

Une orientation de la Chimie analytique

Autor(en): **Dutoit, Paul**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **96 (1913)**

PDF erstellt am: **15.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90272>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Une orientation de la Chimie analytique

par

PAUL DUTOIT

Celui qui aborde l'étude de la chimie considère volontiers l'analyse — avec ses prescriptions minutieuses, ses recettes et ses manipulations — comme un art indispensable, mais de second ordre. L'esprit devant lequel se découvre le monde de la chimie s'enthousiasmera pour la belle ordonnance et l'apparente simplicité de l'organique, pour l'infinie variété de l'inorganique ou pour les généralisations de la physico-chimie ; il sera rarement séduit d'emblée par l'analyse qualitative et quantitative.

Cette impression du début ne persiste guère. Il ne faut pas une culture bien forte pour concevoir que l'analyse est encore la base la plus solide de la chimie ; qu'elle fut le commencement, comme elle sera la fin lointaine, de toutes les parties de cette science.

Mais ce n'est qu'à la maturité que l'on se prend à aimer l'analyse pour cela même qui vous rebutait au moment de l'initiation. Ces instructions méticuleuses et strictes — chauffez à ébullition, ajoutez le réactif goutte à goutte, laissez reposer six heures, filtrez..., que sais-je encore — qui reviennent à chaque page des milliers de volumes d'analyse ; ces prescriptions, ces règles, ces méthodes représentent une somme colossale d'observations. C'est la mine inépuisable où les théories

¹ Conférence donnée à la réunion annuelle de la Société helvétique des sciences naturelles, à Frauenfeld, le 10 septembre 1913.

s'alimentent. C'est aussi le bréviaire du chimiste; livre touffu qu'il faut lire *cum grano salis*, car à consulter les tradiments de l'analyse on trouve toujours matière à réflexion.

Si l'angle sous lequel le chimiste considère cette discipline varie avec les années, l'appréciation des progrès qu'elle fait sera bien différente d'un esprit à un autre.

On pourrait regarder les choses de haut et chercher à surprendre la chimie de demain — celle de la matière vivante — d'après les tâtonnements d'aujourd'hui. Il n'est pas douteux que si l'étude des grosses molécules avance lentement, c'est que nos procédés d'analyse, créés pour les petites molécules, sont incapables de permettre la spécification et la séparation de corps à gros poids moléculaires, même de composition chimique simple, comme l'amidon et les dextrines. Lorsqu'il s'agit de substances telles les ferments, toxines, antitoxines, précipitines, agglutinines et autres individus dont l'existence est déjà, à elle seule, problématique, c'est tout une nouvelle chimie analytique qui a dû se créer et qui est en formation. Elle s'appuie sur les théories physiques de l'électrisation de contact, sur des réactions physico-chimiques, mal définies et souvent capricieuses, et surtout sur des réactions biologiques autrement plus sensibles que les précédentes. A bien des points de vue, l'on pourrait considérer l'introduction des méthodes biologiques comme la plus importante des conquêtes récentes de l'analyse chimique.

Mais, on pourrait aussi voir le fait dominant dans un tout autre ordre d'idées : la connaissance des bases théoriques des réactions utilisées en gravimétrie. Ces réactions : précipitations, dissolutions, oxydations, décompositions par la chaleur, etc., s'effectuent suivant un processus et avec une vitesse qui sont maintenant connus; on sait les accélérer ou les ralentir par catalyse, comme on sait modifier l'équilibre final auquel elles aboutissent en agissant sur la température, la pression ou les masses réagissantes.

La théorie de la dissociation électrolytique ramène aux mêmes causes des phénomènes bien différents en apparence : l'influence des sels étrangers sur la solubilité d'un précipité, la

répartition d'un acide entre plusieurs bases, le virage des indicateurs colorés, pour ne citer que ceux-ci.

Les précipités qui « filtrent trouble » et les entraînements par les précipités, ces deux écueils de la gravimétrie, sont dûs à des phénomènes électriques que l'on commence à connaître et peuvent être souvent évités en modifiant la tension superficielle ou la charge des particules du précipité, suivant une loi à peu près établie. La formation de sels basiques, l'hydrolyse, les solutions solides — autres écueils — sont devenues familières et la théorie des complexes métalliques a jeté une vive clarté dans un des domaines les plus compliqués de l'analyse chimique, celui des solubilisations.

