

il faut donc, dans un pareil essai, tenir compte de la quantité de liqueur savonneuse nécessaire pour produire le phénomène de la mousse, après que les sels ou autres principes dissous dans l'eau, ont été précipités. Voici la marche qu'on doit suivre pour titrer convenablement la liqueur d'épreuve et pour établir la quantité constante, qui devra être retranchée du nombre obtenu; cette quantité constante constituera la *correction* qui sera effectuée dans chaque essai.

» On cherche d'abord quel est le volume de liqueur d'épreuve, qui est nécessaire pour produire la mousse dans 50 cc. de la solution chlorocalcique type. Admettons que ce volume soit de 9 cmc.,₂; on note ce chiffre, puis on essaie avec cette même liqueur, combien il en faut ajouter de divisions à 50 cc. d'eau distillée pour déterminer la mousse : on trouve, par exemple, 0 cc.,₃ = 3 divisions de la burette. Dans ce cas, il est clair que 9 cc.,₂ — 0 cc.,₃ = 8 cc.,₉ représentent la quantité de liqueur savonneuse employée *utilement*, c'est-à-dire qui a servi uniquement à précipiter la chaux contenue dans les 50 cc. de la solution calcique titrée. Alors on étend la liqueur savonneuse de 1 cc.,₁₀ d'eau distillée, par chaque 8 cc.,₉₀, ou, ce qui revient au même, on ajoute 12 cc. 35 d'eau distillée, par 100 cc. de liqueur de savon. On obtient ainsi une nouvelle liqueur dont 10 cc. sont strictement nécessaires pour précipiter le sel calcaire contenu dans 50 cc. de la solution titrée, et pour trouver la constante à retrancher dans chaque essai (autrement dit la correction), il suffit de voir combien de divisions on doit verser de cette liqueur d'épreuve ainsi titrée, dans 50 cc. d'eau distillée, pour obtenir le phénomène de la mousse persistante.

» On trouvera cette fois, par exemple : 0 cc. 4 = 4 divisions. Cette quantité sera la *constante* ou *correction*. On pourra contrôler l'exactitude de ces résultats en faisant l'essai sur 50 cc. de solution calcique titrée. Si on a fait avec soin les opérations précédentes, on devra trouver qu'il faut employer exactement 10 cc., 4 de liqueur d'épreuve, pour arriver à la mousse persistante.

» La liqueur d'épreuve étant ainsi titrée, une fois pour toutes, et la correction à effectuer étant parfaitement établie, on pourra procéder à l'analyse d'une eau.

» On opérera, comme nous l'avons dit plus haut, sur 50 cc., et le degré hydrotimétrique de l'eau sera fourni par la formule : $n \times 2$, mais qui, pratiquement, devra être modifiée comme suit : d étant le degré hydrotimétrique, et c la constante à retrancher, on aura :

$$d = 2 (n - c).$$

Si, par exemple, il faut dépenser 8 cc. 4 de liqueur savonneuse, on aura pour le degré hydrotimétrique de l'eau soumise à l'expérience :

$$d = 2 (8,4 - 0,4) = 16^{\circ}$$

» Il n'est pas nécessaire d'insister beaucoup pour montrer les avantages que présente ce mode d'opérer, qui est d'une grande simplicité et qui dispense de l'emploi d'une burette graduée d'une façon spéciale, la burette décime qui se trouve dans tous les laboratoires pouvant être ainsi affectée à ce genre d'essai. En outre, la liqueur d'épreuve contenant beaucoup moins de savon que celle de MM. Boutron et Boudet, se maintient toujours parfaitement limpide et, par suite, la conservation de son titre est assurée. Il faut remarquer enfin qu'on peut évaluer jusqu'au $1/5$ de degré, puisque $1/2$ cc. = 5 divisions représentent un degré hydrotimétrique ; on pourrait même mesurer $1/10$ de degré. Il suffirait, pour cela, d'étendre la liqueur savonneuse d'environ son volume d'alcool à 60° centésimaux et de la titrer de manière que 20 cc. soient neutralisés exactement par 50 cc. de la solution calcique type. Chaque division de la burette représenterait alors $1/10$ de degré hydrotimétrique.

