

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,

la balance aréothermique de Mohr, les picnomètres de Sprengel.

Toutes ces méthodes nous ont donné à des températures différentes qui ont varié de 8 à 15°, des chiffres très concordants dont la moyenne finale a été 1 pour la densité de l'eau d'alimentation de Limoges rapportée à + 4°, les poids ont en effet toujours été égaux en employant de l'eau distillée pure et l'eau de Limoges, dans les divers flacons à densité, picnomètres cités, et balance de Mohr.

Pour la densité de l'eau des sources d'Aigoulène, nous avons obtenu comme moyenne finale $D = 1,000126946$.

Tension superficielle

Nous savons que la *tension superficielle* des liquides, qui peut être comparée à une membrane élastique tendue uniformément et enserrant le liquide, est représentée par la force de réunion du liquide pour lui-même s'exerçant sur une longueur de 1 millimètre; force qui s'exerce normalement à toute coupure faite dans cette *membrane hypothétique* pour empêcher les deux lèvres de cette coupure de s'écarter.

Nous ne nous occuperons pas ici des relations existantes entre la valeur de la *tension superficielle* des liquides et leur *constitution chimique, densité, poids atomique, etc...*, rappelons seulement que toutes les fois que la surface libre d'un liquide n'est pas plane et horizontale, sa *tension superficielle* donne naissance à une force composante qui est *normale* à l'élément de surface considéré et dirigée vers l'intérieur ou vers l'extérieur du liquide selon que la concavité de la surface est tournée vers l'intérieur ou vers l'extérieur du liquide, et que l'*intensité* de cette force N est

$$N = f \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$$

dans laquelle f représente la *tension superficielle* du liquide, R et R' les rayons principaux de courbure de la surface.

Que, d'autre part, la hauteur h d'ascension d'un liquide

dans un tube capillaire dont il mouille parfaitement les parois est égale à : $h = \frac{2f}{d} \times \frac{1}{r}$, en désignant par f la *tension superficielle* du liquide, par d sa densité et par r le rayon du tube capillaire. Cette formule nous indique qu'il est facile d'évaluer f en mesurant à l'aide du *cathétomètre* la hauteur d'ascension h d'un liquide de densité connue, dans un tube capillaire de rayon connu ou mesuré au sphéromètre ou au palmer.

Nous avons donné la préférence à la formule suivante : $P = 2 N r f$, qui a été établie à l'aide du *compte-gouttes*. Si nous considérons, en effet, un tube de verre terminé par un tube capillaire et un liquide mouillant le verre s'écoulant par gouttes : au moment où une goutte va se détacher de l'orifice du tube capillaire, on voit un étranglement se produire dans la goutte près de l'extrémité du tube, puis la goutte se détache et tombe.

À ce moment son poids P fait équilibre ou mieux dépasse d'une quantité infiniment petite la force d'adhésion qui maintient la goutte adhérente au reste du liquide et qui est $2 \pi r f$, en désignant par f la *tension superficielle* du liquide, et par r le rayon de la circonférence *extérieure* de l'orifice. Cette formule générale donnerait, avec des liquides de densités et de tensions superficielles différentes, $P' = 2 \pi r f'$; $P'' = 2 \pi r f''$, etc..., de telle sorte que l'on a pu établir la relation :

$$\frac{P}{P'} = \frac{2 \pi r f}{2 \pi r f'} = \frac{f}{f'}$$

c'est-à-dire : avec un même *compte-gouttes*, les poids des gouttes fournies par deux liquides différents sont proportionnels à leurs tensions superficielles.