Bref, il s'est constitué, depuis une vingtaine d'années, sous l'influence des physico-chimistes et en premier lieu d'Ostwald, une chimie analytique théorique qui a singulièrement facilité la tâche des débutants. Là où l'on ne voyait que recettes et cas particuliers, on trouve quelques idées directrices, utiles au praticien, quand ce ne serait qu'à titre de procédé mnémotechnique.

On peut prévoir que la collaboration fructueuse de la chimie analytique et de la physico-chimie ne s'arrêtera pas là : l'une fournissant des faits sans cesse renouvelés et l'autre cherchant à les grouper en corps de doctrine. L'historien qui, plus tard, retracera les étapes successives de l'analyse chimique, considérera peut-être ce systémisme de la fin du XIX^e siècle comme une dominante de notre époque.

Le praticien, lui, sera tenté d'insister sur les progrès de la technique, dûs principalement au perfectionnement des appareils et à la production des hautes températures du four électrique et des basses températures de l'air liquide.

La science pure comme l'industrie ont profité de cette technique analytique nouvelle qui sépare par distillation fractionnée des gaz, réputés permanents il y a dix ans, et brûle de grandes masses de métaux aussi facilement que s'il s'agissait de charbon.

Ces perfectionnements ont du reste touché à tous les domaines de la chimie analytique, à l'électroanalyse, modifiée par l'introduction de cathodes et d'anodes rotatives, comme à l'analyse volumétrique des gaz.

Si l'on cherche enfin à apprécier les conquêtes modernes de l'analyse en parcourant la littérature scientifique de ces dernières décades, on constatera que sur plusieurs milliers de travaux originaux il en est bien peu qui soient orientés dans une des directions déjà citées. La grande majorité est consacrée à des recherches expérimentales, destinées à compléter l'édifice de l'analyse minérale classique.

Les principes de celles-ci sont, comme chacun le sait, de caractériser les éléments ou les principaux radicaux chimiques par des réactions spécifiques.

En gravimétrie, on isole l'élément ou le radical, ainsi spécifié, dans une combinaison, de composition constante et connue, qui est pesée. Les caractères analytiques étant généralement des combinaisons insolubles dans l'eau ou l'alcool, ou bien stables à haute température, ou encore volatiles dans certaines conditions, il conviendra de déterminer pour chaque précipité — et ils sont légion — sa composition constante ou non, sa solubilité à différentes températures et dans différentes conditions de milieu, l'influence des substances étrangères sur cette solubilité, l'entraînement d'impuretés lors de la précipitation, etc.

En électro-analyse, il a fallu de même déterminer pour chaque corps les conditions de milieu, de température, d'agitation, de densité de courant les plus favorables à un bon dépôt métallique ou à une réaction intégrale.

En volumétrie, où l'on ne pèse pas la combinaison caractéristique de l'élément à doser, mais où l'on détermine la quantité de réactif nécessaire pour parfaire la réaction, il a fallu multiplier les recherches sur les indicateurs de fin de réaction, leur sensibilité, les erreurs qu'ils peuvent provoquer.

Ces trois branches principales de la quantitative : l'analyse pondérale par précipitation, l'électroanalyse et la volumétrie sont en principe identiques à ce qu'elles étaient il y a cinquante ans ; elles se sont seulement accrues d'une quantité de caractères analytiques nouveaux, déterminés avec une précision toujours plus grande. Il y a eu, dans cette direction, un travail

dont on ne saurait assez apprécier l'importance et qui est peut-être la conquête la plus positive de l'analyse moderne.

Il me serait facile, Messieurs, de multiplier les différents aspects de cette science, attrayante pour les adeptes et rebu- tante pour les profanes, mais j'ai hâte de sortir des généra- lités et d'aborder, avec plus de souci du détail, un chapitre tout au moins. C'est d'une orientation de la chimie analytique vers les méthodes physiques dont je voudrais vous entretenir. Je crois que cette orientation est caractéristique et qu'elle entraî- nera toute l'analyse dans une voie nouvelle.

Il s'agit, en somme, de remplacer la pesée, opération qui n'est pas longue en elle-même, mais qui exige beaucoup de manipulations préalables — filtrations, calcinations, centrifu- gations, etc., — donc beaucoup de métier, par la détermina- tion d'une constante physique, effectuée directement sur la substance à analyser et dont la grandeur fournira le résultat quantitatif cherché. Ou bien, encore, de remplacer les indica- teurs colorés, utilisés en volumétrie, par des indicateurs « physiques », c'est-à-dire de nouveau par la détermination d'une constante.

