

étant chauffé dans un bain à 80°; le vide fait, il introduit 300 cc. d'eau, en évitant les rentrées d'air, au moyen d'une olive en verre jaugée à 300 cc. entre les deux robinets, l'un des robinets communique avec le ballon, l'autre avec la cuve à mercure, le mercure chasse l'eau dans le ballon, on ferme les robinets quand les 300 cc. sont entrés. On refait le vide et on recueille les gaz dans l'éprouvette graduée.

Dosage de l'acide carbonique libre ou combiné. — Nous venons de voir que par l'extraction des gaz nous pouvions doser CO² dissous, soit libre, ou CO² total par le procédé Lévy.

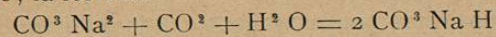
L'acide carbonique total peut encore être dosé par acidimétrie, pour cela : on traite 250 cc. de l'eau à analyser par 20 cc. d'une solution de BaCl² ammoniacale (obtenue en ajoutant 100 cc. d'ammoniaque à 100 cc. d'une solution de BaCl² saturée à froid), on opère dans un flacon que l'on bouche à l'émeri et que l'on soumet au bain-marie dans de l'eau chaude pendant deux heures. On recueille le précipité de carbonate de baryte, qu'on lave à l'eau bouillante, puis que l'on traite par un excès d'une solution acide comme suit : on porte à l'ébullition qui doit être maintenue pendant la durée de l'opération, on ajoute quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis une solution acide N/10 en excès qui est indiqué par la disparition de la teinte rosée, soit A cc., puis de la soude N/10 jusqu'à apparition de la teinte rosée, soit N cc.; le nombre (A - N) cc. = N' correspond à la quantité d'acide N/10 qui a chassé CO², et ce nombre multiplié par le dix-millième de l'équivalent acidimétrique de CO² (anhydride de l'acide bivalent CO³H²), soit 0 gr. 0022 donne le poids correspondant de CO² total.

Dosage volumétrique de l'acide carbonique libre et combiné. — On peut doser l'acide carbonique libre et combiné comme suit :

Pour doser l'acide carbonique libre on prend 250 ou 500 cc. d'eau, on additionne de quelques gouttes de phtaléine, et on verse, à froid, goutte à goutte, de la solution N/10 de carbonate neutre de sodium anhydre jusqu'à coloration rose, le nombre de cc. multiplié par 0 gr. 0022

exprime le poids de CO² libre contenu dans la prise d'essai; on multiplie par 4 ou par 2 pour ramener au litre.

Ce dosage repose sur ce fait que si, dans une solution contenant de l'acide carbonique libre, additionnée de phtaléine du phénol, on verse du carbonate de sodium, il se forme du bicarbonate qui n'agit pas sur la phtaléine, alors qu'aussitôt CO² libre converti en bicarbonate, le plus petit excès de carbonate sodique neutre fait passer l'indicateur au rouge; la formule :



nous indique qu'une molécule de carbonate neutre anhydre de sodium, soit p. m. 106, correspond à une molécule de CO² libre, p. m. 44. En ramenant aux équivalents acidimétriques monovalents, nous aurons $\frac{1}{2} \text{CO}^3 \text{Na}^2 = 53$

correspondant à $\frac{1}{2} \text{CO}^2 = 22$. La solution N/10 de carbonate sodique anhydre devra donc renfermer 5 gr. 30 de ce sel par 1000 cc.

Dosage de l'acide carbonique combiné. — On dose par l'acidimétrie en se servant comme indicateur de l'*orangé III* ou *héliantine B* qui n'est pas influencé par l'acide carbonique et passe au rouge groseille sous l'influence des acides. On pourrait aussi employer la teinture de cochenille (moins sensible) qui, de rouge violacé dans la solution d'un carbonate, passe au jaune sous l'influence des acides forts. On prend 250 cc. de l'eau à analyser, on additionne de 2 à 5 gouttes de solution saturée d'*orangé III* dans l'alcool à 60°, et on verse goutte à goutte de l'HCl N/10 jusqu'à virage au rouge groseille, le nombre de cc. de liqueur nécessaires, multiplié par 0 gr. 0022, donne le poids de CO² correspondant pour les 250 cc. en expérience; on peut évaluer en carbonate de chaux en multipliant le résultat par le rapport des équivalents.

