



CULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LILLE

Année scolaire
1922-1923

THÈSE

N° 75

POUR

LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

Présentée et soutenue le 21 Juillet 1923, à 7 heures

Par DEHORTER (Léon-Elie-Emmanuel) *, **, U A.

Né le 24 octobre 1884, à Bourbourg (Nord)

MARCHE DICHOTOMIQUE DE SÉPARATION

et

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

des Métaux alcalino-terreux

Le Candidat répondra, en outre, aux questions qui lui seront adressées
sur les différentes parties de l'enseignement pharmaceutique

Président de la Thèse : M. GÉRARD Ernest

MM. VALLÉE

Suffragants :

FOCKEU

POLONOVSKI

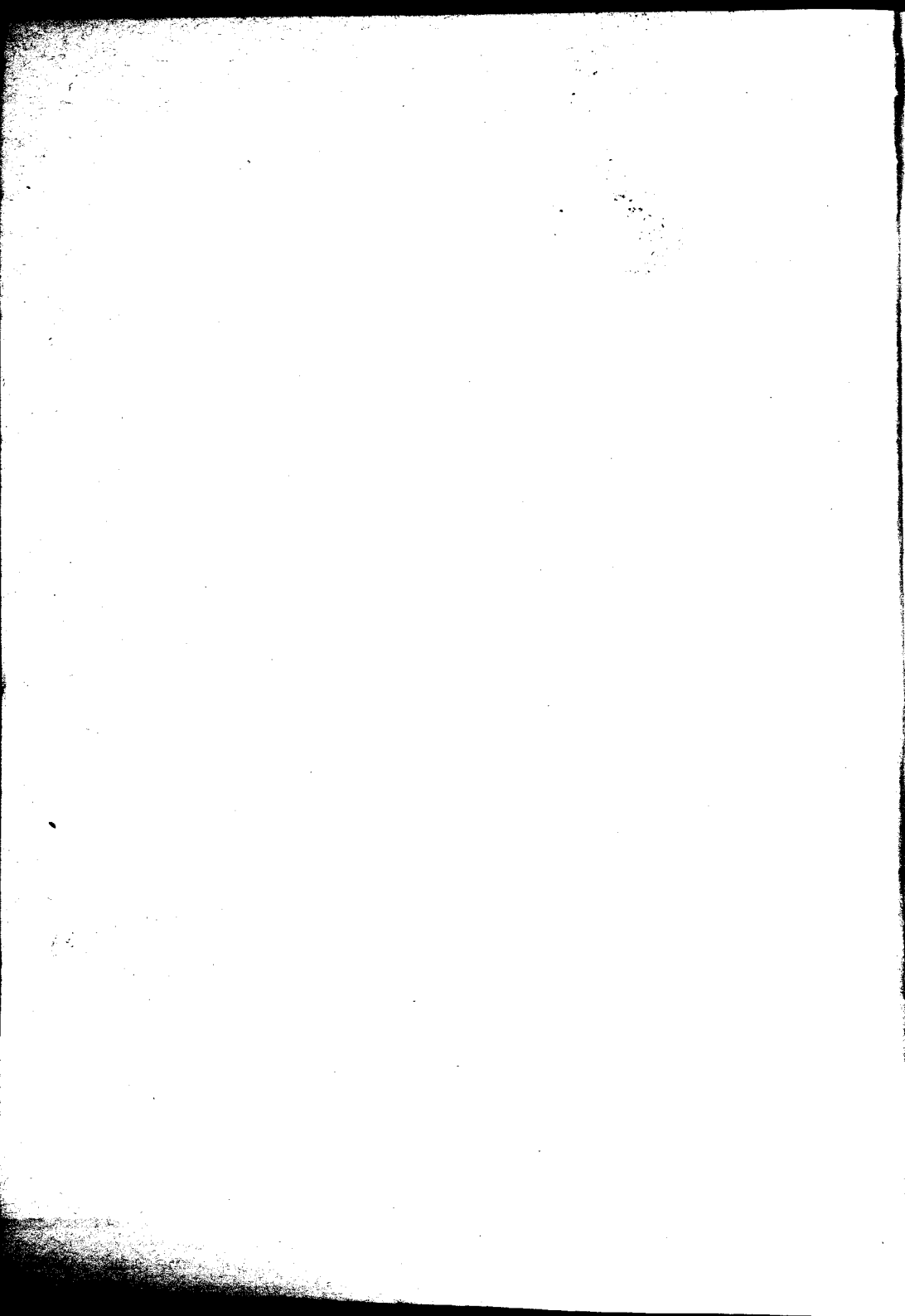


IMPRIMERIE-LIBRAIRIE CAMILLE ROBBE, ÉDITEUR

O. MARQUANT, Successeur

LILLE — 98, Rue Léon-Gambetta. 98 — LILLE

1923



FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LILLE

Année scolaire
1922-1923

THÈSE

N° 75

POUR

LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

Présentée et soutenue le 21 Juillet 1923, à 7 heures

Par DEHORTER (Léon-Elie-Emmanuel) * * * A.

Né le 24 octobre 1884, à Bourbourg (Nord)

MARCHE DICHOTOMIQUE DE SÉPARATION

et

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

des Métaux alcalino-terreux

*Le Candidat répondra, en outre, aux questions qui lui seront adressées
sur les différentes parties de l'enseignement pharmaceutique*

Président de la Thèse : M. GÉRARD Ernest.

Suffragants :

{	MM. VALLÉE.
	FOCKEU.
	POLONOVSKI.



IMPRIMERIE-LIBRAIRIE CAMILLE ROBBE, ÉDITEUR

O. MARQUANT, Successeur