Nous avons aussi utilisé la même formule de la façon suivante : nous prenons 5 cc. de l'eau, ou d'un liquide quelconque du reste, en expérience dans le *compte-gouttes* de Duclaux d'une capacité de 5 cc. au trait de jauge, et nous comptons le nombre de gouttes fournies, soit N. Nous déterminons la densité du liquide en expérience par la méthode du flacon ou par la *balance aréothermique de Mohr*,

soit d . Si p est le poids d'une goutte, N gouttes pèseront $P = Np$. Nous avons aussi $P = 5 \text{ cc.} \times d$ et $p = 2\pi r f$, de sorte qu'en remplaçant P et p par leurs valeurs en fonctions de f et de d , il vient :

$$5 \times d = 2\pi r f N$$

d'où :

$$f = \frac{5d}{2\pi r N}$$

Or, il a été établi qu'avec l'eau distillée, $N = 100$, $d = 1$ et f' (tension superficielle) = 7 milligr. 5, de sorte que le rapport de la tension superficielle f cherchée à la tension f' de l'eau distillée sera :

$$\frac{f}{f'} = \frac{5d}{2\pi r N} \times \frac{2\pi r \times 100}{5 \times 1}$$

$$= \frac{5d \times 2\pi r \times 100}{5 \times 2\pi r N} = \frac{100d}{N} \text{ d'où } f = 7 \text{ mgr. } 5 \times \frac{100d}{N}$$

Or, nous avons vu que nos expériences nous ont donné pour la densité de l'eau de Limoges $d = 1$ et pour l'eau de la source d'Aigoulène $d = 1,000126946$, soit sans erreur sensible $d = 1$.

Expérimentalement, nous avons pris le compte-gouttes de Duclaux, que nous avons fixé dans un bouchon de caoutchouc percé qui était lui-même pris dans la pince d'un support de burette, cela afin d'éviter les mouvements de la main qui peuvent fausser les résultats en faisant tomber les gouttes avant l'égalité du poids et de la force d'adhésion. Nous avons opéré toujours à la température de $+15^\circ \text{C.}$ que nous obtenions facilement en exposant l'eau dans notre laboratoire quelques heures avant les expériences, température vérifiée chaque fois du reste. Nous donnons ci-dessous : 1° Le nombre de gouttes obtenues avec les 5 cc. du compte-gouttes; 2° le poids de ce volume de 5 cc. que nous obtenons en recevant les gouttes dans une capsule de platine tarée; 3° le poids correspondant à 100 gouttes évalué mathématiquement pour chaque expérience.

EAU DISTILLÉE

N° D'ORDRE des Expériences	NOMBRE de gouttes N	POIDS DU nombre N de gouttes des 5 cc.	POIDS de cent gouttes
1	101	4 gr. 975	4 gr. 925
2	101	4 gr. 96	4 gr. 91
3	100	4 gr. 94	4 gr. 94
4	99	4 gr. 96	5 gr. 01
5	101	4 gr. 98	4 gr. 93
Totaux.....	502	24 gr. 815	24 gr. 735
Moyennes...	100 g. 4	4 gr. 963	4 gr. 947

EAU D'ALIMENTATION DE LIMOGES

1	99	4 gr. 935	4 gr. 984
2	101	4 gr. 96	4 gr. 91
3	100	4 gr. 92	4 gr. 92
4	101	4 gr. 95	4 gr. 90
5	100	4 gr. 92	4 gr. 92
Totaux.....	501	24 gr. 685	24 gr. 634
Moyennes...	100 g. 2	4 gr. 937	4 gr. 927

EAU DE LA SOURCE D'AIGOULÈNE

1	97	4 gr. 8564	5 gr. 12
2	100	4 gr. 94	4 gr. 94
3	95	4 gr. 8925	5 gr. 15
4	98	4 gr. 8672	5 gr. 07
5	100	4 gr. 91	4 gr. 91
Totaux.....	488	24 gr. 4661	25 gr. 19
Moyennes...	97,6	4 gr. 8932	5 gr. 038

En appliquant les deux formules $\frac{P}{P'} = \frac{f}{f'}$ et $f = 7 \text{ mgr. } 5$ $\times \frac{100d}{N}$ aux moyennes obtenues, nous aurons :