17. Hydrotimétrie. — L'hydrotimétrie est une méthode de dosage volumétrique de l'acide carbonique, des sels de chaux et de magnésie, contenus dans les eaux naturelles. Cette méthode sans être d'une exactitude absolu-

ment rigoureuse fournit de très bons renseignements sur la qualité chimique des eaux, étant donné que les sels de chaux et de magnésie sont les seuls dont le dosage offre un intérêt réel pour les usages domestiques ou industriels des eaux naturelles qui peuvent contenir en dissolution un grand nombre de substances minérales empruntées aux terrains qu'elles ont traversés.

Le principe de cette méthode repose sur les faits suivants :

1° Si on verse goutte à goutte une solution alcoolique de savon dans de l'eau distillée, et que l'on agite vivement, il se produit presque dès les premières gouttes une mousse abondante et qui persiste pendant plus de dix minutes sur une épaisseur de 1 centimètre dans le flacon hydrotimètre.

2° Si on verse de même la solution alcoolique de savon dans une eau tenant en dissolution des sels de chaux ou de magnésie, il se forme des palmitates, oléates, et stéarates de calcium ou de magnésium qui sont insolubles et précipités en petits grumeaux blanchâtres, mais lorsque tous les sels calcaires et magnésiens ont été ainsi précipités, la solution alcoolique de savon en excès détermine la mousse abondante et persistante comme avec l'eau distillée.

3° Si donc on a titré une solution de savon à l'aide d'une solution titrée d'un sel de chaux, on peut, en opérant ensuite dans des conditions identiques titrer l'ensemble des sels de chaux et de magnésie dans une dissolution en se servant de cette même solution titrée de savon.

4° Nous pourrions encore, dans ce dosage d'ensemble, distinguer quelques sels ; par exemple : si l'on fait bouillir une eau qui contient des bicarbonates de calcium, sels solubles, l'ébullition les décompose en carbonates insolubles et anhydride carbonique que l'ébullition dégage (sauf une petite quantité, 3 gr. par litre, de carbonate de calcium qui reste toujours en dissolution).

Quant au carbonate de magnésie, décomposé ou non, il trouve des sels qui le maintiennent en dissolution. De telle sorte qu'en dosant les sels totaux d'abord, puis de nouveau

après une ébullition de quelques minutes, on aura par différence la dose de l'acide carbonique et du carbonate de chaux.

5. Si on traite une eau calcaire et magnésienne par une solution d'oxalate d'ammonium, on séparera tout le calcium à l'état d'oxalate de calcium insoluble. De sorte qu'en dosant avant et après, on aura encore par différence la quantité de sels de chaux totaux.

Liqueurs nécessaires à l'analyse hydrotimétrique :

6. Solution alcoolique titrée de savon : On l'obtient en dissolvant 100 grammes de savon blanc de Marseille bien sec et coupé en menus fragments, dans 1.600 grammes d'alcool à 90°, par la chaleur au bain-marie ou au bain de sable ; en agitant, on filtre et on additionne le filtrat de 1.000 grammes d'eau distillée, on agite. Cette liqueur dépose peu à peu et gagne à n'être titrée que quelque temps après sa séparation. Il faut du reste la titrer avant chaque dosage.

Diverses autres formules ont été indiquées, par ex. : celle de M. Courtonne :

Huile d'amandes douces ou huile	
d'olives	28 gr.
Lessive de soude de D = 1.33	10 cc.
Alcool à 90°-95°	10 cc.

On chauffe quelques minutes à l'étuve ou au bain-marie pour saponifier, on ajoute alors de l'alcool à 60° pour parfaire un litre.

Ou bien encore :

Acide oléique	30 gr.
Soude normale	30 gr.
Eau distillée	40 gr.
Alcool à 90°	110 gr.

Ou bien encore :

Acide oléique	18 gr.
Eau distillée	60 gr.
Ammoniaque	10 gr.
Alcool à 90°	70 gr.

Quelle que soit la formule choisie pour la préparation de la solution de savon dite *liqueur hydrotimétrique*, celle-ci doit être dosée avant l'usage, car elle se conserve peu, bien que les dernières formules donnent une liqueur de meilleure conservation que la première.

