

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 48 (1912)
Heft: 175

Artikel: L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique
Kapitel

Autor: Dutoit, Paul / Duboux, Marcel
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-269349>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

L'ANALYSE DES VINS

PAR

VOLUMÉTRIE PHYSICO-CHIMIQUE

PAR

MM. Paul DUTOIT et Marcel DUBOUX



PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

La volumétrie physico-chimique.

Généralités.

Sous le nom de *volumétrie physico-chimique*, il faut comprendre tous les procédés d'analyse volumétrique quantitative chez lesquels la fin de la réaction n'est pas indiquée par un virage coloré, mais par la variation brusque d'une propriété physique du liquide en examen.

Cette nouvelle méthode d'analyse chimique exige donc la détermination d'une propriété physique caractéristique (conductibilité électrique, potentiel, viscosité, etc.) effectuée à plusieurs reprises après l'addition de quantités mesurées du réactif. On détermine, en d'autres termes, la variation de la propriété physique en fonction du réactif ajouté à la solution soumise à l'analyse. Chaque détermination pourra être notée graphiquement, en choisissant les deux variables (propriété physique et volume de réactif)

comme coordonnées. Les points représentatifs se placent sur une courbe dont l'interprétation doit donner le résultat analytique cherché. Pour abrégé, nous donnerons à ces courbes le nom de *courbes de neutralisation, de saturation, de précipitation, d'oxydation, de réduction, etc.*, suivant la nature de la réaction dont elles représentent un des aspects.

On voit d'emblée que lorsque la courbe est continue elle ne fournit aucun renseignement analytique précis, mais qu'il n'en est plus de même lorsqu'elle présente un ou plusieurs points singuliers. Le volume de réactif qu'il aura fallu ajouter à la solution pour que la propriété physique qui sert d'indicateur change brusquement de valeur, correspondra au volume nécessaire pour qu'une réaction chimique intégrale se soit produite entre la solution à analyser et le réactif. Si l'on connaît la nature exacte de la réaction dont on a ainsi déterminé le point final, le problème est résolu ; mais cela ne va pas toujours sans difficulté.

Tant qu'il s'agit de réactions simples, comme la précipitation d'un sel insoluble, la neutralisation d'acides en l'absence d'autres substances, etc., l'interprétation de la courbe est immédiate. Lorsqu'au contraire plusieurs réactions simultanées ou successives sont provoquées par le même réactif, et c'est un cas extrêmement fréquent, il faudra établir à la fin de quelle réaction correspond le point singulier de la courbe. On n'y parvient souvent qu'après des recherches très longues.

Toute propriété physique, facile à déterminer avec précision, peut servir, en principe, d'indicateur volumétrique, et de fait on en a déjà utilisé beaucoup. La viscosité, les points de fusion, l'indice de réfraction, la densité, la tension superficielle ont rendu des services dans cet ordre d'idées et ont permis de déceler des combinaisons dont la formation n'était pas mise en évidence par les méthodes analytiques

usuelles. Mais ces procédés d'investigation physico-chimiques, précieux pour le théoricien, ne sont pas utiles à l'analyste. La volumétrie physico-chimique ne peut entrer dans la pratique courante des laboratoires qu'en offrant certains avantages de simplicité, de sensibilité et de précision, qui seuls lui permettent de supplanter celles des méthodes gravimétriques et volumétriques avec lesquelles elle fait double emploi. Ces avantages existent lorsqu'on choisit les conductibilités électriques ou le potentiel comme indicateur de fin de réaction.

Des recherches entreprises depuis cinq ans au laboratoire de chimie physique de Lausanne, par l'un de nous et ses collaborateurs, ont établi que l'un et l'autre de ses indicateurs « physiques » se prêtent à des applications multiples.

Le potentiel comme indicateur de fin de réaction.

Le potentiel électrique d'une lame métallique plongeant dans une solution peut être déterminé avec précision par une opération presque instantanée; il varie dans beaucoup de cas par addition d'un réactif approprié au liquide en examen et passe par une valeur caractéristique à la fin de la réaction. L'expérience a montré que les dosages et séparations d'un grand nombre de métaux (argent, cuivre, zinc, cadmium, etc.) sont plus rapides par volumétrie physico-chimique, avec le potentiel comme indicateur, que par les méthodes gravimétriques ou électroanalytiques usuelles; ils sont aussi possibles quand les métaux soumis à l'analyse n'existent qu'à l'état de traces. La même méthode permet la séparation des traces d'iodures d'avec les chlorures ou bromures en excès.

Mais c'est surtout en oxydimétrie que les résultats sont intéressants¹. Plusieurs réactifs qui ne peuvent être utilisés

¹ Dutoit et Otero. C. R. Soc. Vaud. Chimie, 1912.

directement en volumétrie ordinaire, faute d'indicateur coloré, trouvent un emploi et complètent les renseignements que fournit le permanganate de potassium. Dans les procédés basés sur la décoloration de cet agent on n'obtient jamais qu'un seul résultat analytique, soit la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder tous les corps oxydables qui se trouvent dans la solution à analyser. Avec la méthode du potentiel on peut remplacer le permanganate par n'importe quels réactifs (hypochlorites, chlore, persulfates, percarbonates, eau oxygénée, etc.) de pouvoir oxydant très différent. Une seule opération conduit quelquefois à plusieurs résultats analytiques, c'est-à-dire que la courbe d'oxydation indique plusieurs points d'inflexion. Ce cas se présente chaque fois que les substances soumises à l'oxydation ont un pouvoir réducteur très différent (mélange d'un sel ferreux et d'acide oxalique, par exemple).

Si intéressante que soit cette méthode, nous n'avons pas trouvé jusqu'ici qu'elle soit susceptible d'un emploi généralisé à l'analyse des vins. Elle se prête au dosage quantitatif des chlorures, mais on arrive plus simplement au même résultat par un autre procédé. Elle permet de doser le cuivre dans les vins qui en contiennent, mais c'est un dosage si peu fréquent qu'il n'offre guère d'intérêt.

Les applications les plus probables se rencontreront dans les séparations, par oxydimétrie, de certains constituants du vin. Les sucres réducteurs, les tanins, les matières colorantes, les acides tartrique et malique, etc., sont oxydables par le permanganate, tandis que d'autres oxydants moins énergiques ne les détruisent pas tous. Des essais ont été entrepris dans cette direction et il n'est pas impossible qu'ils aboutissent à des procédés rigoureux de dosages de certains éléments du vin. Comme ce n'est pas encore le cas, nous n'insistons pas sur la méthode du potentiel électrique, qu'il convenait cependant de mentionner à cause du rôle qu'elle est peut-être appelée à jouer dans l'analyse des vins.

La conductibilité électrique comme indicateur de fin de réaction.

La détermination de la conductibilité électrique d'une solution est presque aussi rapide que la détermination du potentiel, lorsqu'on ne se propose pas d'obtenir des valeurs absolues d'une très grande précision. L'opération qui consiste à prendre la conductibilité d'un liquide après chaque addition de réactif, puis à construire la courbe de réaction, n'est pas beaucoup plus longue que les dosages volumétriques ordinaires avec indicateurs colorés; elle n'offre pas non plus de difficulté spéciale de nature à limiter son emploi.

Les cas où cette méthode conduit à des dosages rigoureux sont nombreux et se multiplient chaque jour. Citons les principaux dosages qui ont été bien étudiés jusqu'ici :

- a) Titration des acides et des bases même excessivement faibles, comme l'acide borique, le phénol, la pyridine;
- b) Dosage des halogénures à l'état de sels d'argent, de thallium, en solution aqueuse, ou de sels de plomb, en milieu alcoolique¹;
- c) Dosage des sulfates à l'état de $Ba SO_4$ dans l'eau, ou de sels de baryum, de strontium, de plomb, etc., en milieu alcoolique²;
- d) Dosage des phosphates à l'état de $UO_2 H PO_4$ dans l'eau, ou de phosphates de métaux lourds;
- e) Dosage des chromates (plomb, argent, baryum), des oxalates (calcium), des carbonates (baryum), des sulfures (argent)²;
- f) Dosage de calcium, baryum, strontium, magnésium, argent, plomb, à l'état d'oxalates, de sulfates, de fluosilicates, de chromates, etc.³;

¹ Mojoïu, Thèse, Lausanne, 1909.

² Dutoit et Guérini, C. R. Soc. Vaud. Chimie, 1911.

³ Dutoit et Mojoïu, *J. Ch. phys.* t. VIII, 27, 1910.

g) Dosage de cuivre, zinc, cadmium, bismuth, etc., à l'état de sulfures¹.

La méthode des conductibilités ne se prête pas seulement au dosage d'un élément isolé, mais permet aussi d'effectuer des séparations, soit qu'une même courbe présente plusieurs points singuliers dont chacun a une signification précise, soit que l'on dose successivement chaque élément dans des opérations distinctes.

Les séparations actuellement bien étudiées sont celles de :

a) acides forts — acides faibles, bases fortes — bases faibles ;

b) chlorures — bromures — iodures ;

c) calcium — strontium — baryum ;

d) calcium — magnésium ;

e) cuivre — argent, zinc — argent, plomb — argent — cuivre, etc.

Mais à côté de ces séparations qui ont fait l'objet d'une étude complète, il en existe quantité d'autres que l'expérience montre être possibles, bien qu'elles n'aient pas encore été examinées d'aussi près.

Des recherches ont enfin été entreprises pour fixer le degré d'exactitude dont ces dosages sont susceptibles. Il résulte d'un travail encore inédit² que le point d'inflexion de certaines courbes peut être apprécié à $1/4000$ près, c'est-à-dire que le poids de réactif, se combinant avec un poids donné du corps en analyse, peut être déterminé avec cette précision, soit à peu près celle avec laquelle les meilleurs rapports atomiques sont fixés par gravimétrie. Une pareille exactitude n'a encore été réalisée que dans le dosage de $BaSO_4$, $SrSO_4$, CaC_2O_4 , $AgBr$ et $PbCrO_4$.

Aux différents points de vue de la variété des dosages, de leur rapidité et de leur précision, la méthode des con-

¹ Dutoit et Reyewska, C. R. Soc. Vaud. Chimie, 1911.

² Dutoit et Guérini, » » » » »

ductibilités présente donc de nombreux avantages, auxquels il faut adjoindre encore celui de la sensibilité. Plusieurs titrations sont possibles en solution très diluée, alors que l'analyse porte sur quelques milligrammes de substance.

Application à l'analyse des vins.

Les premières applications pratiques de la méthode des conductibilités ont concerné l'analyse des vins. En 1908, nous avons montré la possibilité de doser simultanément par une seule titration avec la baryte: les sulfates, l'acidité et les matières tannantes dans les vins¹. Les deux premiers dosages sont de ceux que l'on fait toujours, tandis que le troisième était nouveau. Une étude plus serrée du dosage des matières tannantes nous a conduits à modifier l'interprétation que nous avons donnée au début, tout en conservant le mode opératoire et en exprimant les résultats de l'analyse par les mêmes chiffres. D'autres publications ont été consacrées aux courbes de neutralisation des distillats acide et basique². Après avoir déterminé ensuite la concentration des ions H — c'est-à-dire l'acidité réelle — de quelques vins par la catalyse avec l'éther diazoacétique³ nous avons donné une formule empirique permettant de calculer les cendres ou matières minérales fixes, à partir de la conductibilité électrique du vin⁴. Deux petites notes ont également été consacrées par l'un de nous au dosage de la chaux⁵ dans le vin et au mode opératoire⁶.

Enfin, dans un autre mémoire⁷, nous avons comparé les

¹ Dutoit et Duboux, *C.R.* 147, 134; *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1908, 690.

² » » » 351; » » » » 703.

³ Dutoit et Duboux, *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1910, 133.

⁴ Dutoit et Duboux, *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1909, 402; *Ann. et Revue de Chim. anal.*, 1910, 333.

⁵ Duboux, *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1910, 592.

⁶ » *Ann. et Revue de Chim. anal.*, 1910.