(Le procédé de MM. Boutron et Boudet permet tout au plus de mesurer $1/2$ degré.)

Il est évident qu'en adoptant cette manière de faire, il faudra calculer, d'après les bases établies ci-dessus, pour chacun des composés contenus dans les eaux et susceptibles d'être dosés par ce procédé, les quantités qui corres-

pondent à 1° hydrotimétrique. Voici, d'ailleurs, un tableau que j'ai dressé *ad hoc* et qui dispense de ces calculs :

TABLEAU

(pour convertir en poids les degrés hydrotimétriques)

Multiplier le nombre de degrés trouvés par les coefficients suivants :

Carbonate de chaux.....	o gr. 0100
Chaux.....	o 0056
Chlorure de calcium.....	o 0111
Sulfate de chaux.....	o gr. 0136
Magnésie.....	o 0040
Chlorure de magnésium.....	o 0095
Carbonate de magnésie.....	o 0084
Sulfate de magnésie.....	o 0120
Chlorure de sodium.....	o 0117
Sulfate de soude.....	o 0142
Acide sulfurique.....	o 0080
Chlore.....	o 0071
Savon à 30 o/o d'eau, o gr. 10331....	o 0865
Acide carbonique... o lit. 00446 = o	0088

19. Matières organiques des eaux potables. —

Les eaux peuvent contenir toutes les matières organiques existant dans l'air et dans les terrains ou le sol qu'elles traversent. Ces matières organiques peuvent y être contenues soit *intactes*, soit *en voie de transformation*, soit transformées en leur terme ultime qui serait l'azotate.

Nous ne connaissons pas encore un moyen de distinguer dans ces matières organiques celles qui sont nuisibles et celles qui ne le sont pas, il n'existe, en effet, aucun réactif permettant de distinguer les matières organiques végétales que l'on considère en général comme moins nuisibles des matières organiques d'origine animale plus nuisibles.

Cependant, nous trouvons une indication dans la dose de chlorure de sodium, en effet : les matières organiques végétales n'entraînent pas avec elles de chlorure de sodium, alors que les matières organiques animales en

entraînent, et, par suite, une dose élevée de chlorure de sodium indiquera la souillure par les matières organiques d'origine animale.

Non seulement nous n'avons pas dans l'état actuel de nos connaissances les moyens de les séparer, mais comme nous le verrons plus loin, nous n'avons pas de procédé précis et général de dosage en bloc des matières organiques.

Alors que nous avons des moyens de doser avec précision les matières minérales; alors que la bactériologie nous permet de déterminer exactement le nombre et la nature des organismes vivants. N'oublions pas que la quantité et la nature des matières organiques dissoutes ne peuvent jusqu'ici être déterminées avec précision.

M. Malméjac a tenté de déterminer la nature des transformations que subissent les matières organiques dans les eaux potables, mais les résultats qu'il a obtenus ont été variables, et sembleraient donner raison à l'hypothèse de M. Berthelot, qu'il existe dans le sol et aussi, sans doute dans les eaux des ferments divers, soit de la nitrification, soit inversement de la désoxydation des azotates pour les ramener à l'état de matière organique azotée.

Nous retiendrons seulement que toute eau renfermant des azotites ou des azotates, doit être considérée comme douteuse, et que la dose des matières organiques dissoutes ne doit pas dépasser deux milligrammes.

Dosages des matières organiques. — Nous n'avons jusqu'ici aucun procédé précis et général : celui qui consiste à déterminer d'une part l'extrait sec à 100°, puis à calciner, et à considérer la perte de poids comme dosage des matières organiques, est entaché d'erreur, parce que la calcination non seulement brûle les matières organiques, mais volatilise les chlorures et les sels ammoniacaux, en proportions variables, selon la température et la durée de la calcination.