Pour la 1^{re} formule $\frac{P}{P'} = \frac{f}{f'}$ d'où f (tension superficielle du

liquide en expérience) = $f' \times \frac{P}{P'}$ f' représentant la *tension superficielle* de l'eau distillée, P le poids de cent gouttes du liquide en expérience P' le poids de cent gouttes d'eau distillée :

Pour l'eau de Limoges, sa tension superficielle $f = 7 \text{ mgr. } 5 \times \frac{4.927}{4.947} = 7 \text{ mgr. } 368.$

Pour l'eau de la source d'Aigoulène, sa tension superficielle $f = 7 \text{ mgr. } 5 \times \frac{5.038}{4.947} = 7 \text{ mgr. } 637925.$

Pour la 2^e formule $f = 7 \text{ mgr. } 5 \times \frac{100 d}{N}$ nous aurons :

Pour l'eau de Limoges, sa tension superficielle $f = 7,5 \times \frac{100,4}{100,2} = 7 \text{ mgr. } 51947.$

Pour l'eau de la source d'Aigoulène, sa tension superficielle $f = 7,5 \times \frac{100,4}{97,6} = 7 \text{ mgr. } 7151$

Si, négligeant nos déterminations pour l'eau distillée, nous acceptons $N = 100$ pour le compte-gouttes de Duclaux, et pour l'eau distillée à $+ 15^\circ$ de température, nous aurions :

Pour l'eau de Limoges : $f = 7,5 \times \frac{100}{100,2} = 7 \text{ mgr. } 485.$

Pour l'eau d'Aigoulène : $f = 7,5 \times \frac{100}{97,6} = 7 \text{ mgr. } 6844$

Nous ne pensons pas que l'on puisse tirer de la détermination de la *tension superficielle* des eaux potables, une indication précise sur leur valeur alimentaire ou biologique.

Cryoscopie

M. Raoult définit la cryoscopie : « l'étude des corps dissous fondée sur l'observation du point de congélation de leurs dissolutions » (1).

(1) Raoult, sur les progrès de la cryoscopie ou étude du point de congélation des dissolutions. Grenoble 1889.

A la suite de nombreuses expériences, Raoult a pu établir les lois suivantes :

1^o *Toute substance solide, liquide ou gazeuse, en se dissolvant dans un corps défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification, et cela d'autant plus que la solution est plus concentrée.* (1)

2^o « *L'abaissement du point de congélation d'une solution d'une ou plusieurs substances est proportionnel au nombre de molécules dissoutes; et indépendant du poids ou de la nature des molécules.* »

Nous nous sommes demandés si nous trouverions dans la détermination du point de congélation de l'eau d'alimentation de Limoges comparée à l'eau distillée et à l'eau impure de la source d'Aigoulène, une indication quelconque, nous avons pratiqué à deux reprises la détermination sur 3 échantillons :

- 1^o d'eau distillée ;
- 2^o d'eau de Limoges ;
- 3^o d'eau d'Aigoulène ;

Nous avons toujours obtenu comme point de congélation 0° très exactement ; le thermomètre centigrade, dont nous nous servions était gradué de $- 6, 3$ à $+ 3, 8$ divisé en $1/50^\circ$ de degré.

Nos expériences ont été faites avec le cryoscope de MM. Claude et Balthazard (fig. 11) et le mode opératoire suivant :

Remplir d'éther aux $3/4$ environ de sa hauteur le vase V, par la tubulure O, que l'on pourra fermer à l'aide d'un bouchon de caoutchouc.

L'air sec est aspiré au moyen d'une trompe à eau par le tube C, provenant du flacon F, qui contient de l'acide sulfurique concentré, et se dégage par le tube en spirale au fond du vase V.

On verse un peu d'alcool dans le tube A de l'appareil qui sert de conducteur entre la conserve réfrigérante et le liquide à congeler, mais le niveau de l'alcool doit être au-dessous du niveau de l'eau dont on verse 10 cc. environ dans

(1) Raoult. Comptes rendus de l'Académie des sciences, 27 nov, 1882.

le récipient B que l'on introduit ensuite dans A. Le thermomètre, suspendu par le crochet du support, et l'agitateur en spirale qui l'entoure, sont entièrement immergés dans la solution.