⁷ Dutoit et Duboux, *Bull. soc. vaud. sc. nat.*, 1909, XLV, 417.

résultats fournis par les méthodes officielles et la méthode des conductibilités en ce qui concerne le dosage des sulfates, des cendres et de l'acidité, en insistant sur les renseignements qualitatifs que fournit la courbe de neutralisation des vins par la baryte. Ces indications qualitatives sont certaines, mais elles ont l'inconvénient de ne pouvoir s'exprimer en chiffres, et l'on ne peut leur accorder la même confiance qu'aux dosages quantitatifs.

Dans ces dernières années, nous avons mis au point le dosage des chlorures, des phosphates et de l'acide tartrique par des courbes de précipitation, et le dosage de l'acidité faible organique et de l'alcalinité totale (inorganique et organique) par des courbes de saturation¹. Les titrations des acides malique et succinique, de la magnésie et de la potasse, par des courbes de précipitation, sont à l'étude et les résultats — sans être encore définitifs — deviendront probablement aussi précis que ceux des autres dosages.

CHAPITRE II

Mode opératoire.

Généralités.

Une analyse par volumétrie physico-chimique, dans laquelle on utilise les conductibilités électriques comme indicateur de fin de réaction, comporte les opérations suivantes : 1° détermination de la conductibilité du liquide en examen; 2° additions de volumes exactement mesurés du réactif et déterminations de la conductibilité après chaque addition; 3° construction de la courbe de réaction.

Les erreurs entachant le résultat final proviennent donc : a) de la détermination de la conductibilité, b) de la mesure des volumes de réactif, c) de la construction ou l'inter-

¹ Duboux, *Trav. de Chim. alim. et d'Hyg.*, 1911, 333.

prétation de la courbe. Laissons provisoirement de côté cette dernière cause d'erreurs qui demande à être examinée dans chaque cas particulier — et sera traitée dans le chapitre suivant — pour nous attacher aux erreurs purement expérimentales.

On remarquera d'abord que la détermination de la conductibilité, comme la mesure d'un volume de liquide, sont des opérations qu'il est loisible d'exécuter avec une extrême précision. On trouve dans le commerce des « ponts » rendant sensibles des variations de conductibilité de $\frac{1}{10000}$. Comme notre méthode n'exige pas la connaissance de la valeur absolue de la conductibilité, mais se base sur les variations de conductibilité produites par l'addition de réactif au liquide en examen, on pourra dire que la précision est de $\frac{1}{10000}$ si l'on peut encore noter un déplacement de l'index sur le pont, lorsque la conductibilité augmente ou diminue d'un dix-millième de sa valeur.

La température influençant les conductibilités des solutions aqueuses en ce sens qu'une élévation de 1° provoque une augmentation de la conductibilité de 1,5 à 3 % (en moyenne 2,5 %), il faudra que la température soit constante aux $\frac{1}{4}$ millièmes de degré pendant la durée de la titration pour que toutes les valeurs de la conductibilité soient exactes à $\frac{1}{10000}$.

La mesure d'un volume de réactif au moyen d'une burette graduée ne conduit jamais à des valeurs très exactes, mais en opérant par pesées sur une quantité suffisante de réactif, on peut facilement augmenter la précision et rendre l'erreur sur chaque mesure de volume inférieure à $\frac{1}{10000}$.

C'est dire qu'en principe les erreurs expérimentales entachant les analyses par conductibilité peuvent être rendues excessivement faibles. L'un de nous a établi qu'en opérant dans les conditions les plus favorables (température constante à $0^\circ,005$, pont de 5 mètres, réactif pesé), on arrive

sans grande difficulté à des résultats analytiques exacts à $1/5000$ qui seront peut-être meilleurs par la suite. Il va sans dire que la méthode perd alors son caractère de simplicité, qu'elle nécessite des manipulations délicates et longues. Ces essais ont du reste été entrepris dans le but de fixer quelques poids atomiques par volumétrie physico-chimique, expériences pour lesquelles on ne recherche pas la rapidité des opérations.

Si nous avons commencé ce chapitre par une description succincte des dispositifs convenant à des analyses de précision, c'est pour pouvoir insister sur ce point que le mode opératoire des titrations par la méthode des conductibilités est déterminé par le degré d'exactitude que l'on se propose d'obtenir, et qu'il sera d'autant plus simple que l'on se contentera d'une approximation moins grande.

Dans l'analyse des vins, il n'est pas nécessaire que les différents dosages soient très précis. Aussi bien, les méthodes officielles en usage dans les principaux pays ne visent-elles pas à l'obtention de valeurs rigoureuses. Sauf dans le cas du dosage de l'alcool, exact à $1/200$ environ, la précision des dosages n'atteint pas $1/100$ (acidité fixe, volatile et totale, acide lactique, extrait sec, sucres réducteurs, cendres, différents dosages minéraux, etc.). Dans quelques cas même (glycérine, acides tartrique, malique et succinique) les erreurs de méthode faussent les résultats de 5 à 10 % et plus encore peut-être.

Les analyses de vins étant parmi les plus fréquentes que le chimiste ait à faire, il y a par contre un intérêt de premier ordre que les dosages soient rapides et puissent s'effectuer sur une petite quantité de vin. Le mode opératoire que nous décrivons sous le titre de « méthode courante » est celui qui convient le mieux aux dosages des divers éléments du vin. Les erreurs d'expérience peuvent atteindre 2 à 3 % mais la durée d'une titration dépasse rarement 10 à 15 minutes, et chaque analyse porte sur 20-50 cm³ de vin.

La comparaison entre les méthodes chimiques ordinaires et cette méthode des conductibilités simplifiée — lorsqu'il s'agit de dosages qui peuvent être effectués par les deux procédés — reste encore à l'avantage de la méthode physico-chimique, aux divers points de vue de la précision, de la rapidité et du volume de liquide soumis à l'analyse.

Il pourra cependant se présenter des cas — même dans l'analyse des vins — où l'on cherchera une précision plus grande : lorsqu'il s'agit d'identifier deux vins, par exemple. C'est pour cela que nous décrivons un mode expérimental avec lequel les erreurs d'expérience sont de 0,1 à 0,2 %. La titration porte alors sur un volume de liquide considérable (300 à 400 cm³) et est un peu plus longue. Ce dispositif convient aux dosages soignés des éléments minéraux : on peut s'en passer pour toutes les analyses de vins usuelles.

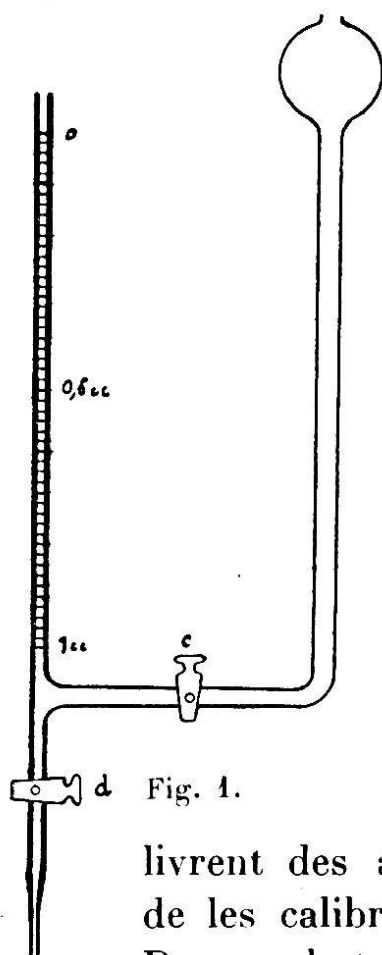
Méthode courante.

On disposera d'un appareil pour la détermination des conductibilités électrolytiques, d'une cuve à résistance ou cellule destinée à recevoir le liquide à analyser, de burettes graduées.

Burettes. La théorie et l'expérience montrant que les courbes de réaction sont d'autant plus nettes que le réactif est plus concentré, les burettes devront être de petites dimensions et permettre la lecture de très faibles volumes. C'est dans l'emploi de petites burettes que réside la caractéristique de ce mode opératoire courant. Les erreurs sur les mesures de très petites quantités de réactif surpassent généralement toutes les autres erreurs expérimentales, aussi commençons-nous par la description des burettes à réactif.

Pour toutes les titrations effectuées sur 20 à 50 cm³ de vin avec un réactif concentré (dosages des chlorures, phos-

phates, chaux, alcalinité, etc.) le point final de la réaction se produit après l'addition de 0,2 à 1,5 cm³ de réactif. Cette faible quantité doit pouvoir être mesurée à 1 à 2 % près, c'est-à-dire que la burette doit permettre d'apprécier quelques millièmes de cm³.



Pour cela on divise une burette de 1 cm³ en centièmes. La distance entre deux divisions est de 2,5 à 3,0 mm., et l'on pourra apprécier à l'œil le millième. Un réservoir de 5 à 10 cm³ relié à la burette par un robinet (fig. 1) facilite le remplissage.

Une cause d'erreur fréquente vient de ce que les robinets à émeri *c* et *d* ne ferment pas hermétiquement. Il est facile de s'en assurer en établissant une différence de niveau dans les deux branches de la burette et en notant la position du ménisque de temps en temps.

Il est rare que les constructeurs livrent des appareils bien jaugés, aussi convient-il de les calibrer soigneusement avant de s'en servir.

Dans ce but on remplit la burette d'eau distillée (ou de mercure) et on détermine le poids de liquide compris entre les divisions 0 — 0,5 et 0,5 — 1,0. Lorsque les chiffres obtenus diffèrent sensiblement de 0,500 (ou de 6,77) grammes, il est nécessaire d'établir une table de correction¹.

Il faudra naturellement veiller à ce que l'intérieur de la burette soit parfaitement propre, et nettoyer le verre de temps à autre avec de l'eau de savon et de l'alcool. Nous

¹ La maison H. Baudin, à Paris, nous a cependant livré deux de ces appareils où les erreurs de calibrage étaient inférieures à 0,1 %.

avons remarqué que l'acide acétique concentré est excellent dans beaucoup de cas ; après un nettoyage avec cet agent, les liquides mouillent parfaitement le verre.

Autant que possible, avoir une burette pour chaque réactif.

S'il est facile d'éliminer ces différentes causes d'erreurs, il est plus délicat de recueillir la totalité du liquide qu'on laisse écouler par l'extrémité effilée de la burette. C'est cette opération qui fausse souvent les analyses des débutants.

Lorsqu'il s'agit de mesurer un volume de réactif de 2 à 5 cm³ (dosage de l'acide tartrique, par exemple) nous utilisons des burettes de 10 cm³ divisées en cinquantièmes. Les burettes ordinaires de 50 cm³ suffisent pour les titrations de l'acidité totale par la baryte.

Cuve à résistance. — Une bonne forme et une construction soignée de ces cuves en verre sont un des facteurs de réussite des opérations. Il faut en tout cas : 1° que les électrodes soient verticales, de manière que les précipités formés dans la cuve ne puissent se déposer sur l'électrode ; 2° que 50 cm³ de liquide recouvrent entièrement les électrodes et qu'il reste après cela assez de place pour pouvoir porter le volume total à 120-150 cm³ ; 3° qu'un thermomètre sensible fasse corps avec la cuve.