Les procédés divers au permanganate de potasse donnent bien une idée approchée des matières organiques contenues dans l'eau, par le poids d'O, qu'elles empruntent au

permanganate, mais aucun d'eux ne donne un dosage précis, parce que les matières organiques n'absorbent pas toutes, à poids égal, une même quantité d'oxygène, de plus elles n'empruntent au permanganate que des fractions différentes, selon leur nature, de l'oxygène, qui est nécessaire à leur combustion complète, c'est ainsi qu'alors que l'acide oxalique emprunte tout l'oxygène nécessaire à sa combustion, l'acide tartrique n'en emprunte que les $\frac{3}{4}$; l'acide benzoïque 22 p. 100; l'acide phénique, 41 p. 100; la leucine 10 p. 100, etc.

Mais la quantité d'oxygène emprunté au permanganate, varie encore avec la durée du contact, la température, l'acidité ou l'alcalinité du milieu.

M. Guichard après avoir fait remarquer que les permanganates en solution acide se décomposent déjà à la température de 45° et à plus forte raison à l'ébullition, a démontré que les essais faits en milieu alcalin, obtenu par le bicarbonate de soude (procédé Lévy), qui donne vers 50° , de l'acide carbonique libre, en se transformant en carbonate neutre) reviennent aux mêmes conditions que les essais effectués en milieu acide.

M. Guichard a ainsi trouvé que le dosage en milieu acide donne un chiffre trop élevé et que les dosages en milieu alcalin par le *carbonate neutre de soude* ou par la *potasse caustique* donnent des chiffres identiques et conseille de s'en tenir à ces deux procédés en abandonnant le dosage en milieu acide, ou en milieu devenant acide, en utilisant le bicarbonate de soude.

Nous avons effectué environ 50 dosages comparatifs en rendant le milieu alcalin par 10 cc. pour 200 cc. d'eau et 5 cc. pour 100 cc. d'eau de solutions : 1^o de bicarbonate de soude pur en solution saturée; 2^o de carbonate de soude neutre à $\frac{1}{10}$; 3^o de potasse à $\frac{1}{10}$; 4^o de soude à $\frac{1}{10}$. Nous avons trouvé en général des chiffres concordants, ou du moins de très faibles différences, et dans des sens différents; nous croyons que le milieu peut indifféremment être rendu alcalin par l'une ou l'autre des solutions ci-dessus.

Mais en général la dose trouvée en milieu acide est légèrement supérieure à celle trouvée en milieu alcalin.

Les deux dosages en milieu acide et en milieu alcalin sont nécessaires, car, en solution alcaline, le permanganate attaque et transforme en ammoniacque l'*urée*, l'*acide benzoïque* de l'urine des herbivores, la *leucine*, la *tyrosine*, etc... (produits amidés) qui se rencontrent généralement dans les eaux qui ont reçu des infiltrations des fosses d'aisance, tandis que les matières organiques complexes résistent à cette action et sont attaquées, au contraire, en solution acide, alors que les premiers produits ne sont pas attaqués.

MM. Pouchet et Bonjean pensent que les matières organiques d'origine végétale absorbent plus d'O en milieu acide qu'en milieu alcalin, et que le contraire a lieu avec les matières organiques d'origine animale. De là un moyen d'établir une distinction et de conclure qu'une eau absorbant plus d'O en milieu alcalin qu'en milieu acide doit être suspectée, puisqu'elle contiendrait surtout des matières organiques d'origine animale. Or, M. Malméjac, ayant repris ces expériences, a démontré qu'elles ne permettaient pas de conclure et, pour lui, on peut conclure à des souillures animales chaque fois que l'analyse décèle des quantités élevées de matières organiques, accompagnées de doses massives d'azote albuminoïde — présence assurée, le plus souvent, par les dosages des phosphates et des chlorures.

M. Duclaux dit (1) : « Il est clair que les chimistes béniraient une méthode qui leur permettrait de découvrir et de doser facilement le total de la matière organique présente dans une eau. On aurait ainsi la somme de ses impuretés et une mesure de sa purification. Malheureusement, on n'a, pour cela, que des procédés très imparfaits.... Du moment qu'il ne s'agit que d'avoir des résultats incomplets et de se faire seulement une idée des choses, on a préféré des méthodes plus simples et plus rapides. »

Dosage des matières organiques par le permanganate de potasse. — « En dehors du dosage de l'azote albuminoïde

(1) Traité de microbiologie, p. 510.

