste, etc. — Essai des benzols par distillation fractionnée. — Essai d'une essence de naphte ou d'un benzol brut au point de vue des produits que l'on peut en extraire en grand. — Conservation et transport du benzol. — Usages du benzol et du naphte. — Schéma de la distillation du goudron de houille.

XI. — L'EAU AMMONIACALE.

rigine. — Éléments. — Ammoniaque. — Carbonate d'ammoniaque. — Sulfure d'ammonium. — Sulfocyanure d'ammonium. — Cyanure d'ammonium. — Chlorure d'ammonium. — Chlorure d'ammonium. — Détermination de la valeur de l'eau ammoniacale. — Traitement. — Saturation directe. — Expulsion de l'ammoniaque avec ou sans chaux. — Traitement pour ammoniaque liquide, — pour sulfate d'ammoniaque, — pour chlorure d'ammonium ou carbonate d'ammoniaque. — Élimination de l'hydrogène sulfuré. — Description des appareils. — Préparation de l'esprit de sel ammoniac avec l'ammoniaque liquide brute. — Perfectionnements récents dans la préparation de l'ammoniaque liquide. — Préparations ammoniacales du commerce. — Ammoniaque liquide. — Sulfate d'ammoniaque. — Sel ammoniac. — Carbonate d'ammoniaque. — Sulfocyanure d'ammonium. — Dosage de l'ammoniaque. — Tables pour la réduction du poids spécifique de liquides légers à différentes températures à la température de 15°,3. — Table pour la comparaison des poids spécifiques avec les divers aréomètres.

Coutommiers. — Imp. P. ERONDARD et GALLOIS.

SPÉCIMEN DES GRAVURES DE LUNGE

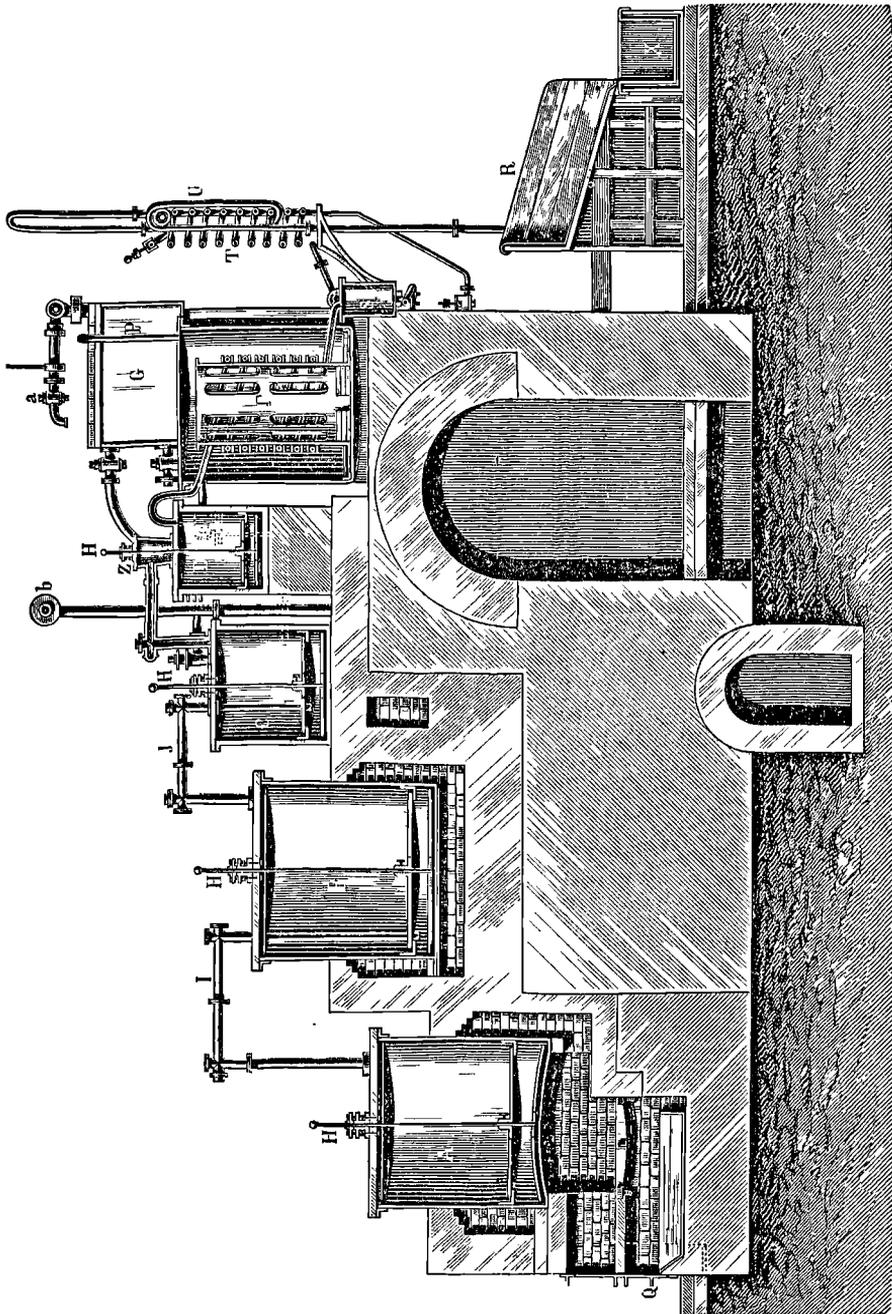


Fig. 74. — Appareil de Mallet. (Section verticale.)