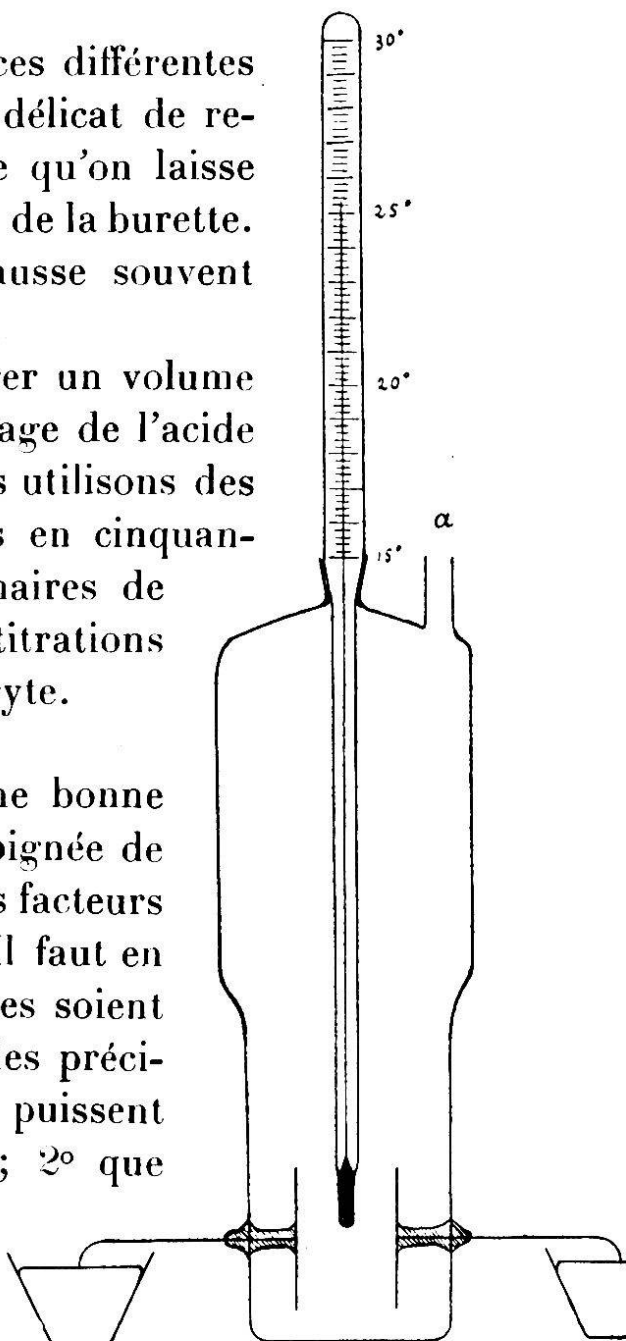


Fig. 2.

La figure ci-contre est une réduction au 50 % du modèle de cuve qui nous a paru convenir le mieux ; il ressemble

beaucoup au modèle d'Arrhenius. Les dimensions sont : hauteur 13 cm., diamètre en bas 3,5 cm., diamètre en haut 4,5 cm. Section des électrodes en platine $2,5 \times 2,2$ cm., épaisseur 0,03 cm., écartement 1,8 cm. Le thermomètre est divisé en cinquièmes de degré ; son échelle, longue de 10 cm., va de 15 à 30°.

Le réactif est introduit dans la cuve par une petite ouverture latérale *a* fermée par un bouchon en liège.

Les fils de platine, soudés aux électrodes, sont coudés à leur sortie du verre et pénètrent dans les godets à mercure du support en bois. Le contact entre les électrodes et l'appareil de mesure est ainsi assuré simplement en posant la cuve sur son support.

Les électrodes sont platinées en électrolysant lentement une solution de chlorure de platine à 3 % renfermant un peu d'acétate de plomb (0,02 à 0,03 %).

Le dépôt de noir de platine s'altère à la longue en absorbant un peu des précipités gélatineux qu'on forme dans la cuve ; il devient blanchâtre et granuleux. Pour maintenir les électrodes propres, on évitera autant que possible qu'elles restent en contact prolongé avec les précipités, et on remplira la cuve d'une solution diluée d'acide chlorhydrique pendant qu'elle reste inutilisée. De temps en temps, on électrolysera une solution diluée de cet acide dans la cuve, en changeant deux ou trois fois les pôles. En prenant ces précautions, les minima du téléphone et par conséquent les déterminations de conductibilités sont très sensibles.

Si ces soins ne suffisaient pas pour obtenir de bons minima, il faudrait platiniser à nouveau les électrodes. Normalement cette opération doit être faite tous les deux mois, en cas d'usage journalier de la cuve.

Il n'est, en général, pas nécessaire de connaître la *capacité* ou *constante* des cuves, sauf pour la courbe à la baryte (p. 214) qui est repérée sur un graphique spécial, et pour le calcul des cendres du vin (p. 251).

La capacité des cuves du type décrit est généralement comprise entre 0,100 et 0,130; on la déterminera en introduisant 50 cm³ de la solution $\frac{N}{50}$ de KCl, car elle n'est pas toujours indépendante du volume de liquide contenu dans la cuve. Lorsque les électrodes platinées ont absorbé des précipités, elles deviennent moins conductrices, et la capacité de la cuve change. On fera donc bien de vérifier de temps en temps cette constante, pour éviter des mécomptes dans le dosage des cendres du vin par conductibilité. Le contrôle de la capacité renseigne du reste sur le bon état des électrodes : une augmentation sensible de cette constante est la preuve d'un encrassement du noir de platine, qu'il faut combattre par des lavages à l'acide chlorhydrique dont nous avons parlé.

Titrations. — On introduit dans la cuve à résistance, lavée au préalable avec de l'eau distillée, la quantité de vin que prescrit le dosage, et les substances destinées à favoriser la réaction (alcool, acide acétique, etc.). L'indication précise est donnée, pour chaque cas particulier, dans le dernier chapitre de ce mémoire. Après avoir mélangé les liquides, en renversant deux ou trois fois la cuve, on chauffe celle-ci légèrement en la tenant dans la main. La température à laquelle la titration s'effectuera peut être quelconque, mais doit rester absolument constante pendant toute la durée de l'opération. On y parvient le plus simplement en choisissant une température de 4 à 5 degrés supérieure à celle de la chambre; le liquide tend ainsi à se refroidir et sera réchauffé de temps en temps par le contact de la main avec le verre de la cuve. L'habileté de l'opérateur joue ici un grand rôle. Tandis que le débutant perd un temps considérable à régler la température, le chimiste familiarisé avec la méthode parvient à maintenir une constance presque rigoureuse. Il faut en tous cas que

les déterminations de conductibilité qui constituent la titration soient effectuées à des températures ne différant pas de plus d'un dixième de degré.

Après avoir pris la conductibilité initiale du mélange, on introduit le réactif par l'ouverture a munie d'un bouchon de liège; on agite quelques secondes, en renversant la cuve, on note la nouvelle valeur de la conductibilité, puis on procède à une nouvelle addition de réactif, et ainsi de suite.

Une variation brusque de la conductibilité indique que l'on a dépassé le point final de la réaction; il suffit alors de faire encore deux ou trois additions de réactif pour que l'opération soit terminée.

Suivant la titration en œuvre, le réactif sera ajouté par quantités de 0,03, 0,05, 0,1 cm^3 , etc., et le dosage nécessitera plus ou moins d'additions successives. Alors que quatre ou cinq points suffisent pour construire la courbe de précipitation des chlorures, par exemple, il faudra une quinzaine de points pour la courbe de neutralisation par la baryte. Le guide pratique renseignera sur ces particularités pour chaque dosage.

L'introduction du réactif dans la cuve peut occasionner des erreurs par pertes, surtout quand la réaction est terminée après l'addition de quelques dixièmes de cm^3 (dosage de Cl , P^2O^5 , CaO , etc.). Chaque perte, si minime soit-elle, se traduit par une erreur considérable dans le résultat final. Pour les éliminer, nous recommandons d'ajouter le réactif en enfonçant autant que possible la pointe effilée de la burette dans l'ouverture a , de manière qu'elle touche la paroi intérieure. Le réactif adhérant aux parois du col sera recueilli en renversant la cuve, avant que le bouchon de liège soit enfoncé profondément.

Construction du graphique. — Pour des titrations courantes, on établira la courbe sur du papier quadrillé ordi-

naire en portant les conductibilités en ordonnées et les volumes de réactif en abscisses. Comme la méthode est basée sur les variations de la conductibilité, et non sur sa valeur absolue, on notera directement les valeurs $\frac{a}{bR}$ qui sont proportionnelles à z . Il est encore plus expéditif, et plus exact, d'utiliser la même résistance de comparaison R pendant toute la titration, et de porter simplement les valeurs $\frac{a}{b}$ en ordonnées.

L'échelle du graphique doit être proportionnée à la précision des déterminations et les unités seront choisies de telle sorte que les inflexions soient bien marquées.

Méthode de précision.

Le liquide à analyser est placé dans un verre cylindrique (fig. 3) d'une contenance de 300 à 500 cm³, muni d'un agitateur central A et d'un thermomètre divisé en centièmes. Pour maintenir la température constante au centième de degré, on aura le choix entre plusieurs dispositifs dont le plus sensible sera une résistance électrique R , isolée du liquide par un tube de verre et chauffée par le courant. En réglant à la main l'intensité de ce courant, on arrive facilement à assurer la constance voulue de la température. Un opérateur exercé peut même se passer de la résistance électrique et réchauffer le liquide en touchant le verre avec la main, à condition naturellement que le refroidissement soit très lent, la température de l'expérience étant à peine supérieure à la température de la chambre. Nous avons aussi expérimenté un procédé consistant à introduire dans la cuve une ampoule contenant un liquide volatil, au-dessus duquel on crée un vide partiel. Quel que soit le mode adopté, on obtient généralement sans difficulté une constance suffisante de la température pendant les dix à quinze minutes que dure une titration.

Les électrodes E servant à mesurer la conductibilité ne sont pas fixées dans la cuve, mais y plongent seulement (électrodes plongeantes). Pour l'analyse de solutions très diluées on adoptera un modèle assez grand, tandis que l'une ou l'autre des électrodes représentées en demi-grand-

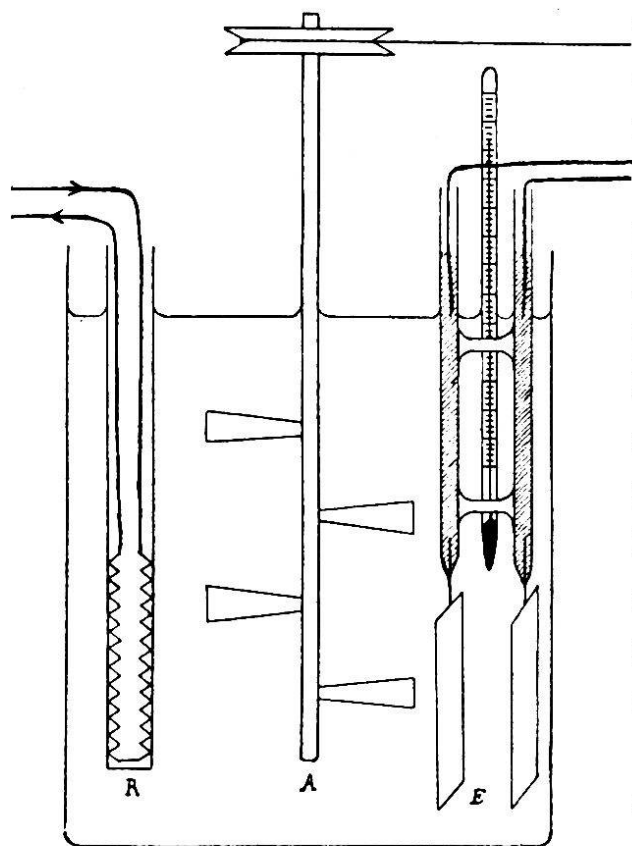


Fig. 3.

deur dans la figure 3, suffisent pour les titrations courantes.

Le platine peut être remplacé dans ce cas par le métal blanc (alliage de Sn) qui, par galvanoplastie, est d'abord argenté, puis doré, et enfin platiné. Ces électrodes sont peu coûteuses et pourtant assez durables. Nous en utilisons depuis une année sans que le dépôt de platine soit altéré.

Le réactif est contenu dans une burette de 10 cm³, divisée en cinquantièmes de cm³ et soigneusement cali-

brée. Les erreurs de volume ne dépassent pas 0,015 cm³, quand les parois intérieures sont très propres.