* * *

Un individu chimique n'est pas caractérisé par les seules réactions chimiques dans lesquelles il intervient, mais, à un même degré, par toutes ses propriétés physiques : forme cris- talline, couleur, point de fusion, densité, tension de vapeur et tension superficielle, viscosité, compressibilité, refrangi- bilité, conductibilité thermique et électrique, pouvoir rota- taire, etc., etc.

Ces propriétés peuvent être nettement spécifiques, comme le sont par exemple les radiations émises par les corps radio- actifs, la phosphorescence ou les spectres d'émission et d'ab- sorption. La chimie analytique s'en est alors de suite emparée.

Est-il besoin de rappeler ici le rôle considérable que joue l'analyse spectrale; son importance capitale en ce qui concerne la recherche de nouveaux éléments; sa sensibilité qui lui per- met de déceler des traces de métal, là où toutes les autres mé-

thodes analytiques sont en défaut. Faut-il rappeler aussi que les spectres d'absorption de certains éléments, didyme ou samarium, par exemple, sont déjà perceptibles pour des centièmes de milligramme de substance et qu'un grand nombre de combinaisons organiques (matières colorantes) et inorganiques (sels colorés) sont identifiées par leur spectre d'un seul coup d'œil.

On sait aussi que plusieurs radicaux acides — nitrates, sels organiques, etc., — ont un spectre caractéristique dans l'infra-rouge; que les sels de certains métaux se colorent à basse température sous l'action des rayons Röntgen ou d'autres radiations, etc. Mais le nombre des propriétés physiques — atomiques ou moléculaires — nettement spécifiques n'est pas considérable. Par contre, plusieurs constantes physiques, sans être aussi reconnaissables, sont cependant influencées d'une manière très sensible par quelques éléments et radicaux chimiques ou par certaines formes de groupements atomiques dans la molécule organique.

La chimie analytique n'a retenu, d'abord, de toutes ces propriétés, que les spectres, à cause de leur extrême singularité et de la facilité avec laquelle on les détermine. Cependant, chaque constante physique — et l'on sait combien elles sont nombreuses — est susceptible de fournir un élément d'appréciation analytique, d'après le principe de l'identification par un nombre de coïncidences suffisant.

Choisissons, à titre d'exemple, la propriété qu'ont certains liquides de dévier le plan de polarisation de la lumière : le pouvoir rotatoire. C'est une propriété relativement peu répandue, qu'un faible pour mille de composés chimiques sont seuls à posséder, et parmi ceux-ci les essences.

Les chimistes qui ont fixé les propriétés chimiques et physico-chimiques de l'essence d'oranges ont constaté que cette substance a un pouvoir rotatoire, dextrogyre, de 90° . Et-ce à dire que tout liquide qui dévie le plan de polarisation à droite, du même nombre de degrés, soit de l'essence d'oranges ? Evidemment pas, et l'on pourrait réaliser un nombre indéfini de systèmes ayant un pouvoir rotatoire de 90° .

Mais l'essence d'oranges pure a une densité et un indice de réfraction déterminés. Si le liquide en analyse possède non seulement le même pouvoir rotatoire, mais encore le même indice de réfraction et la même densité, la probabilité qu'il soit de l'essence d'oranges a beaucoup augmenté.

D'une manière générale, la probabilité que deux systèmes, chimiquement différents, possèdent n propriétés physiques identiques en grandeur est d'autant plus faible que n est grand. En choisissant avec perspicacité les propriétés physiques qui servent à ces comparaisons, on se contentera généralement de deux ou trois coïncidences.

Le procédé est ici semblable à celui que le photographe utilise pour identifier deux empreintes digitales. La certitude n'est mathématique ni dans un cas ni dans l'autre, mais les chances d'erreurs peuvent être rendues infiniment faibles.

On conçoit, à première vue, que cette méthode n'est pas susceptible, sans autre, de généralisation. Elle ne peut qu'identifier deux individus ou deux systèmes chimiques. Or, si le nombre des individus chimiques — corps purs — est limité, le nombre des systèmes chimiques est indéfini.