» par le procédé Wanklin et Chapmann (p. 46) qui nous
» renseigne sur la quantité des matières organiques
» azotées contenues dans l'eau, on dose par le permanga-
» nate de potasse en liqueur acide, en liqueur alcaline par
» le bicarbonate de soude, en liqueur alcaline par les
» alcalis, soude ou potasse.

On dose au laboratoire municipal de Paris, en liqueur acide et en liqueur alcaline par le bicarbonate de soude ; il en est de même au laboratoire de Montsouris ; alors qu'au laboratoire du Comité consultatif d'hygiène publique de France on donne la préférence au dosage en milieu alcalin.

Pour l'évaluation, M. Lévy exprime la matière organique en milligrammes d'O absorbé par litre. Si on veut évaluer en milligrammes de permanganate décoloré la dose sera exprimée numériquement par un chiffre quatre fois plus grand ; et en acide oxalique, ce chiffre sera huit fois plus grand.

Afin de faciliter les calculs nous nous servons d'une solution de permanganate de potasse dont chaque cc. correspond à 0 gr. 0001 (1 dixième de milligr.) d'oxygène par litre, c'est-à-dire obtenue en dissolvant 0 gr. 395 de permanganate de potasse par litre d'eau distillée bouillie, ou bien en mélangeant 10 cc. de solution décinormale de permanganate (à 3 gr. 16 par litre) à 70 cc. d'eau distillée bouillie.

Cette solution doit être soigneusement titrée ; pour cela : nous prenons 10 cc. de solution N/10 d'acide oxalique (6 gr. 30 par litre), additionnons de 20 cc. d'eau distillée bouillie et de 5 cc. de SO^4H^2 pur, nous versons alors notre solution de permanganate à l'aide d'une burette graduée jusqu'à coloration rose ; il nous a fallu 83 cc., soit 80 cc. utilement employés pour agir sur l'acide oxalique, ces 80 cc. contiennent une dose de permanganate correspondant à 10 cc. de solution N/10, soit 0 gr. 03162 et 1000 cc. contiennent donc :

$$\frac{0,03162 \times 1000}{80} = 0 \text{ gr. } 395$$

Voici maintenant le mode opératoire :

En milieu acide : Nous prenons 100 cc. exactement de l'eau à analyser dans un matras, nous ajoutons 20 cc. de la solution A (titrée de permanganate à 0 gr. 395 par litre), 5 cc. d'acide sulfurique au 1/4, nous portons à l'ébullition qui est maintenue exactement pendant 10 minutes, nous laissons refroidir, puis nous versons 10 cc. d'une solution de sulfate ferro-ammonique renfermant 10 gr. de ce sel cristallisé et 20 cc. de SO^4H^2 par litre ; la décoloration de la liqueur doit être complète, sinon nous ajouterions 10 autres cc. de solution ferro-ammonique ; puis nous versons goutte à goutte, à l'aide de la burette graduée, la solution A, jusqu'à coloration rose persistante, nous notons le nombre de cc. de solution nécessaire soit K.

Nous faisons une deuxième opération absolument identique et simultanément en opérant sur 200 cc. de la même eau, tout en conservant les mêmes chiffres pour les autres réactifs, sauf pour l'acide sulfurique à 1/4 dont nous mettons 10 cc., afin que l'acidité du milieu soit égale à l'acidité du premier, soit K' le nombre de cc. de permanganate nécessaire pour ramener la coloration rose persistante, la différence $K' - K = Q$ représente le nombre de cc. de permanganate absorbé pour la combustion des matières organiques de 100 cc. d'eau à analyser, nombre qui équivaut au même chiffre en dixièmes de milligramme d'O par 100 cc., ou bien au même chiffre en milligrammes d'O par litre, ce qui simplifie, ou bien à un même nombre de fois 0 gr. 00738, si nous voulions exprimer en acide oxalique.