Comme pont, il est préférable de remplacer le fil calibré d'un mètre par un fil de cinq mètres, dont deux mètres sont enroulés à chaque extrémité de la règle graduée. La maison Leclerc et C^{ie}, à Genève, nous a construit quelques ponts de cinq mètres avec fil très bien calibré, permettant des mesures de grande précision. La position de l'index correspondant au minimum est généralement fixée à 0,1-0,2 mm., ce qui entraîne une erreur de 1 à 2/25 000 sur

la valeur de $\frac{a}{bR}$.

Cette précision est cependant illusoire si le fil n'est pas parfaitement calibré et si l'on change les résistances de comparaison.

La précision d'une titration effectuée avec cet appareil est rarement inférieure à 0,1 ou 0,2 %, les causes d'erreurs étant : la mesure du réactif, le calibrage du fil et les résistances de comparaison. La représentation graphique de ces titrations se fera à grande échelle sur du bon papier millimétré.

Pour arriver à la précision de 0,01 à 0,02 %, il faut des précautions multiples qu'il est inutile de signaler ici, car le dosage aussi rigoureux d'un élément du vin n'aurait en effet aucun sens.

CHAPITRE III

Etude théorique de quelques courbes de réaction.

I. Courbes de précipitation.

Des divers types de réactions susceptibles d'être « suivies » par des déterminations de la conductibilité électrique (précipitation, oxydation, formation de complexes, saturation, etc.), seules les précipitations et les saturations intéressent l'analyse des vins. Nous nous bornerons à exposer quelques-uns des cas différents qui se présentent dans ces analyses, en classant et en généralisant les observations¹.

Précipités insolubles.

Pour fixer les idées, reproduisons d'abord les résultats expérimentaux obtenus dans une des titrations les plus simples qui soient, celle d'un sel d'argent par un bromure.

¹ Voir Dutoit, *J. Ch. phys.*, t. VIII, 12, 1910.

En ajoutant à 900 cm³ d'une solution $\frac{N}{1600}$ de nitrate d'argent du bromure de sodium $\frac{N}{10}$, par petites portions, nous avons obtenu les valeurs suivantes de la conductibilité :

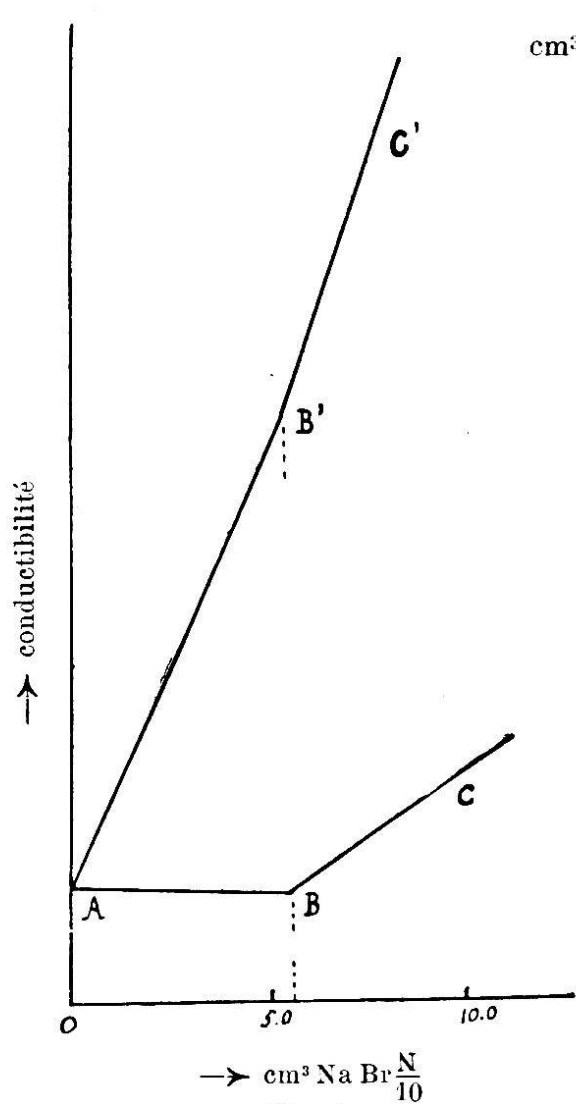


Fig. 4.

La courbe de précipitation construite d'après ces données est reproduite dans la fig. 4. Elle présente un point d'inflexion B dont la position est déterminée avec une grande précision et qui correspond à l'abscisse 5,60 cm³ ± 0,01 cm³. Les deux parties AB et BC sont à peine incurvées; dans le voisinage de B ce sont des droites parfaites.

L'interprétation de ces résultats n'offre pas de difficulté. En A, la solution contient seulement le nitrate d'argent (OA = conductibilité spécifique de $\text{AgNO}_3 \frac{N}{1600}$). De A en B, le nitrate d'argent est remplacé progressivement par le nitrate de sodium; chaque molécule de AgNO_3 qui disparaît est remplacée par une molécule de NaNO_3 . Le nitrate

de sodium existe seul en B, la solubilité du bromure d'argent étant négligeable ($Bb =$ conductibilité spécifique de $\text{Na NO}^3 \frac{N}{1600}$). En C, on a simultanément du nitrate et du bromure de sodium, soit $Cc =$ conductibilité spécifique de $\text{Na Br} +$ conductibilité spécifique de Na NO^3 .

Le réactif étant 160 fois plus concentré que la solution à analyser, son addition n'a pas sensiblement altéré le volume total. D'autre part, les sels binaires Ag NO^3 , Na Br et Na NO^3 sont pratiquement entièrement dissociés en solution millièmo normale; la conductibilité de mélanges de ces sels sera la somme des conductibilités des composants et pourra être calculée par la règle des mélanges.

Les courbes AB et BC seraient des droites parfaites si la solubilité du bromure d'argent était nulle, la concentration de la solution du nitrate d'argent excessivement faible et celle du réactif bromure de sodium très forte: conditions dont nous étions très rapprochés.

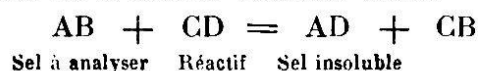
Comme il est plus facile de déterminer avec précision le point de rencontre de deux droites que celui de deux courbes, dont la construction exige la connaissance d'un grand nombre de points représentatifs, on aura avantage à s'inspirer de la règle suivante applicable à toutes les titrations.

Règle I. *La solution à analyser doit toujours être beaucoup plus diluée que le réactif.*

En pratique, on choisira généralement des réactifs normaux et on diluera le liquide à analyser si c'est nécessaire.

La netteté du point d'inflexion B dépendra aussi de l'angle ABC qu'il faut s'efforcer de rendre aussi marqué que possible¹. On peut y arriver en changeant le radical

¹ Dans le cas général de la double réaction saline



dans laquelle le sel à analyser AB est en solution très diluée, le réactif CD en solution très concentrée, le précipité formé AD complètement insoluble, nous

du sel réactif qui n'entre pas dans la combinaison insoluble. Le remplacement du bromure de sodium par l'acide bromhydrique dans la titration précédente aurait déplacé le point B en B' (fig. 4), car la conductibilité de l'acide nitrique, qui existe seul en ce point, est environ 3,6 fois plus forte que celle du nitrate de sodium. On voit de suite que l'angle ABC est plus petit que l'angle A'BC'. Le calcul montre du reste que l'angle ABC sera minimum si l'on choisit comme réactif le bromure le moins conducteur, d'où, en généralisant, la

Règle II. *La netteté de l'inflexion est d'autant plus grande que le radical du réactif qui n'entre pas dans la combinaison insoluble a une plus faible conductibilité ionique.*

Cette règle est une des plus importantes à suivre dans les analyses qui nous occupent.

Les sels de lithium ou de bases organiques fortes sont ceux dont le radical positif a la plus faible conductibilité ; on les emploiera donc fréquemment. Ainsi le sulfate ou le chromate de lithium sont les meilleurs réactifs du baryum, etc. On utilisera également, chaque fois que ce sera possible, les sels dont le radical négatif a la plus faible

appellerons m la longueur qui représente le nombre de cm^3 de réactif nécessaire pour que la réaction s'effectue intégralement, a , b , c et d les longueurs qui représentent la conductibilité due aux radicaux A, B, C et D.

L'angle α sous lequel les droites reliant les points représentatifs de la conductibilité se coupent sera défini par

$$\text{tg. } \alpha = \frac{-(a + d) m}{m^2 + (c - a)(c + d)}.$$

La discussion de cette formule montre que :

- 1° α est indépendant de b ;
- 2° α est d'autant plus petit que d est grand ;
- 3° α augmente lorsque c augmente tant que $c > \frac{a - d}{2}$, il passe par un minimum quand $c = \frac{a - d}{2}$;
- 4° α est d'autant plus grand que m est grand.

conductibilité. Ainsi l'acétate de baryum sera un meilleur réactif des sulfates que le chlorure de baryum, etc.

Une autre règle que la discussion de l'exemple permet de poser est la

Règle III. *La présence de substances étrangères, conductrices ou non, qui ne prennent pas part à la réaction, ne modifie pas l'inflexion.*

En effet l'addition, au nitrate d'argent, de sels étrangers ne réagissant pas avec les bromures, déplacera la courbe sans modifier l'angle ABC.

Les exceptions à cette règle, que l'on peut rencontrer dans la pratique, proviennent de difficultés expérimentales.

La titration du nitrate d'argent est une des plus simples qui puissent se présenter, parce que le précipité se forme instantanément, qu'il se dépose toujours à l'état pur sans entraîner par adsorption des sels étrangers, et enfin que sa solubilité est extrêmement faible (10^{-5}).

Il nous reste à examiner l'allure que prend la courbe de précipitation quand ces conditions ne sont pas remplies.

Précipités légèrement solubles.

Reproduisons d'abord les résultats d'une titration de nitrate d'argent par le *chlorure de baryum*, effectuée par M. Guérini. La courbe de précipitation construite d'après ses données est presque identique à la précédente (fig. 4), cependant lorsqu'on la trace à une grande échelle on remarque que les deux droites AB et BC ne se coupent plus, mais sont reliées par une partie incurvée. Le tableau numérique et la fig. 5 ne donnent que la partie intéressante de cette courbe de précipitation, c'est-à-dire les points représentatifs qui sont dans le voisinage de l'inflexion.

Dosage de 1 litre $\text{Ba Cl}_2 \frac{\text{N}}{500}$ par $\text{Ag NO}_3 \frac{\text{N}}{40}$	
$\text{cm}^3 \text{ Ag NO}_3 \text{ N}$	conductibilité (en unités arbitraires)
18.8	0.8408
19.0	8408
19.2	8416
19.4	8421
19.6	8435
19.8	8455
20.0	8487
20.2	8534
20.4	8593
20.6	8660
20.8	8724
21.0	8790
21.2	8865
21.4	8940

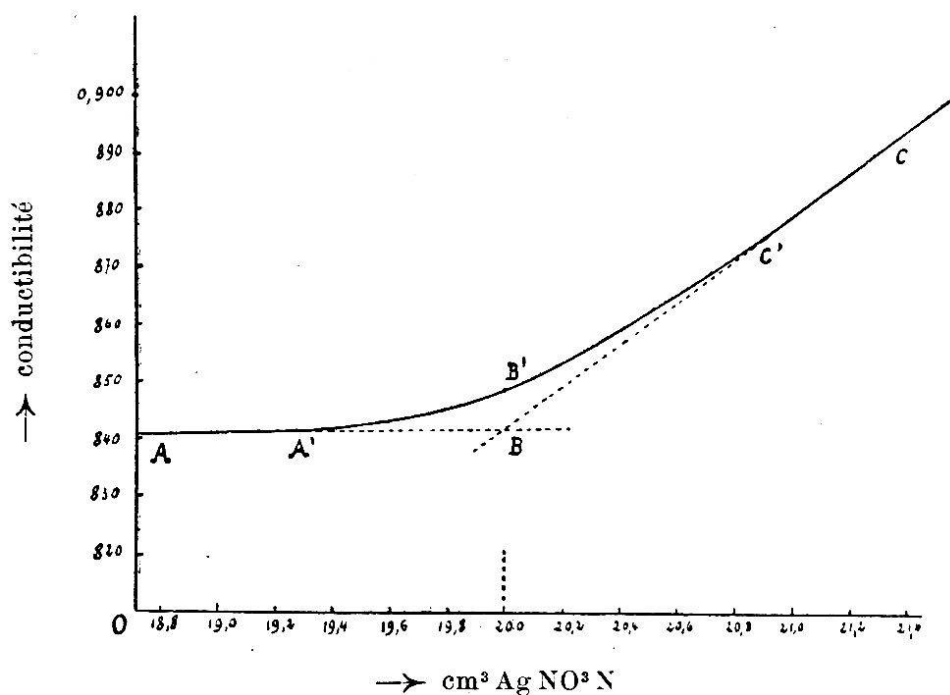


Fig. 5

Après addition de 20 cm^3 de nitrate d'argent, le chlorure de baryum est entièrement précipité : la solution contient donc du nitrate de baryum et est saturée de chlorure d'ar-

gent. Il est facile de démontrer que l'ordonnée du point B (rencontre des deux droites prolongées) représente la conductibilité du nitrate de baryum, tandis que l'ordonnée BB' représente la conductibilité de la solution saturée de chlorure d'argent.