Au début, les essences et les huiles relevaient seules de ce procédé d'analyse ; depuis, les applications se sont multipliées, surtout en technologie et dans le domaine des denrées alimentaires. On s'est rendu compte que beaucoup de systèmes chimiques ne pouvaient — de par leur origine — contenir qu'un nombre limité de constituants.

Ainsi la métallographie, cette brillante conquête de l'analyse moderne, repose tout entière sur le fait qu'un alliage métallique renferme quelques combinaisons définies seulement et toujours les mêmes.

La surface polie d'un morceau d'acier, attaquée par un réactif doux, puis examinée au microscope, laisse voir des cristaux de couleur, de forme et de système cristallin différents. On peut identifier ces cristaux avec le petit nombre de combinaisons définies que le fer et le carbone (éventuellement souillés par P, Si, Mn) sont susceptibles de former. Suivant que l'on voit sur la surface polie, de la ferrite, de l'osmondite,

de la cémentite, de la perlite, etc., et suivant les proportions de ces cristaux, on déduira la composition de l'acier et sa pré-histoire. Pour cette analyse, deux propriétés physiques : couleur et forme cristalline ont suffi, car le nombre des individus chimiques à identifier était limité.

* * *

Les relations stoechiométriques, établies par la physico-chimie, ont permis à l'analyse par identification physique de faire un nouveau pas en avant.

On sait que les caractères d'une substance pure dépendent du poids moléculaire, de la composition et de la constitution de cette substance. Ces relations sont assez bien précisées — en ce qui concerne quelques constantes physiques tout au moins — pour être exprimées numériquement sous forme d'équation reliant deux ou plusieurs variables. Il y a eu, dans cette direction, un effort considérable pendant la seconde moitié du XIX^e siècle; le chimiste étant guidé dans certains cas par les grandes théories de la physique mathématique, tandis que dans d'autres cas il se bornait à établir sa loi par des comparaisons nombreuses, c'est-à-dire par voie expérimentale ou empirique.

L'étude de la stoechiométrie — c'est le nom par lequel on désigne cette partie de la chimie — s'était ralentie dans ces derniers vingt ans, mais reprend de l'actualité sous l'influence du superbe développement de la physique.

On connaît des relations numériques assez précises entre la densité, la tension superficielle, l'indice de réfraction, la dispersion, etc., et la constitution chimique. D'autres relations, moins exactement formulées, mais connues cependant dans leurs grandes lignes, existent entre la viscosité, la constante diélectrique, le pouvoir rotatoire magnétique, la compressibilité, etc., et les caractères chimiques des liquides.

La chimie analytique s'est emparée de quelques-unes de ces relations, car chaque équation diminue d'au moins une unité le nombre des constantes physiques nécessaires à une identification.

On pourrait même concevoir une analyse quantitative rigoureuse, basée sur la connaissance d'autant de constantes physiques et d'équations stoechiométriques que la substance à analyser contiendrait d'éléments ou de groupements caractéristiques différents.

Parmi les résultats pratiques les plus importants, obtenus dans cette direction, il faut citer en premier lieu la détermination des poids atomiques à partir des densités de gaz. Chacun sait avec quelle précision ces déterminations indirectes ont été effectuées, au laboratoire de Genève, et que la méthode physico-chimique s'est révélée supérieure aux meilleures méthodes gravimétriques.

Les analyses indirectes, à partir des constantes optiques (réfraction et dispersion), sont également entrées, depuis trente ans, dans la pratique des laboratoires de chimie organique.

Mais il faut bien remarquer que, jusqu'à présent, ces méthodes stoechiométriques ne s'appliquent qu'aux corps purs — c'est-à-dire à une infime minorité des systèmes soumis à l'analyse — et que leur principal intérêt n'est pas d'ordre analytique. Elles sont plus utiles comme moyen de vérification de la pureté ou de la constitution d'individus chimiques que comme procédé d'analyse courante.

* * *

Une autre utilisation des propriétés physiques, beaucoup plus générale, consiste à combiner une réaction chimique, spécifique de l'élément que l'on cherche à doser, avec la détermination d'une constante.

En voici trois exemples très différents :

Un liquide contient, à côté de plusieurs substances sans action sur la lumière polarisée, deux corps optiquement actifs — de l'albumine et du glucose. On coagulera l'albumine par un réactif approprié, sans action sur le glucose, et on déterminera le pouvoir rotatoire : ce sera celui du glucose. La différence du pouvoir rotatoire avant et après la coagulation donne l'albumine.