Il est d'usage d'employer un matériel spécial, mais il nous paraît préférable de mesurer l'eau ou la solution barytique à l'aide d'une éprouvette bien graduée ou une pipette qui donne sûrement une exactitude que l'on ne peut obtenir avec le flacon hydrotimétrique plus large. Ce matériel se compose de :

Flacon hydrotimétrique. — On se sert d'un flacon rond, allongé, bouché à l'émeri de 60 cc., qui porte 4 graduations circulaires correspondant aux volumes de 10, 20, 30 et 40 cc., dans lequel on met l'eau à analyser (fig. 10).

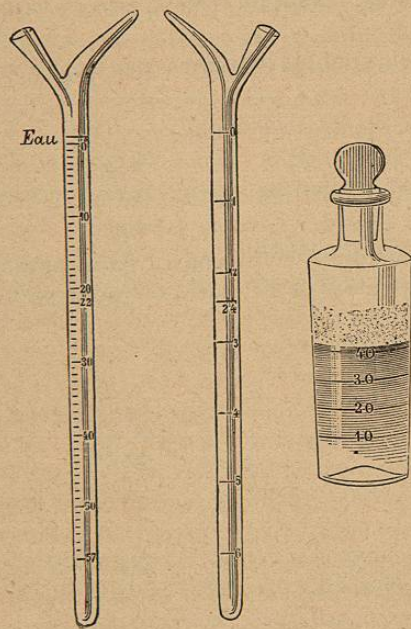


Fig. 10.

Burette hydrotimétrique ou hydrotimètre. — Burette anglaise de 4 à 5 cc. et divisée en 23 parties, dont chacune comprend $1/23^e$ du volume total divisé qui est de 2 cc. 4, le 0 correspond à la 2^e division seulement, et le volume compris entre le 0 et le trait au-dessus, est compté comme nécessaire pour produire la mousse avec l'eau distillée. Pour tous les essais, il faut remplir la burette jusqu'à ce trait supérieur (fig. 10).

7. *Titrage de la solution alcoolique de savon.* — La composition de l'une ou l'autre des liqueurs dont nous venons de donner les formules, n'est pas absolument fixe, il faut donc titrer ces liqueurs : pour cela on fait une solution de 0 gr. 25 de chlorure de calcium pur, calciné et fondu dans 1.000 cc. d'eau distillée, ou mieux de 0 gr. 55 de chlorure de baryum ou 0 gr. 59 d'azotate de baryum purs et cristallisés pour 1 litre d'eau distillée, cette solution barytique est équivalente à la solution calcique au point de vue hydrotimétrique et le chlorure ou l'azotate de baryum sont des sels de composition beaucoup plus fixe que le chlorure de calcium qui est déliquescent.

On introduit dans le *flacon hydrotimètre* cette solution barytique jusqu'au trait 40 cc. et on y verse en une seule fois à l'aide de la burette hydrotimétrique la solution de savon, jusqu'à la 15^e division environ, puis goutte à goutte, en agitant de temps en temps fortement jusqu'à ce qu'on obtienne une mousse persistante, pendant au moins 10 minutes et d'un demi centimètre de hauteur. Il ne faut pas s'arrêter à une mousse fugitive qui ne tient que quelques minutes.

On lit sur la burette la division où s'arrête la solution de savon, si celle-ci était exactement dosée, il faudrait 22 divisions de la burette pour obtenir la mousse persistante dans 40 cc. de la solution barytique titrée.

Il n'en est à peu près jamais ainsi et, en général, il faut moins de 22 divisions, la solution ayant été préparée de façon à être trop forte, on l'ajuste alors ainsi : supposons qu'il ait fallu 18 divisions, il faudra étendre de façon que 22 divisions ne contiennent que la quantité de savon de 18 divisions (il ne faut pas oublier qu'au-dessus de 0^o de la burette nous avons versé jusqu'au trait qui fait une division de plus, soit 23 exactement), donc pour diminuer le titre de la solution de 1^o il faut lui ajouter $1/23$ d'eau et, comme il nous faut diminuer son titre de 22 à 18 = 4^o, il nous faudra ajouter $4/23$ d'eau — nous pèserons donc notre solution de savon soit 1850 gr. par ex. et nous ajouterons $4/23 \times 1.850$ gr. d'eau, nous mélangerons bien et ferons de

nouveau un essai sur 40 cc. de solution barytique, cette fois il nous faudra employer 22 divisions marquées de la burette pour obtenir la mousse persistante, au cas contraire, nous ajusterions encore comme nous venons de l'indiquer.