En milieu alcalin. — Nous prenons pour 2 opérations simultanées, d'une part 100 cc. de l'eau à analyser dans un ballon ou matras de 250 cc. environ, d'autre part 200 cc. dans un autre matras de 500 cc. environ, nous ajoutons dans chacun très exactement mesurés : 5 cc. dans le 1^{er} et 10 cc. dans le 2^e de solution au 1/10^e de bicarbonate de soude pur, ou de carbonate neutre de soude, ou bien de soude ou de potasse caustique, 20 cc. de solution A de permanganate, nous faisons bouillir exactement dix minutes, nous refroidissons rapidement et nous ajoutons 5 cc. dans le 1^{er}

et 10 cc. dans le 2^o de SO_4H^2 à 1/4, 10 cc. de solution acide de sulfate ferro-ammonique, la décoloration se produit rapidement; quand la liqueur est devenue transparente, nous ajoutons goutte à goutte la solution titrée A de permanganate jusqu'à coloration rose.

La différence en cc. des volumes de solution A nécessaires dans l'un et l'autre ballon représente la quantité absorbée par la matière organique de 100 cc. d'eau et équivaut à un nombre égal de milligrammes d'O par litre.

Recherche et dosage des matières organiques par le violet cristallisé. — M. Causse a indiqué (1) que le violet cristallisé ou hexaméthyltriamidol-triphénylcarbinol, en solution à 0 gr. 25 dans 250 cc. de solution aqueuse saturée à froid d'acide sulfureux, permet de distinguer les eaux pures des eaux souillées par des eaux d'égouts, des déjections humaines ou animales.

« 1^o Dans une éprouvette bouchant à l'émeri, on mesure 100 cc. d'eau et l'on ajoute 1 cc. 5 de réactif; si l'eau est pure, il se forme à la surface un anneau violet qui, peu à peu, augmente d'intensité et gagne tout le liquide. Avec les eaux très pures, si le réactif est versé avec soin, on voit la couleur renaître sur le trajet que suit la solution sulfureuse. »

« 2^o On remplit d'eau à analyser un flacon à l'émeri de 200 cc. de capacité, on le place dans une enceinte chauffée à 35° — 40° pendant 2 heures et on l'abandonne ensuite au refroidissement un temps égal; on prélève 100 cc. que l'on additionne de 1 cc. 5 de réactif et si l'eau est pure, on observe une coloration violette dont l'intensité est environ dix fois plus forte que dans la 1^{re} opération.

« Tandis qu'avec les eaux souillées de déjections humaines ou animales, ou d'égouts, la coloration n'apparaît plus ni à chaud, ni à froid.

« En outre la coloration est d'autant plus accentuée que l'eau contient moins de matières organiques.

Nous avons essayé ces réactions et avons constaté avec

(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences. p. 71, 2^e sem. 1901.

regret qu'avec toutes les eaux analysées, elle a été négative — c'est-à-dire que la coloration n'a pas reparu.

Analyse spectrale

Rappelons pour mémoire que cette méthode d'analyse est d'une sensibilité qui ne connaît pour ainsi dire pas de limites, qu'elle a permis de reconnaître la présence de certains corps là où les méthodes chimiques, cependant perfectionnées, ne les décelaient pas, de découvrir certains métaux auparavant ignorés, d'étudier la constitution de l'univers.

Nous avons effectué l'observation du spectre d'émission à l'aide du spectroscope ordinaire des laboratoires. Nous avons, au préalable, réglé l'appareil et mis la raie du sodium fournie par la lampe à gaz ordinaire dont la nacelle contenait du NaCl, en coïncidence avec le trait 100 du micromètre. Puis nous avons utilisé la cuiller en platine qui nous sert pour le saccharimètre à pénombre, soigneusement lavée à l'acide chlorhydrique, dans laquelle nous avons placé les sels minéraux provenant de l'évaporation de 10 litres d'eau d'alimentation de Limoges, humectés d'acide chlorhydrique; comme résultat, nous avons obtenu nettement à plusieurs reprises la raie D du sodium, et aucune autre raie même passagèrement.