LILLE — 98, Rue Léon-Gambetta. 98 — LILLE

1923

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Doyen : M. P. CHARMEIL (*, I. ☺). — Assesseur : M. GÉRARD E. (*, I. ☺)

Clinique médicale :	MM. LEMOINE (*, I. ☺), professeur, (COMBEMALE (O. *, I. ☺, M), id.
Clinique chirurgicale :	{ GAUDIER (*, ☼, I. ☺), id. LAMBRET (O. *, I. ☺), id.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques :	CHARMEIL (*, I. ☺), id.
Clinique obstétricale :	BUE (*, I. ☺), id.
Pathologie interne et expérimentale et Clinique des maladies de l'appareil digestif	SURMONT (*, I. ☺), id.
Pathologie externe et Clinique des maladies des voies urinaires :	POTEL (*, ☼, I. ☺), id.
Anatomie pathologique et Pathologie générale :	CURTIS (*, I. ☺), id.
Hygiène et Bactériologie :	BRETON (*, I. ☺), id.
Physiologie :	DUBOIS (*, I. ☺), id.
Anatomie :	DEBIERRE (*, I. ☺), id.
Histologie :	LAGUESSE (*, I. ☺), id.
Chimie minérale et Toxicologie :	VALLÉE (I. ☺), id.
Chimie organique :	LAMBLING (*, I. ☺), id.
Physique médicale :	DOUMER (*, I. ☺), id.
Matière médicale et Botanique :	FOCKEU (*, I. ☺, ☼, ✕), id.
Pharmacie et Pharmacologie :	GÉRARD (Efnest), (*, I. ☺), id.
Zoologie médicale et pharmaceutique :	{ VERDUN (*, I. ☺, ☼), id. DESOIL (*, I. ☺), suppl.
Accouchements et Hygiène de la première enfance :	PAUCOT, professeur
Clinique chirurgicale infantile et Orthopédie :	LE FORT (O. *, ☼, I. ☺, O. ✕), prof.
Clinique psychiatrique :	RAVIART (*, I. ☺), id.
Clinique médicale infantile :	CARRIÈRE (*, I. ☺), id.
Thérapeutique :	MINET (I. ☺), id.
Médecine opératoire :	VANVERTS (*, I. ☺), id.