La *liqueur hydrotimétrique* titrée de telle sorte que 22 divisions de la burette donnent la mousse persistante avec 40 cc. de la solution barytique, est telle qu'une division de la burette correspond à un degré hydrotimétrique français qui correspond à 1 centigramme de carbonate de chaux par litre; il vaut 0,56 du degré allemand qui correspond à un centigramme de chaux par litre; et 0,70 du degré Anglais qui exprime le nombre de grammes de carbonate de chaux contenus dans un gallon ou 4534 grammes, soit 0 gr. 43 de carbonate de chaux par litre.

Cette solution se conservant peu, il est prudent de la vérifier de temps à autre, et si on ne veut pas l'ajuster, on peut écrire son titre sur le flacon, par exemple dans le cas ci-dessus nous pourrions dire la liqueur est à 23/18 et il suffirait de multiplier tous les résultats trouvés par ce rapport.

Ou bien et mieux, employer la formule de Garnier :

$$X = \frac{23(n+1)}{N+1} - 1$$

dans laquelle n exprime le nombre de degrés lus à la burette hydrotimétrique avec l'eau à analyser, N le nombre de degrés lus quand on a opéré sur la solution titrée barytique.

Mode opératoire pour déterminer par la liqueur hydrotimétrique les sels alcalino-terreux et l'acide carbonique contenus dans l'eau :

Il faut au préalable s'assurer que l'eau n'est pas trop chargée en sels, pour cela on en prend 20 cc. environ, avec 1 cc. environ de *liqueur hydrotimétrique*, on agite et si le mélange prend une teinte opaline sans qu'il se forme de grumeaux, on peut opérer sur l'eau directement, si au contraire il se forme des grumeaux, on diluera l'eau en l'additionnant de 1 ou 2 fois son volume d'eau distillée, et

dans le calcul des résultats obtenus on multipliera par 1 ou 2 suivant la dilution.

Il résulte du titrage de la liqueur hydrotimétrique que chaque division de la burette ou degré hydrotimétrique précipite 0 gr. 0114 de chlorure de calcium par litre, puisque 22 divisions précipitent 0 gr. 01 de CaCl_2 contenu dans les 40 cc. de solution calcique ou barytique équivalente qui correspond à 0 gr. 25 par litre, donc 1 division ou 1 degré correspond à $\frac{0 \text{ gr. } 25}{22} = 0 \text{ gr. } 0114$ par litre et à 0 gr. 10 ou 1 décigramme de savon réel dissous par litre.

Notre liqueur de savon ainsi titrée, voici comment nous opérerons pour rechercher le degré hydrotimétrique d'une eau :

1° Nous versons dans le flacon jaugé 40 cc. de l'eau à essayer, nous ajoutons goutte à goutte la liqueur hydrotimétrique au moyen de la burette graduée, en ayant soin d'agiter le flacon, jusqu'à ce que nous obtenions la mousse persistante d'un demi-centimètre de hauteur, restant dix minutes sans s'affaïsser notablement.

En lisant sur la burette le nombre de divisions reconnu nécessaire pour obtenir une mousse persistante, nous avons le degré hydrotimétrique de l'eau examinée, c'est-à-dire le nombre de décigrammes de savon qu'un litre de cette eau sature; ou encore le nombre de fois que le litre de cette eau contient 0 gr. 0114 de chlorure de calcium, ou la proportion correspondante d'un sel calcaire quelconque, à la condition de prendre pour chacun de ces sels un multiplicateur convenable indiqué plus loin. Le degré hydrotimétrique total d'une eau indiquée encore, dans les cas ordinaires, approximativement le nombre de centigrammes de sels terreux contenus dans 1 litre de cette eau.

De 10 à 30 degrés hydrotimétriques les eaux sont propres à la boisson et à tous les usages domestiques.

De 30 à 60 degrés, elles sont à la fois impropres au savonnage, à la cuisson des légumes, et peu favorables comme eaux de boisson.