Autre exemple : L'analyse quantitative d'une solution contenant, entre autres, des traces de sulfates, a montré que ces sels sont les seuls qui réagissent avec le chlorure de baryum. L'addition de BaCl_2 provoquera un trouble, soit une suspension de BaSO_4 pur. Au lieu de filtrer, puis de peser, on pourra noter une propriété de la solution qui soit fonction de la quantité du précipité en suspension. L'opacité, par exemple. De fait, un instrument, le néphélomètre, a été créé pour comparer l'opacité de deux suspensions, comme le colorimètre sert à comparer l'intensité de couleur.

En graduant le néphélomètre, pour chaque espèce de suspension, l'appareil se prête à la détermination quantitative de traces de tous les précipités caractéristiques de la gravimétrie. La méthode semble plus exacte que l'analyse par pesée lorsqu'il s'agit du dosage de quantités très petites.

Encore un dernier exemple : Les mêmes précipités que l'on évalue quantitativement, au moyen du néphélomètre, lorsqu'ils existent à l'état de traces, peuvent être dosés par une autre propriété physique lorsqu'ils sont abondants.

Si l'on prend la densité d'un volume déterminé de solution, avant et après l'introduction du réactif précipitant, on déduira par un calcul très simple le volume du précipité et son poids, à condition de connaître, une fois pour toutes, la densité du solide qui s'est formé. Un artifice permet même de remplacer la détermination de la densité par celle d'une autre propriété plus facile à obtenir avec précision.

Cette méthode, qui serait très générale, s'est malheureusement heurtée à une difficulté imprévue, restreignant son emploi. Les densités de plusieurs précipités ne sont pas des constantes spécifiques mais varient suivant la concentration des solutions réagissantes, la température, etc.

Je pourrais multiplier les exemples d'analyse quantitative effectuées, comme les précédentes, sans peser la combinaison à caractère analytique et sans mesurer le réactif. Il n'y a guère de chimiste, appelé à répéter fréquemment un même dosage, qui n'ait créé, à son usage personnel, un de ces procédés physico-chimique d'analyse. Cependant, malgré les services jour-

naliers que la méthode rend, on ne peut pas dire qu'elle soit générale et susceptible de s'appliquer, comme la gravimétrie, à l'infinie variété des corps soumis à l'analyse.

* * *

Une nouvelle étape est franchie — qui cette fois mène bien près du but — par la volumétrie physico-chimique. Le principe est toujours de combiner les réactions caractéristiques de l'analyse classique avec la détermination d'une propriété physique, mais l'opération devient semblable à celle de la volumétrie ordinaire, car on ajoute un réactif titré, en quantité exactement mesurée, et l'on note la constante après chaque addition. On interprète ensuite l'expérience, soit par le calcul, soit plus simplement par une construction graphique, c'est-à-dire en portant les deux variables (cc. de réactif et valeur numérique de la constante) sur un système d'axes rectangulaires. Les points représentatifs se placent sur des droites ou sur des courbes et l'on note la position des points singuliers, qui tous présentent un intérêt analytique.

On peut dire que la volumétrie physico-chimique est plus ancienne que la volumétrie ordinaire, mais que les applications systématiques de ce principe sont relativement récentes.

Chacun connaît l'expérience classique qui consiste à ajouter du chlorure ferrique, en quantité pesée, à de l'eau et à noter le point de fusion de ces solutions. La courbe représentative (température de fusion en ordonnées et cc. de réactif en abscisse) passe par une série de maxima, et la théorie prévoit que chacun de ces maxima correspond à une combinaison définie entre le FeCl_3 et l'eau. Il est certain que ce n'est pas là une opération courante et que le chimiste qui répète cette expérience sur de nouveaux sels ne cherche pas un procédé de dosage, mais veut trouver et définir des combinaisons entre le sel et l'eau.

On sait combien cette méthode s'est répandue — sous le nom d'analyse thermique — et qu'elle a permis d'établir la formule de combinaisons définies dont on ne soupçonnait pas

l'existence. On sait aussi que l'application de l'analyse thermique à l'étude des alliages — en pleine activité maintenant — a seule permis de débrouiller cette partie si importante de la technologie. C'est à bien des titres une des belles conquêtes récentes de l'analyse.