Professeurs titulaires non pourvus de chaire

MM. BÉDART (O. *, I. ☺, ✕), GÉRARD (Georges) (I. ☺, ✕), INGELRANS (I. ☺).

COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique ophtalmologique :	MM. GÉRARD (G.) (I. ☺, ✕) Chargé du Cours
Clinique des maladies du système nerveux :	INGELRANS (I. ☺), id.
Clinique oto-rhino-laryngologique :	DEBEYRE M. (*, ☼, A. ☺), id.
Crénothérapie et Climatothérapie	PIERRET René (A. ☺) id.
Médecine légale :	LECLERCQ (*, ☼, I. ☺), id.
Chimie analytique :	POLONOVSKI (☼), id.
Physique pharmaceutique :	SONNEVILLE (A. ☺), id.
Parasitologie :	DUHOT, id.
Déontologie	BERTON (*, I. ☺), id.

Doyens honoraires : MM. DE LAPERSONNE (*, I. ☺), COMBEMALE (O. *, I. ☺, M)

Professeurs honoraires : MM. MONIEZ (O. *, I. ☺), MORELLE (I. ☺), CALMETTE (C. ✕), LESCOEUR (I. ☺), BAUDRY (*, I. ☺, ✕), DUBAR (O. *, I. ☺), WERTHEIMER (*, I. ☺).

Agrégés en exercice :

MM. DESCOMPS (I. ☺), DEBEYRE (*, ☼, A. ☺), PIERRET (A. ☺), LECLERCQ (*, ☼, I. ☺), DESOIL (*, I. ☺), PELLISSIER, DUHOT, GÉRARD, M. (☼, A. ☺), MORVILLEZ, POLONOVSKI (☼).

La Faculté a décidé que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend y attacher aucune approbation ni improbation. (Décision de la Faculté en date du 28 février 1878).

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
MONSIEUR LE PROFESSEUR ERNEST GÉRARD
PROFESSEUR DE PHARMACIE ET DE PHARMACOLOGIE
Chevalier de la Légion d'Honneur



A MA FEMME

A MA MÈRE

MEIS ET AMICIS

Au début de ce travail, nous saisissons avec empressement l'occasion qui nous est offerte de témoigner notre reconnaissance à tous les Maîtres qui ont contribué à notre éducation scientifique.