Dans la plupart des cas, la détermination du degré

hydrotimétrique total suffit, mais nous pouvons retirer d'autres données de la méthode hydrotimétrique par les opérations suivantes. Désignons tout d'abord par A le degré hydrotimétrique total déterminé dans la 1^{re} opération que nous venons d'effectuer et faisons la 2^e opération suivante : prenons 100 cc. de l'eau à examiner, ajoutons 10 cc. d'une solution d'oxalate d'ammoniaque à 1/60, agitions et laissons reposer la liqueur pendant une demi-heure, les sels de chaux sont alors précipités, nous filtrons et faisons un second dosage; nous augmenterons le titre hydrotimétrique trouvé de 1/10^e à cause de la dilution de l'eau par la solution d'oxalate d'ammoniaque, ce titre B correspondra à l'action des sels de magnésie et de l'acide carbonique et le degré hydrotimétrique A-B correspondra à l'action des sels de chaux en totalité.

Faisons maintenant la 3^e opération suivante : dans un ballon jaugé faisons bouillir par ex. 100 cc. d'eau à examiner pendant 1/2 heure, très doucement pour éviter les projections du liquide. Au bout de ce temps, bouchons le ballon au liège, laissons refroidir et agitions fréquemment, après refroidissement complet rétablissons le volume primitif avec de l'eau distillée bouillie et froide, agitions pour redissoudre le carbonate de magnésie qui aurait pu se précipiter.

Cette ébullition a décomposé le bicarbonate calcaire et fait précipiter le carbonate de chaux en partie; filtrons et prenons le degré hydrotimétrique sur 40 cc. de cette eau filtrée (et conservons le reste pour une 4^e opération). Le degré C obtenu correspond aux sels de Mg et de chaux autres que le carbonate de Ca, et à la petite proportion de CO² Ca qui échappe à la précipitation et reste dissoute dans les 40 cc. d'eau, cette proportion correspond à 3^e hydrotimétriques, dont nous diminuerons C. Ce degré est appelé degré hydrotimétrique permanent.

Faisons maintenant sur les 50 cc. environ d'eau de la 3^e opération une 4^e opération analogue à la 2^e pour éliminer par précipitation les sels de Ca, filtrons et prenons le degré hydrotimétrique D, il correspondra aux sels de magnésie.

Donc :

A = le degré hydrotimétrique total.

A — B = sels de chaux en totalité.

C = degré permanent.

D = sels de magnésie.

B — D = l'acide carbonique.

C-3 — D = sels de chaux autres que le carbonate.

[A — B] — [(C-3) — D] = carbonate de chaux.

En multipliant le chiffre des degrés observés pour chaque corps en particulier par le nombre correspondant à 1 degré hydrotimétrique, pour ce corps, on traduit le degré hydrotimétrique de l'eau examinée en poids pour les sels en volume pour CO².

Chaque degré hydrotimétrique correspond aux quantités suivantes :

Acide carbonique...	1° = 5 cc. ou 0,01 en poids.	
Carbonate calcaire.	1° = 0,0103	—
Sulfate de chaux....	1° = 0,0140	—
Chlorure de Ca.....	1° = 0,0114	—
Chaux	1° = 0,0057	—
Magnésie	1° = 0,0042	—
Sulfate de magnésie.	1° = 0,0125	—
Chlorure de mag. . .	1° = 0,0090	—

Procédé Frébault. — Nous avons utilisé le procédé A Frébault, dont voici l'exposé tel que l'a fait connaître son auteur (1) :

« L'hydrotimétrie, telle que l'ont proposée MM. Boutron et Boudet, et telle qu'on la pratique habituellement, présente deux inconvénients sérieux : le premier, c'est que la liqueur d'épreuve (liqueur savonneuse) laisse déposer une certaine quantité de savon par le moindre abaissement de température, de sorte que pour en faire usage, il est nécessaire de la chauffer légèrement, afin de redissoudre le savon précipité. Mais l'alcool qui sert de véhicule à cette dissolution ayant un coefficient de dilatation assez considé-

(1) D' A. Frébault. Manipulations de chimie. Analyse volumétrique. Masson, éditeur, Paris, 1879.

nable, il en résulte une augmentation de volume très sensible qui nuit à la précision de l'essai. Le deuxième inconvénient, qui n'est pas moins grand que le premier, c'est l'obligation où l'on se trouve, pour pratiquer ce genre d'analyse, d'avoir à sa disposition une burette graduée d'une manière spéciale (l'hydrotimètre).