La solubilité de ce dernier est maximum en B car la présence de nitrate d'argent, comme celle de chlorure de baryum, a pour effet de la diminuer (lois des ions communs). En A' la solubilité du chlorure d'argent est devenue négligeable par suite d'un excès de chlorure de baryum, en C' elle est négligeable par suite d'un excès de nitrate d'argent.

La généralisation de cette observation permet de poser :

Règle IV. *Lorsque le précipité est un peu soluble, il faut éviter de faire des déterminations de conductibilités dans le voisinage du point final de la titration. On obtient plus exactement le point d'inflexion cherché en prolongeant les parties droites de la courbe, avant et après l'inflexion.*

Cette règle est une des plus importantes ; elle montre que la méthode des conductibilités permet d'utiliser, pour des analyses volumétriques, des précipités légèrement solubles qui ne conviendraient pas pour des analyses gravimétriques.

Il va sans dire que l'influence de la solubilité du précipité sur l'allure de la courbe est d'autant plus marquée que la solution à titrer est plus diluée. Ainsi la courbe de précipitation du nitrate d'argent par le chlorure de lithium

en solution $\frac{N}{50}$ donne deux droites parfaites, car la conductibilité de la solution saturée de chlorure d'argent est alors négligeable par rapport à la conductibilité d'une solution $\frac{N}{50}$ de sel ; les points B et B' se confondent et

l'on retombe dans le cas des précipités insolubles.

On évitera de titrer des solutions trop diluées, lorsque le précipité est légèrement soluble, ou l'on diminuera préalablement la solubilité par l'addition d'un liquide dissociant (alcool ou acétone). Il est nécessaire que le liquide qu'on ajoute soit un bon dissociant, sans quoi les parties AB et BC s'incurvent fortement et le point d'inflexion est plus difficile à déterminer avec précision.

Rappelons que la précipitation de corps aussi solubles que le sulfate de calcium ou de plomb, le chlorure de plomb, le bitartrate de potassium, etc., peut fournir des résultats analytiques absolument précis par la méthode des conductibilités, lorsqu'on l'effectue en milieu alcoolisé.

Précipités adsorbants.

La plupart des précipités très peu solubles sont plus ou moins adsorbants, c'est-à-dire qu'ils entraînent une partie des substances étrangères contenues dans la solution où ils ont pris naissance. On sait combien cette cause d'erreurs est fréquente et complique souvent les dosages gravimétriques.

La caractéristique des titrations avec formation de précipités adsorbants est que la conductibilité varie irrégulièrement avec le temps, l'agitation du liquide, la manière d'ajouter le réactif, la nature des substances étrangères existant dans la solution, etc. L'iodure d'argent, par exemple, est légèrement adsorbant : la courbe de précipitation de KI par Ag NO_3 , construite à une petite échelle, est identique à celle de la fig. 4. En exagérant les dimensions du graphique, on voit cependant que les points ne se placent pas sur des droites parfaites mais sur une ligne brisée. Le dosage est encore possible, mais sa précision est diminuée.

D'autres précipités, comme les hydrates de quelques métaux lourds, les ferrocyanures, etc., sont si adsorbants que la titration devient impossible.

On sait le rôle considérable que jouent les ions polyva-

lents (surtout trivalents) dans les phénomènes d'adsorption, ainsi que la basicité ou l'acidité du milieu. Sans qu'il soit possible de poser des règles absolues, on se trouvera généralement bien de rendre le milieu acide lorsqu'il contient des radicaux polyvalents négatifs, ou d'activer la floculation d'un précipité en fausse solution. Ainsi la précipitation du sulfate de baryum en milieu acide est exacte, même lorsque la solution contient des ions polyvalents, de Al ou de Fe par exemple, tandis que dans les mêmes conditions mais en solution neutre, l'adsorption de Al est considérable. La titration de l'acide arsénieux par le sulfure de sodium est impossible en l'absence d'un peu de lanthane qui floccule le sulfure d'arsenic¹.

D'autre part, l'adsorption est toujours maximum en milieu aqueux et diminue quand on ajoute de l'alcool ou de l'acide à la solution à titrer. Il suffit souvent d'une petite addition d'alcool pour que la courbe de précipitation soit régulière et la titration rigoureuse.

Comme nous l'avons déjà dit, l'adsorption fausse aussi bien les analyses gravimétriques que celles par conductibilités; mais l'avantage de cette dernière méthode est ici considérable. Alors que l'examen de la courbe de précipitation indique de suite s'il y a eu entraînement par la précipitation ou non, le chimiste opérant par gravimétrie n'est pas averti et doit faire de nombreuses analyses de contrôle pour s'assurer de la pureté de son précipité.

Cet avantage des procédés physico-chimiques est d'autant plus important qu'on ne connaît pas encore de loi permettant de prévoir à priori si tel ou tel précipité est adsorbant ou pas. En général les précipités qui se forment lentement (solution colloïdale) et flocculent brusquement au point final de la titration sont toujours adsorbants, d'autant plus, semble-t-il, qu'ils sont moins solubles.

¹ Hengeveld, Thèse, Genève, 1944.

Précipitations lentes.

Certains précipités apparaissent lentement et la conductibilité ne prend pas de suite sa valeur définitive après chaque addition de réactif. Ce cas ne diffère du précédent que par la possibilité d'effectuer une titration rigoureuse, à la condition de faire les mesures de conductibilités suffisamment longtemps après l'addition du réactif. Les courbes sont alors aussi régulières que si la précipitation avait été rapide.

Au point de vue théorique, il semble probable que l'adsorption et la précipitation lente sont souvent deux phénomènes connexes.

Lorsque la conductibilité diminue avec le temps après chaque addition de réactif, cela peut provenir réellement d'une réaction lente, mais lorsqu'au contraire elle augmente, cette explication n'est plus possible. On peut alors supposer que la précipitation est instantanée — comme c'est du reste le cas de toutes les réactions ioniques simples — mais que l'accroissement du précipité est lent. L'accolement des petites particules du précipité provoque une diminution de la surface de la phase solide, donc de l'adsorption, et par contre-coup une augmentation de la conductibilité.

Quoi qu'il en soit de l'interprétation du phénomène, les précipitations lentes sont fréquentes (Ca CO_3 , Sr CO_3 , Ba CO_3 , UO_2HPO_4 , etc.) et il convient de rechercher cette cause d'erreurs dans chaque titration nouvelle. La présence d'alcool ou d'acétone augmente presque toujours la vitesse de précipitation, comme elle diminue l'adsorption et la solubilité.

Précipitations successives et simultanées.

Lorsque le réactif peut provoquer la précipitation de plusieurs éléments, celle-ci sera simultanée ou successive, suivant les différences de solubilité des solides qui ont pris naissance. Le cas le plus favorable sera celui où les solubilités sont très différentes : le composé le moins soluble précipitant alors intégralement avant tous les autres. Lorsqu'il y a des différences de conductibilité appréciables entre les divers éléments susceptibles d'entrer en combinaison avec le réactif, la fin de chaque précipitation sera marquée par un point singulier de la courbe.

Un des exemples les plus typiques de précipitations successives est la titration d'un mélange de sulfocyanure et d'halogénure par un sel d'argent. M. Mojoïu¹ a montré qu'il était possible de séparer un sulfocyanure d'avec un chlorure, bromure ou iodure, grâce au fait que l'ion CNS migre plus lentement que les ions halogènes. Nous reproduisons ci-dessous le détail d'une expérience :

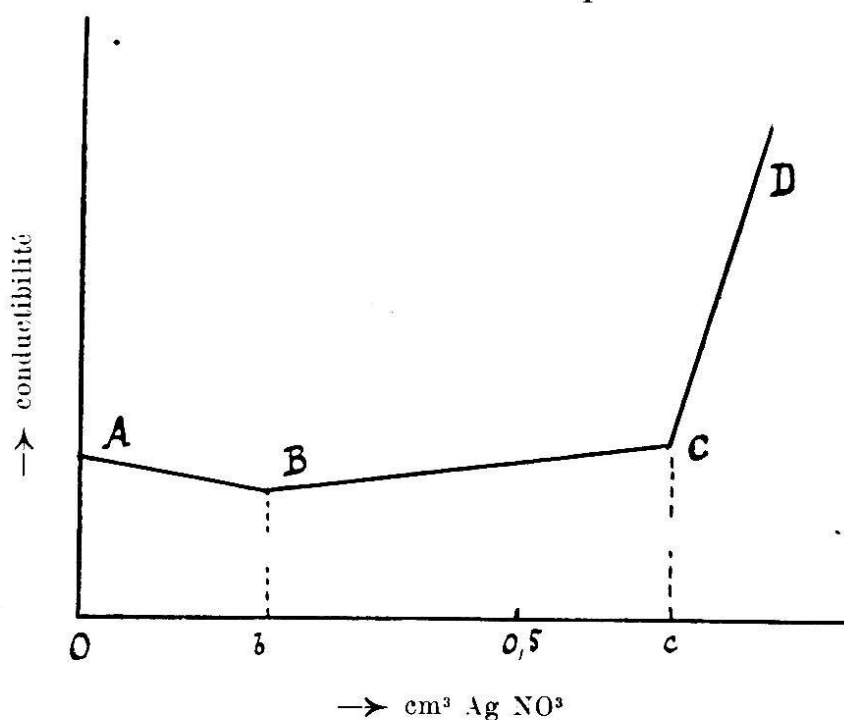


Fig. 6.

¹ Thèse, Lausanne, 1909.

$$\text{Concentration du réactif Ag NO}^3 : \frac{N}{1,102}$$

Volume de la solution soumise à l'analyse : 40 cm³

$$\text{Concentration mol. en KI} : \frac{N}{200}$$

$$\text{Concentration mol. en NH}^4 \text{ CNS} : \frac{N}{101,5}$$

$$\text{Concentration mol. totale} : \frac{N}{67,5}$$

cm ³ Ag NO ³	conduct. électrique (en unités arbitraires)
0.0	0,02086
0.1	2066
0.2	2048
0.3	2056
0.4	2070
0.5	2082
0.6	2094
0.7	2215
0.75	2362
0.8	2504

1^{er} point d'inflexion à 0,215 cm³

2^{me} » » » 0,660 »

$$\text{Concentration mol. en KI trouvée} : \frac{N}{205}$$

$$\text{Concentration mol. en NH}^4 \text{ CNS trouvée} : \frac{N}{99,1}$$

$$\text{Concentration mol. totale trouvée} : \frac{N}{67,2}$$

La partie AB de la courbe (fig. 6) correspond à la précipitation de Ag I et la partie BC à celle de AgCNS. Le dosage de la somme sulfocyanure + halogénure est toujours rigoureux, alors que le dosage de chacun des composants du mélange est moins précis.