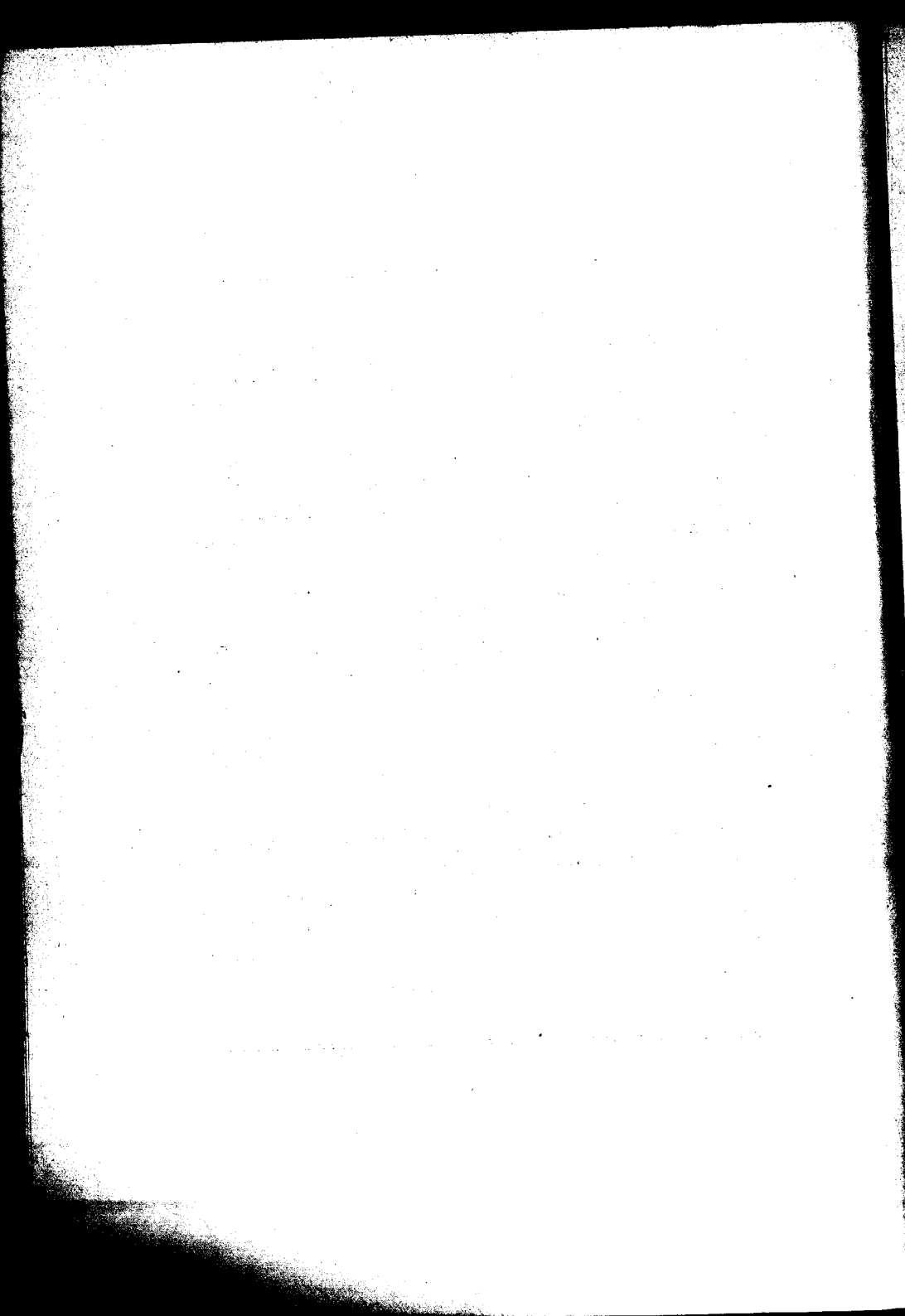
Près de chacun d'eux, nous avons connu un accueil aimable et une bienveillance inlassable qui nous ont permis de mener de front nos études médicales et pharmaceutiques. Nous en garderons toujours un souvenir reconnaissant.

Qu'il nous soit permis cependant d'exprimer notre particulière gratitude à M. le Professeur E. GÉRARD qui a bien voulu s'intéresser à nous au cours de nos études et dont les conseils précieux nous ont été particulièrement utiles.

MM. les Professeurs VALLÉE, DOUMER, FOCKEU et DESOIL dont nous nous rappelons avec plaisir les intéressantes leçons, furent pour nous des maîtres pleins de bienveillance et d'amabilité.

Le temps ne saurait effacer le souvenir de la sympathie qu'ils nous ont témoignée.

M. le Professeur agrégé POLONOVSKI après nous avoir indiqué le sujet que nous avons traité, a bien voulu s'y intéresser : Qu'il reçoive ici tous nos remerciements.



PREMIÈRE PARTIE

Action des Hyposulfites et Sulfites alcalins
sur les
solutions salines des métaux alcalino-terreux

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1000 S. MICHIGAN AVE. CHICAGO, ILL. 60607

CHAPITRE I

Les métaux alcalino-terreux sont par ordre de poids atomiques croissants :

Calcium Ca = 40.09.

Strontium Sr = 87.62.

Baryum Ba = 137.34 (1)

Comme les métaux alcalins, ils décomposent l'eau à froid, mais ils s'en distinguent par leur bivalence et par le fait que leurs sulfates, carbonates et phosphates neutres sont insolubles ou très peu solubles.

On les trouve dans la nature à l'état de sulfates :

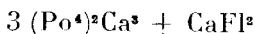
1^o Anhydrite, karsténite, gypse (So^4Ca).