LIBRAIRIE F. SAVY, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77, PARIS

MANUEL PRATIQUE
DE
L'ANALYSE INDUSTRIELLE DES GAZ

PAR
CLÉMENT WINKLER

Professeur de chimie à l'École des mines de Freiberg

TRADUIT DE L'ALLEMAND, AVEC ADDITIONS

PAR
C. BLAS

Professeur à l'Université de Louvain

Un volume grand in-8°, avec 55 gravures dans le texte

Prix : 4 fr. 50.

Envoi franco dans l'Union postale contre un mandat de poste

On est resté trop longtemps avant d'accorder aux gaz, produits invisibles des opérations industrielles, l'attention qu'ils méritent aussi bien que les produits solides et liquides. Depuis quelques années cependant, une révolution s'est accomplie sous ce rapport, surtout à partir du moment où l'examen des mélanges gazeux, se développant progressivement, est devenu une branche spéciale de l'Analyse chimique; sans doute, il reste encore beaucoup à faire; mais au moins est-on entré dans la voie à suivre; aujourd'hui, tout grand établissement industriel est plus ou moins bien muni d'appareils pour l'analyse des gaz; la preuve la plus éclatante des progrès de cet art est la demande, croissant d'année en année, de jeunes chimistes expérimentés dans cette branche, ainsi que le développement donné aux leçons sur cette matière dans les Écoles spéciales supérieures.

La publication d'un *Manuel* pour l'analyse technique des gaz arrive donc à propos, et nous espérons qu'elle sera utile sous plus d'un rapport.

Nous avons indiqué à traits rapides l'ensemble des meilleures méthodes utilisées dans l'analyse des gaz.

Les méthodes employées jusqu'ici pour l'analyse des gaz combustibles, et qui sont basées sur l'explosion ou sur la combustion de ces gaz au moyen d'un fil porté à l'incandescence par un courant électrique, sont mises de côté comme peu convenables ou même inexactes. Lorsqu'on emploie des solutions aqueuses pour confiner le gaz, les analyses par explosions sont toujours incommodes, et les additions d'oxygène ou de gaz détonant qu'il faut faire ne sont pas pratiques. L'emploi d'un courant électrique pour l'obtention d'un haut degré de température présente des inconvénients non moins grands. D'autre part, si l'on veut avoir des résultats exacts, il faut sacrifier beaucoup de temps, notamment pour le dosage du méthane, dont la combustion est si difficile.

Dans le choix que nous avons fait des méthodes, nous avons tenu à ne rien recommander que nous n'eussions vérifié personnellement.

Nous espérons qu'on appréciera l'utilité des tables que nous donnons sous forme d'appendice à la fin de l'ouvrage.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

PRÉFACE DE L'AUTEUR.

PRÉFACE DU TRADUCTEUR.

INTRODUCTION

Généralités.

PREMIÈRE PARTIE

PRISE D'ESSAI

- I. — Tuyaux d'aspiration.
- II. — Appareils d'aspiration.
- III. — Appareils pour la conservation et le transport des gaz.

SECONDE PARTIE

MESURAGE DES GAZ

Généralités, corrections.

1. — Dosage direct par le procédé gaz-volumétrique.
 - A. Mesurage dans les burettes à gaz.
 - B. Mesurage par les compteurs.
-

II. — **Dosage par titrage.**

A. Titrage de la partie absorbable et mesurage du volume total.

B. Titrage de la partie absorbable et mesurage du reste.

III. — **Dosage par pesée** (méthode gravimétrique).IV. — **Disposition de la chambre de travail.**

TROISIÈME PARTIE

APPAREILS ET MÉTHODES D'ANALYSE

I. — **Dosage des gaz par absorption.**1. *Dosage direct par le procédé gaz-volumétrique.*

A. Appareils d'absorption et de mesurage combinés.

Burette à gaz de Winkler.

Burette à gaz de M. Honigsmann.

Burette à gaz de H. Bunte.

B. Appareils distincts d'absorption et de mesurage.

Appareils d'Orsat.

Appareils pour le dosage de l'acide carbonique dans les mélanges qui en contiennent relativement peu.

Appareil de Lindemann pour le dosage de l'oxygène, modifié par Winkler.

Burette à gaz de W. Hempel.

2. *Dosage par titrage.*

A. Dosage de la partie absorbable et mesurage du volume total.

Appareil de Hesse.