Lorsqu'on remplace la détermination des points de fusion par celle des viscosités, la courbe représentative présente aussi un ou plusieurs points singuliers, s'il y a combinaison entre les deux liquides mis en œuvre. La chimie organique a fait largement usage de ces indicateurs physiques et de plusieurs autres qu'il serait trop long de mentionner.

Enfin, chacun connaît le rôle capital que les tensions de vapeur, les solubilités, la conductibilité et le potentiel électrique ont joué dans l'établissement de la formule exacte d'une foule de composés — sels doubles complexes ou combinaisons moléculaires.

Je reviens à l'analyse pure, où les premières applications des « indicateurs physiques » se sont manifestées en électro-analyse. Le potentiel à la cathode indique à tout instant de l'électrolyse quel est le métal en train de se déposer. En arrêtant l'opération à la fin de la précipitation de chaque métal, on réalise des opérations quantitatives avec le potentiel comme indicateur de fin de réaction.

Une autre application, hésitante à ses débuts, mais systémisée depuis quelque six ans, est l'emploi de la conductibilité électrique comme indicateur de fin de réaction. A l'heure actuelle on peut déjà effectuer, par la méthode des conductibilités, plus de la moitié des analyses minérales relevant jusqu'ici de la seule gravimétrie. Dans tous ces cas il y a économie de temps et gain de précision : les principaux avantages de la méthode étant de supprimer le « métier » que des opérations comme les filtrations, dessications, calcinations impliquent et de renseigner exactement sur l'erreur maximum qui entache l'analyse.

Plusieurs laboratoires industriels ont adopté le procédé, et il est à prévoir que celui-ci supplantera peu à peu la gravimétrie, partout où le chimiste doit effectuer un grand nombre

de dosages d'un même élément (analyse des engrais, eaux, vins, etc., contrôle de fabrication). Dans certaines circonstances, l'expérience peut être ramenée à deux déterminations de la conductibilité électrique, l'une avant et l'autre après l'addition d'un excès de réactif titré.

Une autre propriété physique, le potentiel électrique, est susceptible de remplacer les conductibilités comme indicateur de fin de réaction. Quelques essais isolés, entrepris il y a une vingtaine d'années, ont été repris récemment avec succès. Le procédé est plus avantageux que celui des conductibilités pour quelques réactions analytiques : oxydations, réductions, séparation des métaux lourds et semble avoir de l'avenir.

Mentionnons encore la tension superficielle qui paraît avoir trouvé une application intéressante en acidimétrie.

* * *

Avant de terminer cet exposé, sommaire et plein de lacunes, je voudrais essayer de résumer, en quelques mots, le rôle que les déterminations physiques semblent appelées à jouer en analyse chimique.

C'est au début et à la fin de chaque chapitre nouveau d'analyse que les méthodes physiques trouvent généralement leur emploi. Au début, car le chimiste sera souvent guidé dans ses essais par des propriétés caractéristiques (spectre, pouvoir rotatoire, etc.) qui facilitent son travail d'investigation. Mais le problème à résoudre étant de nature chimique, ce sont des considérations d'ordre chimique, basées sur des rapports de masses, qui resteront dominantes.

Lorsque la méthode chimique d'analyse est bien établie, vérifiée pour tous les cas qui peuvent se présenter, les déterminations physiques interviendront de nouveau, non plus comme facteur de recherche, mais comme procédé d'analyse courante.

Chaque fois qu'une analyse, comportant des opérations qui exigent du métier (filtrations, calcinations, etc.), peut être remplacée par la détermination d'une constante physique, il nous semble qu'il y aura avantage à choisir cette dernière mé-

thode. On supprime ainsi l'équation personnelle et le chimiste est exactement renseigné sur la précision de son dosage.

Si les méthodes physiques — parmi lesquelles il convient de faire une place importante à la volumétrie physico-chimique — ne peuvent actuellement se substituer à la gravimétrie, dans tous les cas qui relèvent de ce procédé, elles sont déjà susceptibles d'un emploi assez étendu, particulièrement en analyse minérale.

Notre conviction est que la majeure partie des dosages gravimétriques pourront être transposés — car il ne s'agit en somme que d'une simple transposition — en volumétrie physico-chimique et que le chimiste fera de plus en plus emploi d'un procédé qui rend l'analyse automatique et ne laisse à l'expérimentateur que le soin d'interpréter des données dont il connaît la précision.