Les cas où une seule courbe de précipitation fournit plusieurs résultats analytiques sont rares; par contre il arrive fréquemment qu'une seule courbe permet le dosage approximatif de plusieurs éléments. Cela se produit chaque fois que la différence de solubilité de deux précipités est faible et que la fin de la précipitation du premier coïncide avec le commencement de la précipitation du second. La courbe est alors formée de trois parties correspondant à : 1° la précipitation exclusive du solide le moins soluble, 2° la précipitation simultanée des deux solides, 3° la précipitation du solide le plus soluble.

Il est évident que le calcul d'une telle courbe, basé sur les lois des équilibres chimiques, n'offre aucune difficulté lorsqu'on connaît les solubilités des précipités. Mais en pratique on n'aura pas intérêt à effectuer ces opérations numériques assez longues, et l'on se contentera des résultats qualitatifs indiqués par la simple allure de la courbe de précipitation.

Réactions couplées.

Il arrive souvent que la précipitation soit accompagnée d'une autre réaction : réduction, oxydation, changement d'acidité, etc. Ce dernier cas se présente souvent dans l'analyse des vins; c'est du reste le plus général. Il se produit chaque fois que le réactif est un sel d'acide ou de base de force très différente des acides ou bases de la solution à titrer.

La titration de l'acide tartrique et des tartrates par le nitrate de plomb suivant l'une des équations

- 1) $C^4O^6H^6 + Pb(NO^3)^2 = C^4O^6H^4Pb + 2HNO^3.$
- 2) $2C^4O^6H^5M + Pb(NO^3)^2 = C^4O^6H^4Pb + MNO^3 + HNO^3.$
- 3) $C^4O^6H^4M^2 + Pb(NO^3)^2 = C^4O^6H^4Pb + 2MNO^3.$

est un exemple de ces réactions. Dans les expériences suivantes, nous avons titré successivement par le nitrate de

plomb normal 50 cm^3 de trois solutions renfermant $\frac{1}{100}$ mole par litre d'acide tartrique, de bitartrate et de tartrate neutre de potassium.

$\text{cm}^3 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ N}$	Conductibilité électrique (en unités arbitraires)		
	Acide tartrique	Bitartrate	Tartr. neutre
0.0	0.3298	0.4577	0.9084
0.1	—	4993	—
0.2	5187	5468	9380
0.3	—	6000	—
0.4	6910	6598	9705
0.5	—	7438	—
0.6	8622	8536	1.002
0.7	—	0.9802	1.020
0.8	1.012	1.101	1.041
0.9	1.119	1.227	1.066
1.0	1.262	1.336	1.085
1.1	1.392	1.448	1.137
1.2	1.491	1.541	1.210
1.3	1.584	1.639	1.285
1.4	1.717	—	1.361

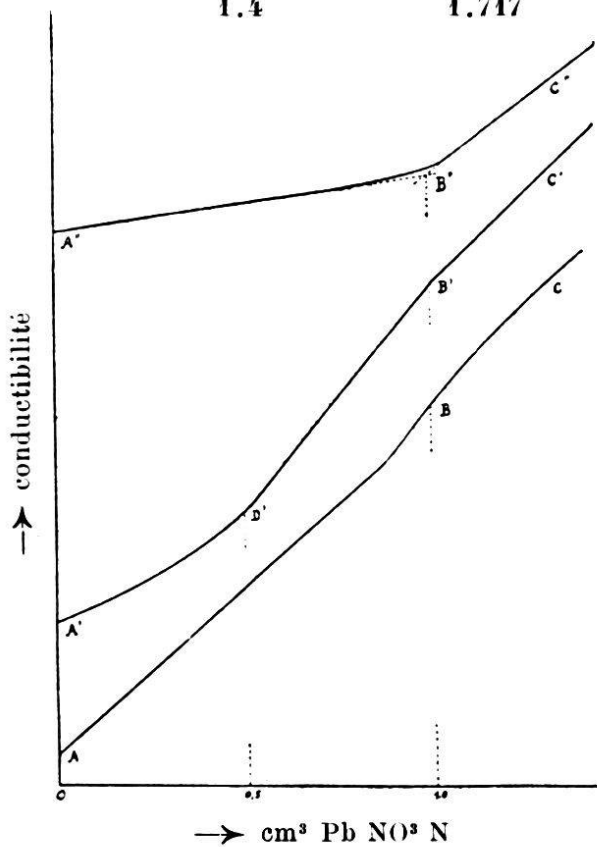


Fig. 7.

L'addition de nitrate de plomb à la solution d'acide tartrique $\frac{N}{50}$ n'est pas accompagnée de la précipitation immédiate de tartrate de plomb, qui s'effectue lentement en présence d'un excès de réactif — $0,9 \text{ cm}^3$ environ. L'acide nitrique, mis en liberté, provoque l'allure irrégulière de la courbe ABC (fig. 7) sans aucune inflexion marquée. En titrant au contraire le tartrate acide de potassium, le précipité apparaît dès la seconde addition de

réactif — par suite de la plus faible acidité du milieu — et la courbe de précipitation $A'D'B'C'$ présente deux inflexions : la première D' , assez nette, indique la fin de la neutralisation de la potasse du bitartrate par l'acide nitrique du nitrate de plomb ; la deuxième B' , à peine marquée, correspond à l'acide tartrique. Enfin lorsqu'on titre le tartrate neutre, la courbe de précipitation $A''B''C''$ présente un seul point d'inflexion B'' , toujours très net, au moment où l'alcali est entièrement neutralisé et tout l'acide tartrique précipité.

Ces expériences montrent que la précipitation de l'acide tartrique par le nitrate de plomb est subordonnée à la neutralisation de l'acide nitrique du réactif. Les courbes $A'D'B'C'$ et $A''B''C''$ sont à la fois des courbes de précipitation et de neutralisation.

Pour obtenir une bonne courbe de précipitation de l'acide tartrique, à inflexion nette, il faudra supprimer la réaction accessoire de mise en liberté d'acide nitrique en ajoutant un léger excès d'acétate alcalin par exemple.

Beaucoup de titrations qui nous avaient paru, au premier abord, ne pas donner de courbe caractéristique ont été rendues possibles en supprimant les réactions qui accompagnaient la précipitation. C'est un point à ne jamais perdre de vue dans le travail de recherche, car les réactions accessoires sont souvent imprévues. Rappelons à ce propos que le dosage volumétrique des métaux à l'état de sulfures est rigoureux quand on évite l'oxydation par l'air du sulfure, accompagnant toujours la précipitation.

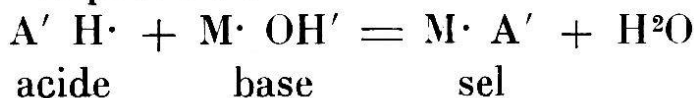
II. Courbes de saturation¹.

Neutralisation d'acides et bases forts.

Le remplacement des ions H d'un acide par un autre

¹ Pour la bibliographie de ce chapitre voir : D. Berthelot, *Ann. Ch. et Phys.*, 1891, [6], 24 ; Miolati, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 22, 445 ; Thiel et Røemer, *Zeitschr. f. Phys. Chem.* 63, 711, 1908 ; Duboux, Thèse, Lausanne, 1908.

ion positif, ou celui des ions OH d'un alcali par un ion négatif, qui se produit dans les réactions



est toujours accompagné d'une diminution de la conductibilité : la conductibilité ionique de H et OH étant plus forte que celle des autres ions. Les courbes de neutralisation d'un acide fort par une base forte ou, inversement, d'une base forte par un acide fort, auront donc toujours l'allure

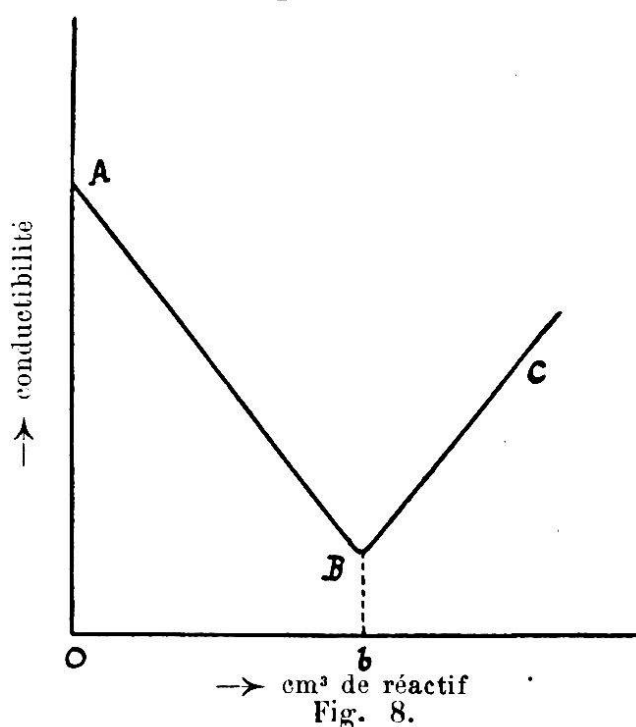


Fig. 8.

de la fig. 8, avec un point de rebroussement B correspondant à la fin de la saturation. Les deux parties AB et BC seront des droites parfaites si l'acide et la base à titrer sont très forts, c'est-à-dire entièrement dissociés. C'est pratiquement le cas des acides chlorhydrique, nitrique, etc., des hydrates de potassium, de sodium, calcium, baryum, etc., même en solution assez concentrée.

La netteté de l'inflexion est augmentée quand le réactif est beaucoup plus concentré que la solution à titrer, pour les mêmes raisons que nous avons déjà exposées (p. 145). Répétons encore que toutes les courbes reproduites dans ce chapitre ont été obtenues par titration avec un réactif assez concentré pour que l'augmentation de volume, produite par l'addition du réactif, soit négligeable.

La titration d'acides ou bases forts par la méthode des conductibilités, bien que très rigoureuse, n'offre pas d'intérêt tant qu'elle peut être remplacée par une titration volumétrique ordinaire avec un indicateur coloré. Cette dernière méthode fait cependant défaut quand la dilution de

la solution à analyser est très grande, tandis que l'on peut encore fixer par conductibilités le titre d'une solution acide $\frac{N}{100\ 000}$.

Neutralisation d'acides et bases très faibles.

Les courbes sont toujours caractérisées par deux branches montantes, la fin de la saturation correspondant à leur point d'intersection. La fig. 9 reproduit les courbes de neutralisation de l'acide borique par la soude caustique et de la pyridine par l'acide chlorhydrique.

La conductibilité des solutions d'acide borique est extrêmement faible; par addition de l'alcali il se produit du borate de sodium conducteur dont la formation est terminée en B. A partir de ce point la solution s'enrichit en soude plus conductrice que le borate de sodium; l'inclinaison de la courbe change brusquement.

L'interprétation de la courbe de neutralisation de la pyridine par l'acide chlorhydrique est absolument symétrique de la précédente.