2^o Barytine (So^4Ba).

3^o Célestine (So^4Sr).

On trouve le calcium sous forme d'une combinaison de fluorure et de phosphate de calcium ou apatite.

(1) Déterminations de la Commission internationale de 1910.



Mais c'est surtout sous forme de carbonates que ces métaux se trouvent en abondance.

Le carbonate de calcium existe à l'état cristallisé sous deux formes appartenant à des systèmes différents :

Le prisme orthorhombique et le rhomboèdre.

Sous la première forme on le désigne sous le nom d'aragonite. Il est alors isomorphe du carbonate de baryum $\text{Co}^{\text{+}}\text{Ba}$ (withérite) et du carbonate de strontium $\text{Co}^{\text{+}}\text{Sr}$ (strontianite).

Sous la forme rhomboédrique, le carbonate de calcium constitue le spath. Il est isomorphe avec les carbonates de magnésium, de zinc et de fer.

Le carbonate de calcium est plus abondant encore sous la forme amorphe (craie, blanc d'Espagne, blanc de Meudon, calcaire), ou cristallisé d'une façon confuse (marbre, albâtre).

Ces métaux présentant entre eux de grandes similitudes, il n'est pas étonnant que leurs sels aient des réactions assez semblables pour que l'on puisse les confondre.

Nous avons exposé dans les tableaux qui suivent les caractéristiques qui différencient ces corps et les réactions similaires auxquelles ils donnent naissance.

Cette similitude des propriétés chimiques du baryum et du strontium d'une part et du strontium et du calcium d'autre part est d'ailleurs si forte que l'on conçoit aisément qu'aucun réactif ne puisse permettre la séparation **rapide, totale et simple** de ces trois métaux.

ACTION DES RÉACTIFS

sur les Métaux du 6^{me} groupe à l'état de sels dissous

A. — RÉACTIONS SIMILAIRES

RÉACTIFS	BaCl ²	SrCl ²	CaCl ²
HCl au 1/5	0	0	0
H ² S et (AzH ⁴) ² S	0	0	0
NaOH ou KOH	Ba(OH) ² ppté blanc	Sr(OH) ² ppté blanc	Ca(OH) ² ppté blanc
CO ³ Na ² ou CO ³ K ²	CO ³ Ba ppté blanc	CO ³ Sr ppté blanc	CO ³ Ca ppté blanc gélatineux à froid cristallin à chaud
CO ³ (NH ⁴) ²	CO ³ Ba ppté blanc	CO ³ Sr ppté blanc	CO ³ Ca ppté blanc
se forme même en présence de NH ⁴ Cl			
PO ⁴ Na ² H	PO ⁴ BaH ppté blanc	PO ⁴ SrH ppté blanc	PO ⁴ CaH ppté blanc
solubles dans les acides minéraux et CH ³ CO ² H			