B. Titrage de la partie absorbée avec mesurage du reste.

Appareil de Reich.

Appareil de R.-A. Smith-Lunge, modifié par Winkler.

Appareil pour le dosage d'un seul gaz se trouvant en très faible proportion.

3. *Dosage par pesées.*II. — **Dosage des gaz par combustion.**1. *Combustion par l'air avec l'aide du palladium-asbeste.*

Burette à gaz de Hempel, avec tube à combustion capillaire.

2. *Combustion au moyen de l'air et de l'oxyde cuivrique.*

ADDITIONS.

Appareil d'Orsat modifié par Lunge, pour le dosage des gaz par combustion au moyen de l'air et du palladium-asbeste.

Analyse des gaz à l'aide du nitromètre de Lunge.

Appareil de Coquillon pour le dosage des gaz combustibles, grisoumètre.

TABLES.

I. — Poids atomiques.

II. — Poids moléculaires et poids par litre des gaz et des vapeurs.

III. — Changements de volume résultant de la combustion des gaz par l'oxygène.

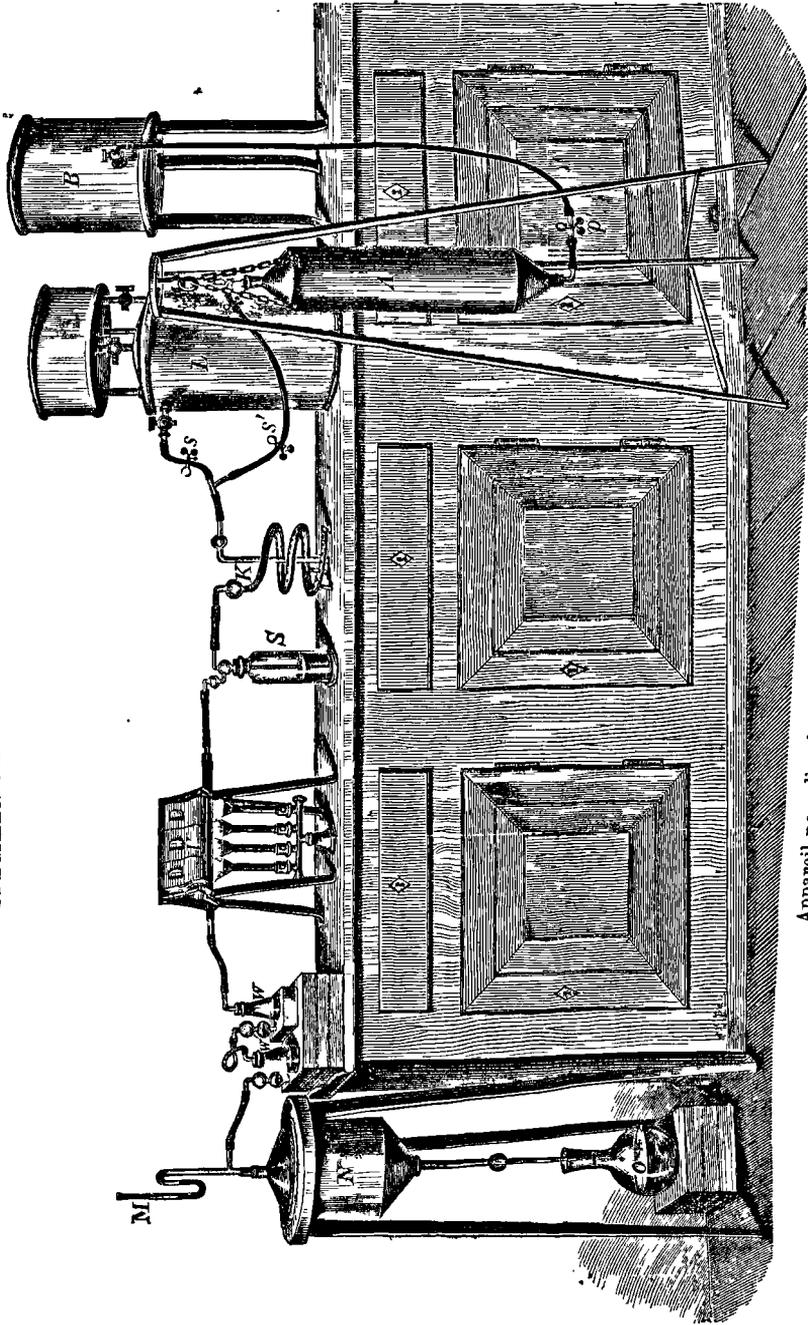
IV. — Chaleur de combustion des corps solides, liquides et gazeux.

V. — Liqueurs titrées pour les analyses industrielles de gaz.

VI. — Tables pour la réduction des volumes gazeux à l'état normal.

TABLE ALPHABÉTIQUE.

SPÉCIMEN DES GRAVURES DE WINKLER



Appareil pour l'analyse de l'air renfermant du grisou.