» Les modifications que j'ai apportées à cette méthode d'analyse et que je vais faire connaître la rendent à la fois plus pratique et plus précise.

» On commence par faire une liqueur avec :

Savon amygdalin bien sec.....	10 gr.
Alcool à 90° centésimaux.....	660 cc.
Eau distillée.....	340 cc.

» On fait dissoudre le savon dans l'alcool à l'aide de la chaleur, on ajoute l'eau distillée, on laisse refroidir et on filtre. La composition du savon étant loin d'être constante, il est de toute nécessité de titrer cette liqueur, généralement trop forte. Pour établir son titre, on prépare la solution suivante :

Carbonate de chaux pur.....	0 gr. 20.
Acide chlorhydrique pur.....	q. s.
Eau distillée q. s. pour faire le volume de 1 litre.	

» On dissout le carbonate de chaux dans HCl, on évapore à siccité, on calcine légèrement et on reprend le résidu par un litre d'eau distillée.

» Cette liqueur calcique type marque 20 degrés hydrotimétriques. On en introduit 50 cc. = 0 gr. 01 de carbonate de chaux (sous forme de chlorure) dans un flacon bouché à l'émeri, d'une capacité de 100 cc. environ, et, à l'aide d'une burette graduée en 1/10 de cc., on y verse peu à peu la liqueur savonneuse jusqu'à ce qu'on obtienne la mousse persistante après agitation. Il faut, pour que la liqueur d'épreuve soit au titre, en employer exactement 10 cc. (pour la facilité de la démonstration, je néglige pour le moment la quantité de liqueur de savon qu'il faut ajouter en sus des 10 cc. et qui constitue, comme on le verra plus loin, une constante à retrancher dans chaque essai). Si la

liqueur est trop concentrée, on l'étend d'eau de manière à l'amener au titre voulu. Supposons donc qu'on en soit à ce point. Si 10 cc. de liqueur d'épreuve sont neutralisés exactement par 50 cc. de solution calcique type, ces 10 cc. représentent 20 degrés hydrotimétriques, 1 cc. représente

$$\frac{20}{10}, \text{ et } n \text{ cc. représente } \frac{n \times 20}{10}, \text{ ou simplement } n \times 2$$

degrés hydrotimétriques. En effet, la solution chlorocalcique contenant 0 gr. 20 de carbonate de chaux (sous forme de chlorure), par litre, les 50 cc. employés dans l'expérience renferment 0 gr. 01 de carbonate de chaux; 10 cc. de liqueur d'épreuve correspondent donc à 0,01 de carbonate de chaux,

et 1 cc. correspond à $\frac{0,01}{10}$. Comme dans 1.000 cc. de la so-

lution calcique titrée il y a 20 fois 50 cc., c'est-à-dire 20 fois la quantité qui a été soumise à l'expérience, il en résulte que chaque centimètre cube de liqueur de savon représente, par litre, une quantité de carbonate de chaux, qui est égale à $\frac{0,01 \times 20}{10} = 0 \text{ gr. } 02$.

» Veut-on maintenant faire l'essai hydrotimétrique d'une eau, on en mesure 50 cc. qu'on introduit dans le flacon, puis l'on y verse peu à peu la liqueur d'épreuve contenue dans une burette décime. Si l'on emploie par exemple 6 cc. pour produire la mousse persistante, on aura pour le degré hydrotimétrique de cette eau $6 \times 2 = 12^\circ$, c'est-à-dire que cette eau renferme par litre 0 gr. 12 de sels calcaires ou une quantité correspondante (d'après les équivalents ou les poids moléculaires) des autres composés capables de précipiter le savon.

» Tel est le principe de la méthode que je propose, mais il est aisé de voir qu'en opérant simplement ainsi, on n'arriverait pas à un résultat rigoureusement exact. En effet, si l'on verse goutte à goutte de la liqueur d'épreuve dans de l'eau distillée (50 cc.), on verra qu'il en faut une certaine quantité pour déterminer la formation de la mousse persistante dans ce liquide, bien qu'il ne contienne pas de sels calcaires ou autres, susceptibles de décomposer le savon;