ACTION DES RÉACTIFS

sur les métaux du sixième groupe à l'état de sels dissous

B. RÉACTIONS DIFFÉRENTIELLES

RÉACTIFS	BaCl ²	SrCl ²	CaCl ²
SO ⁴ H ² au 1/10 ou sulfate dissous	SO ⁴ Ba ppté blanc immédiat	SO ⁴ Sr ppté blanc surtout à l'ébullition.	SO ⁴ Ca ppté blanc, mais seulement en liqueur concentrée ou en présence d'alcool.
SO ⁴ Ca ou So ⁴ (NH ⁴) ² à 2 %	SO ⁴ Ba ppté blanc immédiat	SO ⁴ Sr ppté blanc faible surtout à l'ébullition.	0
SO ⁴ Sr	SO ⁴ Ba ppté blanc très faible	0	0
CrO ⁴ K ²	CrO ⁴ Ba ppté jaune sol. dans HCl, NO ³ H, peu sol. dans CH ³ CO ² H.	CrO ⁴ Sr ppté jaune surtout en présence d'un vol. d'alcool à 60°.	0 sauf avec des liqueurs concentrées ou en présence d'alcool fort.
Cr ³ O ⁷ K ² Cr ³ O ⁷ (NH ⁴) ² Cr ³ O ⁷ Na ² avec des liq. neutres ou acétiques CrO ⁴ Sr	CrO ⁴ Ba ppté jaune sol. dans HCl, NO ³ H, peu sol. dans CH ³ CO ² H.	0 sauf avec les bichromates pour certains sels organiques.	0
SiF ⁶ H ² 1 à 2 c/c d'acide pur à 20° B pour 10 c/c de liqueur.	SiF ⁶ Ba ppté blanc cristallin favorisé par la chaleur et l'addition de 1/2 vol. d'alcool à 90°.	0 sauf en liqueur très concentrée ou en présence de plus de 1/2 volume d'alcool à 90°.	0
C O ⁴ (NH ⁴) ²	C ² O ⁴ Ba ppté blanc un peu sol. dans CH ³ CO ² H quand il est fraîchement précipité.	C ² O ⁴ Sr ppté blanc très peu sol. dans CH ³ CO ² H.	C ² O ⁴ Ca ppté blanc mis dans CH ³ CO ² H
Tous trois sont solubles dans les acides minéraux.			
FeCy ⁶ K ⁴	FeCy ⁶ BaK ² ppté blanc La chaleur, le NH ⁴ Cl, l'alcool favorisent les précipitations.	Rien à froid ni à chaud, sauf en liqueur concentrée à l'ébull.	FeCy ⁶ CaK ² ppté blanc
Coloration communiquée à la flamme de l'alcool ou du bunsen par les sels volatils.	Vert jaunâtre	Rouge pourpre	Rouge orangé
S ² O ³ Na ²	S ² O ³ Ba précip. blanc, cristallin très peu solubles dans l'eau et surtout dans les solutions alcooliques.	S ² O ³ Sr précipité blanc très soluble dans l'eau et les solutions alcooliques.	S ² O ³ Ca précipité blanc, très soluble dans l'eau et les solutions alcooliques.
SO ³ Na ²	SO ³ Ba précipité blanc très peu soluble en milieu alcoolique.	SO ³ Sr précipité blanc très peu soluble en milieu alcoolique.	SO ³ Ca précipité blanc, soluble en milieu alcoolique.

Le seul examen de ces tableaux montre combien est délicate la séparation même qualitative du baryum, du strontium et du calcium. Aussi, n'est-il pas surprenant que nous nous trouvions en présence d'un grand nombre de méthodes dichotomiques pour la reconnaissance de chacun de ces éléments, lorsqu'au cours d'une analyse nous arrivons au groupe des trois métaux alcalino-terreux précipités par le carbonate d'ammonium.

Parmi les méthodes habituellement employées, les unes fort minutieuses exigent beaucoup de temps et de pratique ; les autres plus rapides sont peu sensibles et sujettes à erreurs, aussi, nous a-t-il semblé intéressant d'étudier un procédé de séparation rapide de ces métaux préconisé par M. le Professeur Michel POLONOVSKI dans un mémoire présenté à la Société Chimique de France en mai 1922.

Avant de l'exposer, nous estimons utile de résumer les méthodes généralement employées en signalant succinctement leurs inconvénients.



CHAPITRE II

Exposé des méthodes ordinairement employées

1^o **Exposition.** — Dans la méthode classique (FRÉSENIUS, TREADWELL), après avoir éliminé les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium, on transforme les métaux alcalino-terreux en carbonates insolubles par l'addition de carbonates d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium. Les carbonates sont dissous puis convertis en azotates par l'acide azotique. La solution est ensuite évaporée. Les azotates desséchés, — mais non calcinés — sont alors repris par un mélange d'alcool absolu et d'éther qui dissout l'azotate de calcium et laisse insoluble les azotates de strontium et de baryum. Dans la solution, on caractérise le calcium à l'aide de réactifs appropriés. Après redissolution des résidus dans l'eau, on les transforme en carbonates qui sont transformés en chlorures par l'acide chlorhydrique. Ces sels évaporés à sec sont séparés par l'alcool.