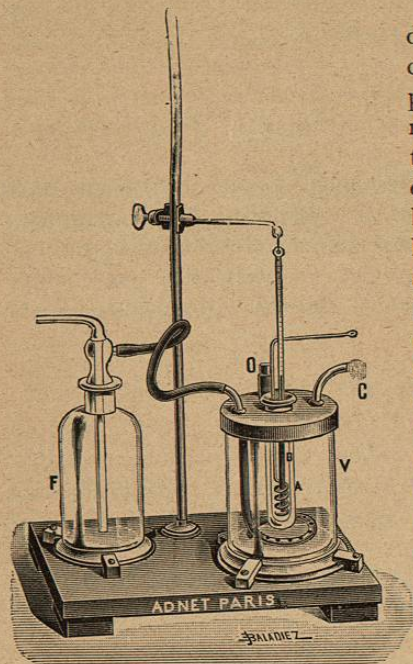


Fig. 11. — Cryoscope de MM. Claude et Balthazard. Nous pensons que la cryoscopie ne peut fournir aucun renseignement sur la valeur hygiénique d'une eau potable.

Tonométrie

La tonométrie, étroitement liée à la cryoscopie, et qui consiste à étudier les tensions de vapeurs, soit des liquides purs, soit des dissolutions, permet, concurremment à la cryoscopie, la détermination des poids moléculaires des corps, et aussi le dosage de la quantité du corps dissout par l'élévation du point d'ébullition de la dissolution.

On fait alors un appel d'air comme il est dit ci-dessus, en ayant soin, pendant le refroidissement, surtout depuis la température de 0°, d'agiter pour maintenir l'eau à une température homogène. En général après dix minutes le thermomètre descend de 1 à 2° 5 au-dessous de zéro, puis il remonte rapidement pour s'arrêter à zéro, où il reste fixé et où nous avons pu le maintenir pendant 5 minutes d'une façon invariable. L'eau est alors en partie congelée, et l'agitateur est immobilisé.

Nous pensons que la cryoscopie ne peut fournir

Nous savons que la température d'ébullition est une constante physique qui obéit aux lois suivantes :

1° Sous une pression donnée, un même liquide entre en ébullition à une même température qui est celle à laquelle la tension maxima de sa vapeur est égale à la pression qu'il supporte.

2° Sous une pression constante, la température du liquide ne varie pas pendant toute la durée de l'ébullition.

Nous avons donc dans la détermination de la température d'ébullition de l'eau, un moyen pratique de déterminer la valeur de sa tension de vapeur, et en même temps précis si nous nous entourons des précautions requises pour une détermination exacte, et nous savons d'autre part que la tension de vapeur des liquides volatils varie selon la proportion de corps solides qu'ils tiennent en dissolution. Nous avons employé l'ébullioscope Raoult, qui se compose d'une éprouvette ébullioscopique en verre dans laquelle nous introduirons successivement de l'eau distillée pure, de l'eau d'alimentation de Limoges et de l'eau de la source d'Aigoulène; au fond de cette éprouvette nous plaçons quelques perles de verre pour régulariser l'ébullition, puis dans les trois trous du bouchon qui ferme l'éprouvette, nous plaçons : 1° un tube de verre contenant du mercure dans lequel nous plongeons le réservoir du thermomètre, 2° un réfrigérant à reflux et nous fermons le 3° trou par un tube de verre que nous obturons par du coton hydrophile. Nous mettons alors l'éprouvette ébullioscopique dans la cavité cylindrique de l'étuve annulaire dans laquelle nous plaçons de l'eau distillée ou de l'eau de Limoges ou d'Aigoulène, la même que celle qui est en expérience dans l'éprouvette ébullioscopique, cela de façon à protéger contre le refroidissement l'éprouvette centrale, lorsque nous allons porter l'eau en expérience à l'ébullition.