Les courbes de saturation d'acides ou de bases

très faibles sont intéressantes, car il n'est pas possible d'effectuer les mêmes titrations avec les indicateurs colorés. Il était donc important de déterminer la limite

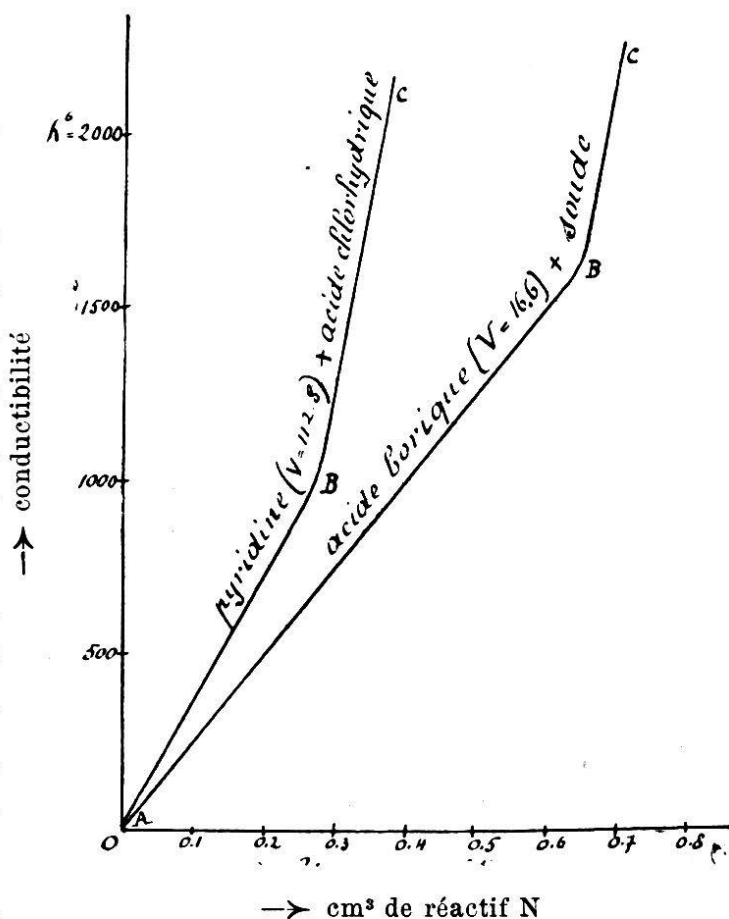


Fig. 9.

de force d'un acide, ou d'une base, susceptible d'être encore titré exactement par la méthode des conductibilités.

L'addition d'acide chlorhydrique à une solution diluée d'urée, dont la constante d'affinité est très petite, comme celle de soude au phosphate dipotassique, dont la constante est $< 10^{-12}$, conduit à des droites sans point d'inflexion. Les courbes de neutralisation de l'o. toluidine et celle de la résorcine présentent une inflexion, beaucoup plus marquée dans le cas du phénol ($K = 0,13 \cdot 10^{-9}$) et de l'acide borique ($K = 1,7 \cdot 10^{-9}$).

Il semble résulter de ces expériences que la méthode des conductibilités permet de titrer exactement les solutions concentrées d'acides ou de bases dont la constante d'affinité est supérieure à 10^{-10} . Des déterminations très précises de la conductibilité permettront probablement de fixer la concentration moléculaire de solutions concentrées d'acides encore plus faibles.

Au fur et à mesure que la force de l'acide à titrer diminue, les deux branches montantes AB et BC ont une inclinaison moins différente et s'incurvent en outre dans le voisinage du point B. La cause de ce phénomène réside dans l'hydrolyse du sel formé, et mérite d'être examinée d'un peu plus près.

Pour cela reproduisons (fig. 10) les courbes de neutralisation par NaOH, 5N, de solutions $\frac{N}{100}$ d'acides de plus en plus faibles.

La courbe ABC correspond à un acide assez fort pour que l'hydrolyse de son sel de soude en solution $\frac{N}{100}$ soit négligeable. L'ordonnée du point d'inflexion B est la conductibilité de ce sel.

La courbe A'B'C' correspond à un acide dont le sel de soude est dissocié hydrolytiquement de 10 % en solution centième normale. L'ordonnée du point B' représente

donc la conductibilité de la soude non combinée (conc. mol. = 0,001) et celle du sel formé (conc. mol. = 0,009). Lorsque la dissociation hydrolytique du sel est de 20 %, la courbe prend la forme $AB''C''$. Au fur et à mesure que l'hydrolyse augmente, c'est-à-dire que la force de l'acide à titrer diminue, les courbes tendent à se rapprocher de la droite AC''' . L'expérience, comme le calcul¹, montre que

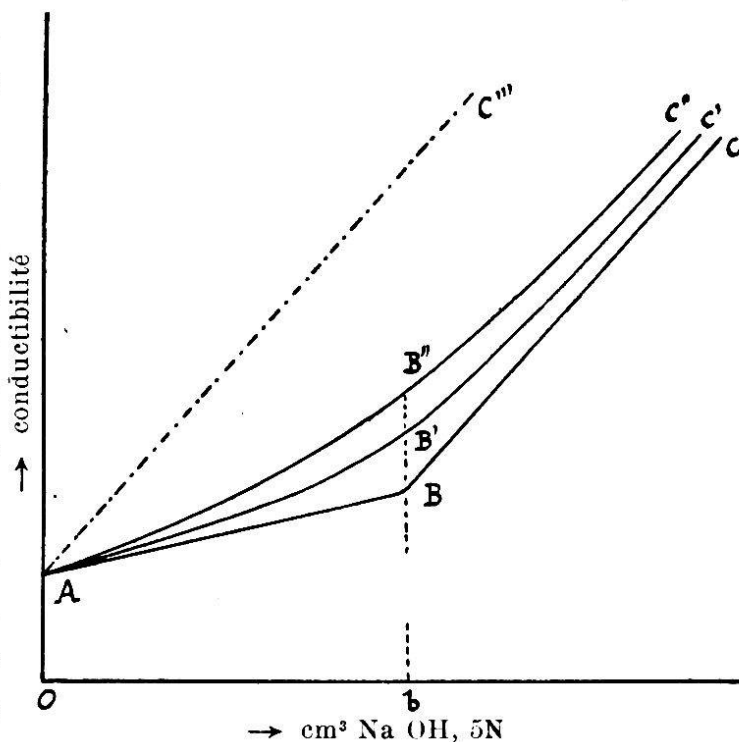
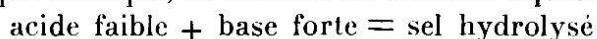


Fig. 10.

1. Soit, par exemple, la réaction en solution aqueuse :



Appelons v la quantité d'alcali fort ajouté à l'acide faible à titrer, R la concentration initiale de ce dernier et a sa concentration après l'addition de v alcali. Une partie t de l'alcali saturera l'acide, tandis qu'une autre partie ε restera

à l'état libre. Les variables v, t, ε, a et la constante R seront exprimées dans le même système d'unités, soit en cm^3 normal par litre, et l'on admettra que la solution de base forte est assez concentrée pour ne pas augmenter le volume de liquide de la solution acide après la neutralisation.

Par définition, on a

$$1) v = \varepsilon + t \quad \text{et} \quad 2) R = a + t$$

L'équation d'hydrolyse fournit :

$$3) a\varepsilon = Kt$$

où K est la constante d'hydrolyse exprimée dans les unités adoptées.

La conductibilité α du mélange sera :

$$4) \alpha = A\varepsilon + Bt$$

si l'on désigne par A la conductibilité d'1 cm^3 de base N par litre et par B la conductibilité d'1 cm^3 de sel non hydrolysé. La courbe

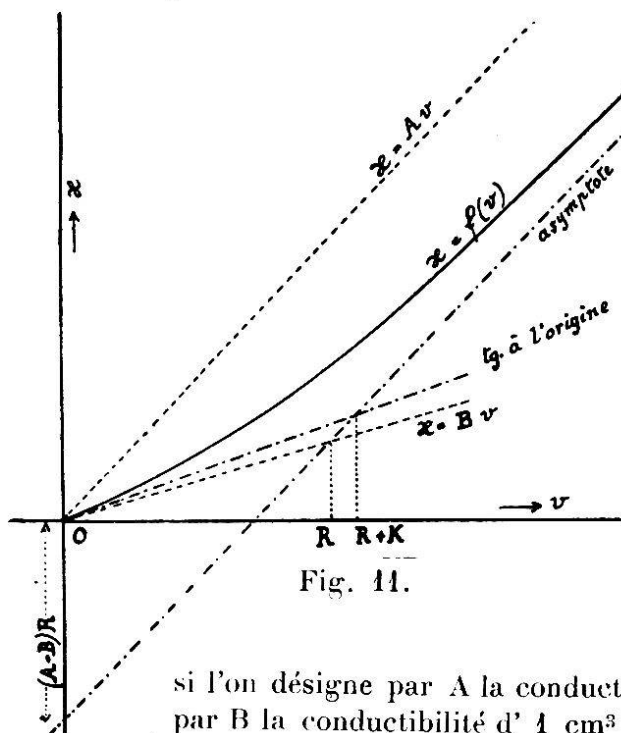


Fig. 11.

toutes les courbes $B'C'$, $B''C''$, etc., ont une asymptote commune — lorsqu'il s'agit d'acides organiques à même concentration moléculaire limite — qui est BC et que le point final de la titration se trouve sensiblement à la rencontre d'une tangente (AB) menée depuis l'origine de la courbe avec cette asymptote.

La position du point B sera d'autant mieux fixée, au point de vue expérimental, que l'hydrolyse du sel formé sera faible. L'hydrolyse augmentant — dans le cas qui nous occupe — avec la dilution, on suivra la règle suivante :

Pour titrer les acides ou bases très faibles par une base ou un acide fort, la solution à analyser ne doit pas être trop diluée ($V < 10$) et le réactif doit être aussi concentré que possible (HCl ou $NaOH$, 5 à 10 fois normal).

Neutralisation d'acides et bases de force moyenne.

Les courbes peuvent présenter tous les types intermédiaires entre la neutralisation d'acides forts et celle d'acides très faibles. La concentration de la solution en examen aura aussi une influence sur la courbe de neutralisation d'un acide de force moyenne, car on sait que le degré de dissociation augmente avec la dilution. En solution infiniment diluée, les acides de force moyenne se comportent

$x = f(v)$, dont l'équation est donnée en combinant les relations 1, 2, 3 et 4, présente quelques particularités intéressantes (voir fig. 11).

Sa tangente à l'origine est $\frac{AK + BR}{K + R}$

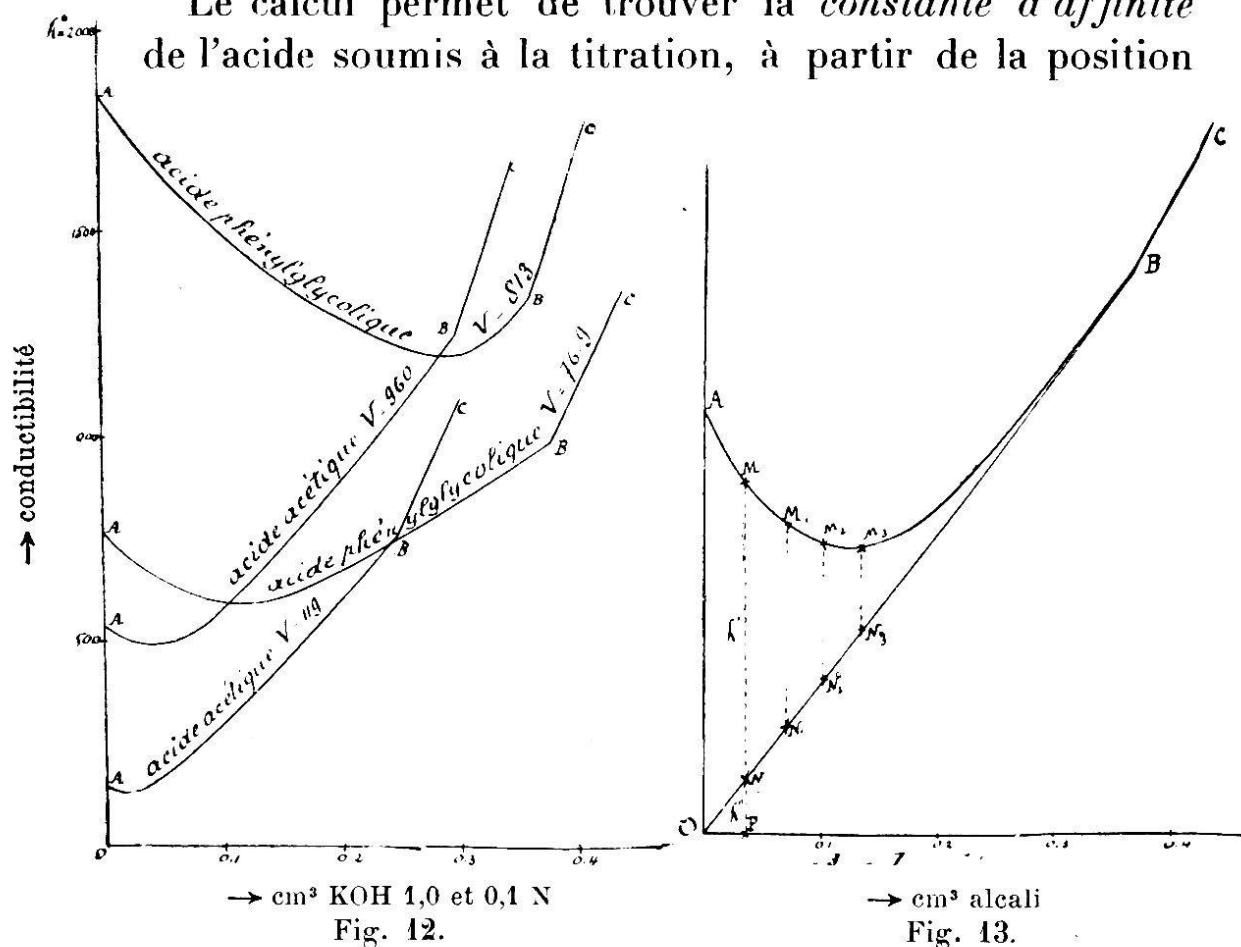
et son asymptote $x = Av + (B - A)R$

Il en résulte que l'asymptote et la tangente à l'origine passent par le point $(K + R, AK + BR)$.