Critique. — Le principal défaut de cette méthode est d'être longue et imparfaite, car il peut se produire des entraînements quand il existe une forte proportion de certains métaux par rapport aux autres. D'autre part,

elle est coûteuse, d'un maniement délicat et ne saurait assurer une précision rigoureuse, les poids de baryum trouvés étant toujours un peu trop faibles. Aussi a-t-on apporté à ce procédé une foule de variantes.

2° Exposition. — Dans la solution chlorhydrique des carbonates, le baryum peut être éliminé par l'acide hydrofluosilicique, puis on peut :

a) Soit reproduire les carbonates de strontium et de calcium, les dissoudre dans l'acide azotique et séparer les azotates par l'alcool :

b) Soit constater dans la liqueur la présence du strontium par l'acide sulfurique étendu ou le sulfate de calcium, et dans une autre portion de la liqueur chlorhydrique débarrassée à l'ébullition du baryum et du strontium par l'acide sulfurique au cinquième, rechercher le calcium par l'oxalate d'ammonium en milieu acétique ou ammoniacal.

Critique. — L'emploi de l'acide hydrofluosilicique n'est pas sans inconvénients :

a) Un excès de réactif gêne pour les recherches du strontium et du calcium, aussi faut-il n'y ajouter que les quantités strictement nécessaires.

b) De plus, l'élimination du baryum n'est complète que si l'on opère en présence d'alcool qui devra être évaporé pour les recherches du strontium par So^4H^2 ou les sulfates dilués, car So^4Ca peut précipiter en milieu alcoolique.

c) De plus, ce réactif précipite parfois en flocons géla-

tineux par l'addition d'un sel de strontium ou de calcium (ces flocons se dissolvent à chaud et la liqueur refroidie reste limpide).

d) D'autre part, il doit être de préparation récente, car s'il est altéré, il précipite le strontium et le calcium.

3^e Exposition. — Aussi beaucoup de chimistes ont-ils pris l'habitude d'éliminer le baryum par le bichromate de potassium. FRESSENIUS conseille après avoir séparé le calcium à l'état d'azotate par l'alcool, de précipiter le baryum par le chromate de potasse additionné d'acide acétique et d'identifier ensuite le strontium par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque.

Critique. — Du calcium peut être entraîné et précipité ainsi que du strontium : pour éviter cet inconvénient, il est d'usage de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité produit par le carbonate et de séparer les chlorures par l'alcool ; cette méthode est alors aussi délicate que le procédé classique.

4^e Exposition. — M. VILLIERS, pour séparer le baryum, emploie du chromate de potasse acétique : une portion de la solution chlorhydrique des carbonates est traitée après évaporation à sec par ce réactif qui précipite le baryum ; le strontium est caractérisé dans la liqueur filtrée par du sulfate de calcium. Une autre portion de la solution chlorhydrique des carbonates sert à rechercher le calcium en milieu ammoniacal par l'oxalate d'ammonium, après élimination du baryum et du strontium au moyen d'acide sulfurique.

5^o Exposition. — LEXTREIT préconise le procédé suivant : Les carbonates terreux sont dissous dans une petite quantité d'acide chlorhydrique et la solution est évaporée à sec, au bain-marie ; afin de chasser la totalité de l'acide, le résidu est repris par un petit volume d'eau.

Sur une très. petite portion de la dissolution, on recherche la baryte au moyen d'une solution de chromate neutre de strontiane, la présence de la baryte sera indiquée par un trouble qui se produit nettement.