Puis nous portons à l'ébullition et notons la température indiquée par le thermomètre lorsque celui-ci est stationnaire.

Nous avons obtenu pour les points d'ébullition :

Eau distillée, 99°9;

Eau de Limoges, 99°9;
Eau d'Aigoulène, 99°95.

Les expériences faites successivement et en moins d'une heure avec de l'eau distillée, de l'eau de Limoges et de l'eau des sources d'Aigoulène, nous dispensent de tenir compte de la pression atmosphérique qui, comme nous nous en sommes assurés à l'aide du baromètre de Fortin, n'a pas varié pendant nos expériences et est restée stationnaire à 757 millimètres.

Indice de réfraction

Nous savons que l'indice de réfraction d'une substance est une de ses constantes physiques, que sa détermination peut aider à déceler des falsifications de cette substance, et a reçu, à ce titre, une application courante dans les analyses des corps gras, huiles, beurre, etc.

Nous avons déterminé à l'aide du refractomètre d'Abbe l'indice de réfraction de l'eau distillée, de l'eau de Limoges et de l'eau d'Aigoulène et nous avons trouvé.

Pour l'eau distillée 1.334 à + 11 C. de température.

Pour l'eau de Limoges 1.334 —

Pour l'eau d'Aigoulène 1.334 —

L'indice de réfraction ne semble donc pas indiquer le degré de pureté d'une eau potable et reste invariable avec les diverses eaux potables plus ou moins pures.

Polarisation

Nous avons recherché si les impuretés de l'eau d'Aigoulène ou de Limoges seraient douées de *pouvoir rotatoire* et nous avons constaté à l'aide du saccharimètre à pénombre que ces eaux étaient inactives sur la lumière polarisée.

Conclusions tirées de l'analyse physique. — Il résulte de nos expériences que les constantes physiques, densité, tension superficielle, températures de congélation et d'ébullition, indice de réfraction, polarisation, restent constantes avec les différentes eaux potables et ne peuvent pas servir d'indication de leur degré de pureté.

CHAPITRE IV

Analyse bactériologique

L'analyse bactériologique des eaux de Limoges a été faite rarement; nous avons trouvé dans les archives du service des eaux, à la mairie, un seul rapport du Val-de-Grâce du 25 octobre 1892 qui conclut : Eau de très bonne qualité et accuse par cc. 50 colonies.

En outre, dans les comptes rendus du Conseil d'hygiène de la Haute-Vienne (15 janvier 1891), le rapport du docteur Davy, de Paris, qui accuse 22.900 organismes par cc. liquéfiant la gélatine en dégageant une odeur putride et conclut : Eau dangereuse par la forte proportion de ses matières organiques et de ses bacilles.

Le travail le plus important fait sur les eaux de Limoges est celui que notre honorable collègue, le docteur David, chargé de l'enseignement de la bactériologie à l'école de médecine et de pharmacie de Limoges a effectué en 1901-1902; ce travail nous imposait le devoir de ne pas refaire l'analyse bactériologique, mais le docteur David non seulement nous a encouragé à effectuer encore l'analyse quantitative, mais nous a facilité la tâche en mettant son laboratoire à notre disposition, ce dont nous le remercions cordialement.

Le Dr David dit dans son travail (1) : « Lesensemencements d'hiver ont donné en cinq séries une moyenne de 4 col. 7 par plaque, soit 47 au cc.

« Lesensemencements d'été pratiqués en 4 séries ont décélé 9 col. 8, c'est-à-dire 98 par cc.

» Lesensemencements d'automne (novembre) ont donné une moyenne intermédiaire en trois séries d'ensemencements.

» La moyenne des deux extrêmes réalise donc le chiffre de 73 colonies par cc.

» Nos chiffres sont d'autant plus exacts, qu'employant des boîtes de Roux, la liquéfaction de certaines colonies

(1) Bactériologie des eaux potables de Limoges par le Dr David. — Librairie Ducourtieux et Gout à Limoges.