Pour obtenir graphiquement l'abscisse du point R et par conséquent le dosage chimique cherché, il faudrait tracer la tangente à l'origine de la courbe ainsi que l'asymptote, et retrancher de l'abscisse de leur point de rencontre la longueur K . Comme cette valeur n'est généralement pas connue, on aura tendance à choisir le point final de réaction trop à droite, chaque fois que l'on titre un acide très faible dont le sel de soude est fortement hydrolysé.

comme des acides forts, étant alors entièrement dissociés, et leur courbe de neutralisation aura l'allure reproduite dans la fig. 8. En solution concentrée, les mêmes acides se comporteront comme des acides faibles (fig. 9). A une concentration intermédiaire, les courbes de neutralisation prennent l'allure reproduite dans la fig. 12, la fin de la saturation correspondant à l'abscisse des points B.

Le calcul permet de trouver la *constante d'affinité* de l'acide soumis à la titration, à partir de la position



Les courbes des acides dilués sont portées à une échelle dix fois plus grande.

du minimum de la courbe par exemple, mais cette opération ne trouve pas d'application dans l'analyse des vins. Il est par contre intéressant de mentionner une construction graphique (fig. 13) donnant approximativement la force de l'acide (concentration des ions H). La quantité de sel formé par la neutralisation est proportionnelle à la quantité d'alcali ajouté jusqu'en B, si le sel existe seul en solution.

En chaque point de la courbe, $M, M' M'',$ etc., la conductibilité est la somme des conductibilités de l'acide non encore saturé et du sel. Il est facile de prouver que les ordonnées $AO, MN, M_1N_1,$ etc., représentent, à peu de chose près, la conductibilité due à l'acide non saturé¹.

Le même raisonnement peut être fait pour les courbes de neutralisation d'une solution acide contenant d'autres électrolytes ne réagissant pas avec l'alcali de la titration.

Pour déterminer la concentration des ions H d'un acide, on mènera donc depuis B une tangente à la courbe, qui rencontrera l'axe des conductibilités en O. L'ordonnée OA est proportionnelle à la concentration en ions H cherchée².

Neutralisation de mélanges d'acides ou de bases.

La répartition d'une base entre deux acides se fait proportionnellement à leur degré de dissociation. Si l'on ajoute de la soude à un mélange d'acides de force très différente, comme l'acide chlorhydrique et le phénol, dont la dissociation est négligeable par rapport à celle de HCl, l'alcali neutralisera tout d'abord l'acide le plus fort. La courbe de neutralisation du mélange présentera un minimum correspondant à l'acide chlorhydrique, tandis que le dernier point d'inflexion indiquera la neutralisation du phénol.

Lorsque la force des deux acides est voisine, la position du minimum de la courbe de neutralisation ne fournit plus de renseignement exact. Le calcul permet de retrouver la proportion des différents acides soumis à la neutralisation, lorsque: 1° il n'y a que deux ou trois acides dans le mélange en analyse, 2° les forces de ces acides sont connues et qu'elles sont différentes.

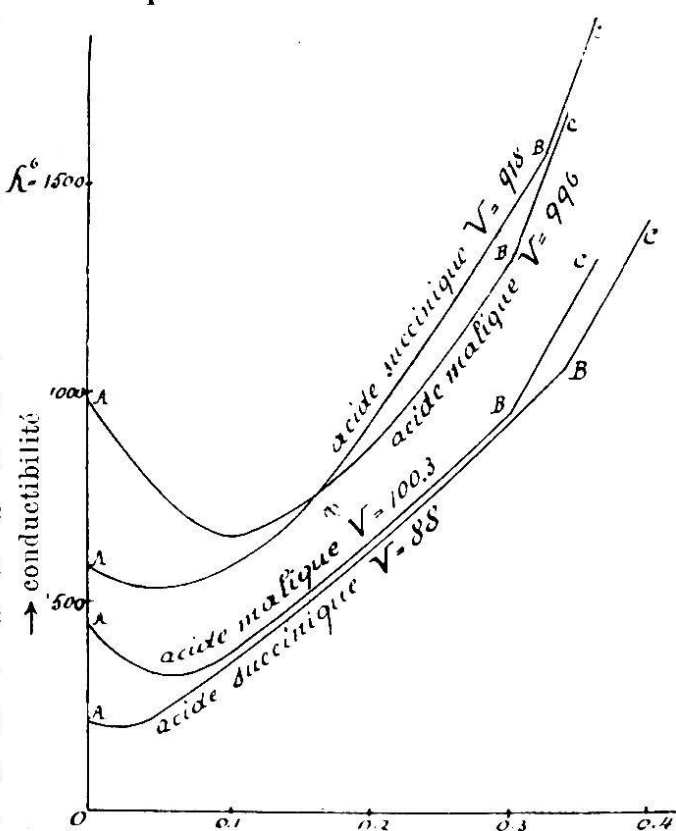
¹ Chez les acides relativement faibles.

² $OA = x_1 C_H + x_2 C_A$; C_H = concentration en ions gr. H par litre = C_A ; x_1 = conductibilité spécifique provoquée par 1 ion gr. d'H par litre = 0,34; x_2 = conductibilité spécifique provoquée par 1 ion gr. du radical acide A; varie de 0,04 à 0,025 suivant le poids mol. de l'acide.

Nous croyons inutile d'insister sur ces calculs, sans utilité dans l'analyse des vins. La seule application que nous ayons rencontrée concerne un mélange d'acide fort et d'acide faible, c'est-à-dire un cas très simple avec un minimum à la fin de la neutralisation de l'acide fort.

Neutralisation des acides bibasiques.

Les acides bibasiques se comportent comme des mélanges d'acides monobasiques. Lorsque les deux ions H sont fortement dissociés (H^2SO_4), on rentre dans le cas d'un mélange de deux acides forts. Ordinairement, l'un des groupes acides est beaucoup plus dissocié que l'autre ; l'acide se comporte alors comme un mélange d'un acide fort et d'un acide faible, mais la position du minimum de la courbe ne correspond à la neutralisation du groupe le plus fort que si la différence de dissociation entre les deux groupes COOH est considérable. Dans la plupart des cas, le minimum se produit avant la saturation du premier groupe acide (fig. 14) ; sa position est du reste variable avec la dilution.



→ cm³ KOH 1,0 et 0,1 N

Fig. 14.

Les courbes des acides dilués sont portées à une échelle dix fois plus grande.

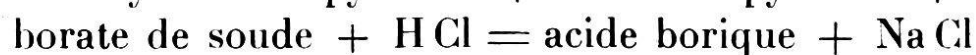
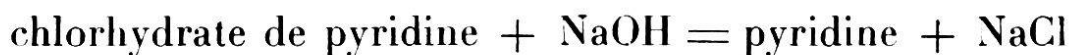
Chez les acides inorganiques, la différence de force de l'acide et des sels acides est généralement si grande (H^2SO_3 , H^3PO_4) que la courbe de neutralisation possède presque toujours un point de rebroussement après la saturation du

premier H. Chez les acides organiques polybasiques la différence de force est beaucoup moins grande.

Courbes de déplacement.

Un acide fort, introduit dans la solution d'un sel d'acide faible, déplace ce dernier de sa combinaison, comme une base forte met en liberté les bases faibles combinées. Ces réactions sont parmi les plus intéressantes que la méthode des conductibilités permet de suivre. Un grand nombre de dosages rigoureux deviennent possibles, qui ne pouvaient être effectués par les opérations gravimétriques ou volumétriques usuelles.

Le cas le plus simple est celui où la différence de force des acides ou des bases est considérable, comme dans les réactions :



La courbe de déplacement affecte alors la forme

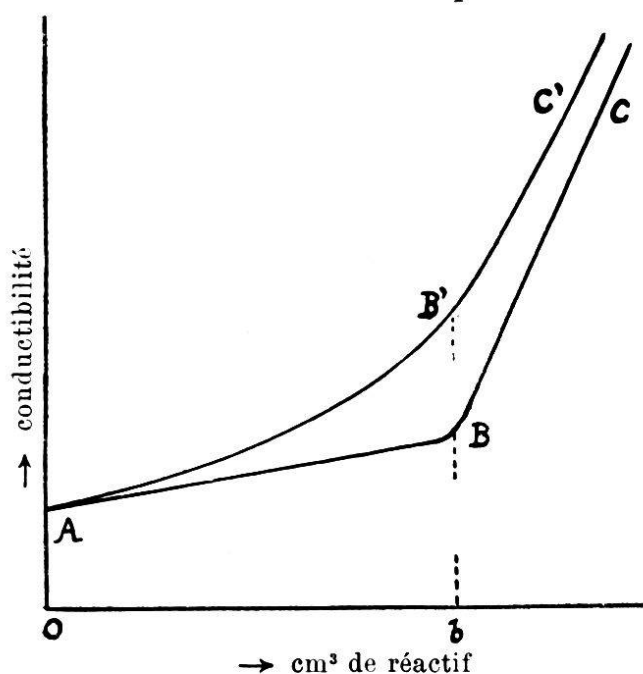


Fig. 15.

suivante (fig. 15). La droite AB est montante ou descendante suivant que la conductibilité ionique du radical acide faible est plus faible ou plus forte que celle du radical de l'acide fort, ou, s'il s'agit du déplacement d'un sel de base faible, que la conductibilité du radical de la base forte est plus grande ou plus petite.

Le segment AB est toujours descendant chez les courbes de déplacement de sels hydrolysés.

Lorsque la différence de force de l'acide réactif et de l'acide combiné est petite, la courbe devient continue (AB'C'). Le point final se trouve alors « sensiblement » à la rencontre d'une tangente menée depuis l'origine et de l'asymptote de B'C'. La solution exacte est donnée par le calcul de répartition d'une base entre deux acides, que nous ne reproduisons pas ici.

En pratique, les résultats seront d'autant plus précis que les segments AB et BC se rapprochent davantage de droites. Un artifice permet souvent de réaliser cette condition, lorsque l'acide combiné est un acide organique. On sait que dans les milieux fortement alcoolisés (plus de 50 % d'alcool) la dissociation des acides organiques diminue rapidement lorsque la concentration de l'alcool augmente ; la dissociation des acides forts, comme l'acide chlorhydrique, diminue aussi, mais plus lentement. Il en résulte que l'addition d'alcool exagère la différence de force entre l'acide organique combiné et l'acide minéral réactif et qu'une courbe, continue lorsque la titration est effectuée en solution aqueuse, possède une inflexion nette après l'addition d'une quantité suffisante d'alcool.

II^e PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Dosage de quelques éléments du vin par les courbes de précipitation.

Chlorures.

Les chlorures existent dans tous les vins, mais en quantité très variable, allant de quelques milligrammes à plusieurs décigrammes par litre. La statistique des vins, faite