Conclusion tirée de l'analyse chimique. — Sans oublier qu'une eau répondant à la composition chimique la plus normale, peut contenir les microbes pathogènes les plus dangereux, tels que le bacille d'Eberth par exemple, et que par suite un examen bactériologique est indispensable pour donner une sécurité absolue sur l'inocuité d'une eau potable, nous pouvons cependant tirer de l'analyse chimique, telle que nous venons de la décrire, les conclusions suivantes: toute eau, pour être potable, devra contenir en dissolution des sels divers dans les proportions indiquées, sa composition chimique devra être constante et ne pas varier sensiblement avec les saisons. Toute eau renfermant des nitrites, de l'ammoniaque, du chlore, des

nitrate, au-dessus des doses indiquées, une dose notable de matières organiques, devra être considérée comme suspecte.

CHAPITRE III

Analyse physique

ou détermination de quelques constantes physico-chimiques

Nous avons recherché si la détermination des constantes physico-chimiques, qui tend à se généraliser dans la pratique des essais et analyses techniques, pourrait nous fournir quelques indications sur la valeur des eaux potables.

Nous avons déterminé comme constantes : la densité, la tension superficielle, le point de congélation ou cryoscopie, la tension de vapeur ou tonométrie, l'indice de réfraction, la polarisation. Ces déterminations ont porté, à titre comparatif, sur de l'eau distillée, sur l'eau d'alimentation actuelle de Limoges et sur l'eau impure des sources d'Aigoulène.

Densité

Rappelons que la densité de l'eau distillée pure a été prise pour terme de comparaison, pour unité à laquelle on rapporte la densité de tous les autres corps solides ou liquides, et que la masse d'un centimètre cube d'eau distillée à + 4° C (température où sa densité est maxima), est l'unité de masse G du système C. G. S. ou gramme-masse,

Nous savons aussi que, théoriquement, la densité et le poids spécifique d'un corps sont deux choses très différentes, la densité impliquant une idée de masse, une idée de molécules, si ces molécules pouvaient être comptées, le poids spécifique, impliquant une idée de force, représentée par l'action que la pesanteur exerce sur la totalité des molécules d'un corps, force résultante à laquelle on donne le nom de poids du corps; que la densité est invariable, alors que le poids P, qui est égal au produit de la masse M, par l'accélération due à la force pesanteur g, $P = Mg$, est variable avec g et varie par suite avec l'altitude et la lati-

tude. Mais dans la pratique, la densité, ou mieux *densité relative*, d'un corps étant la masse de l'unité de volume évaluée par rapport à la masse de 1 cmc. d'eau distillée à + 4°, prise comme unité, et le *poids spécifique relatif* étant le poids de l'unité de volume, évalué par rapport au poids de 1 cmc. d'eau distillée à + 4° C, prise comme unité de poids, sont numériquement égaux, c'est-à-dire représentés par un même chiffre, et sont confondus dans le langage courant.

Les nombreuses méthodes de détermination des densités, consistent à prendre le rapport entre le poids P, d'un volume V du corps considéré à 0° C, et le poids P' d'un

égal volume d'eau distillée prise à + 4° C soit $D = \frac{P}{P'}$

Comme il est difficile d'opérer pratiquement sur un corps à 0° C et sur l'eau distillée à + 4° C on opère à la température ambiante t°, pour déterminer le poids P d'un volume quelconque du corps et le poids P' d'un volume égal d'eau distillée et on multiplie le rapport $\frac{P}{P'}$ par la densité d de

l'eau distillée à la température t°; la valeur de d est donnée par des tables dressées à cet effet de - 9 à + 100° C. Il est facile de démontrer que le résultat est le même. En effet si d est la densité de l'eau distillée à t° C, nous aurons

$d = \frac{P'}{V} (1)$ (en désignant par P' le poids du volume V

d'eau à t°) et d'autre part pour la densité du corps en expérience à t° sous un volume V, $D = \frac{P}{V} (2)$, si nous remplaçons dans (2), V par sa valeur tirée de (1) nous aurons

$$D = \frac{P}{\frac{P'}{d}} = \frac{P}{P'} d.$$

Parmi les diverses méthodes employées : balance hydrostatique, balance aréothermique de Mohr, éprouvette graduée, vases communicants; flacons à densités, picnomètres, nous avons choisi : la méthode du flacon à densités,