A une portion du reste de la liqueur, on ajoute un léger excès d'une solution concentrée de bichromate de potasse, et cela, sans qu'il y ait eu ou non, un précipité dans l'essai précédent, puis de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'odeur en soit manifeste. Toute la baryte s'il y en a, est ainsi complètement précipitée, en même temps qu'une très grande partie de strontium dont une portion restera cependant en solution, à l'état de chromate de strontium. On filtre rapidement la liqueur qui doit être colorée en jaune, si l'on a bien ajouté un excès de bichromate de potasse, on en prend quelques centimètres cubes que l'on additionne de leur volume d'une dissolution de sulfate de chaux et l'on chauffe. S'il y a du strontium, il se précipite à l'état de sulfate sous la forme d'un louche qui se produit immédiatement en présence du chromate et de l'ammoniaque.

Critique. — a) Cette méthode rapide ne donne de bons résultats qu'en présence d'une proportion notable de strontiane.

b) Si la quantité de calcium dépassait de beaucoup

celle des autres métaux, il faudrait en éliminer une partie par transformation en azotate, calcination et traitement par l'eau.

c) D'autre part, quand il y a dans la solution plus de trois parties de baryum pour une de strontium, le baryum entraîne presque complètement le strontium et de nouveau la séparation des chlorures par l'alcool s'impose.

6° **Exposition.** — BAUBIGNY dans le Bulletin de la Société Chimique de Paris (tome XIII, page 326, 1895), dissout les carbonates dans très peu d'HCl et corrige l'acidité minérale par un acétate alcalin. Le baryum est précipité par un bichromate de potasse. Après élimination du baryum, le strontium est caractérisé par une solution de sulfate de potasse au titre de 2 gr. 50 par litre qui ne peut précipiter que le baryum. On traite ensuite la liqueur par une solution plus concentrée de sulfate de potasse qui enlève presque tout le strontium et une grande partie de calcium dont il reste suffisamment cependant pour qu'on puisse le déceler dans la liqueur par le ferrocyanure de potassium en présence d'une forte quantité de chlorure d'ammonium.

Critique. — a) Une solution faible de sulfate de potasse ne décèle pas les petites quantités de strontium.

b) Pour éliminer le baryum, il faut opérer non pas en solution neutre, mais en milieu alcalin.

Exposition. — 6° CARON et RAQUET éliminent le baryum par un chromate en milieu acétique, le strontium par un chromate neutre en milieu alcoolique et

caractérisent le calcium en milieu ammoniacal surtout en présence d'alcool, par le ferrocyanure.

Critique. — a) Une forte précipitation de chromate de baryum peut entraîner celle du chromate de strontium.

b) La méthode est viciée en présence des phosphates.

c) Si la liqueur ne contient que des traces de calcium, le précipité n'apparaît que sous l'influence de la chaleur et la chaleur peut transformer en ferricyanure, le ferrocyanure non suffisamment ammoniacal.

7^o Exposition. — M. POLONOVSKI abandonnant ces divers procédés, donne un moyen rapide de séparation des métaux alcalino-terreux fondée sur la différence de solubilité des hyposulfites et des sulfites alcalino-terreux. Dans notre travail, nous avons mis au point les différentes solubilités en milieu aqueux et en milieux alcooliques divers et nous nous sommes efforcés d'établir, en nous fondant sur ces diverses solubilités, des méthodes pratiques de dosage volumétrique du baryum et du strontium, soit que ces sels se présentent séparément, soit qu'ils existent en présence d'autres métaux alcalino-terreux.

Dans le prochain chapitre, nous examinerons dans quelles conditions nous avons préparé les sels qui serviront de base à nos recherches, puis nous établirons les seuils de précipitation des produits dans les réactions proposées par M. POLONOVSKI en milieu aqueux.

Enfin nous étudierons les aspects, les formes et les caractéristiques des divers hyposulfites et sulfites auxquels donnent naissance ces réactions.

CHAPITRE III

En vue d'étudier la méthode dichotomique de séparation et le dosage volumétrique des métaux alcalino-terreux, il est indispensable de préparer des sels alcalino-terreux absolument purs.

Nous avons adopté deux méthodes de préparation de chlorures :

a) **Méthode classique de Frésenius.** — Pour obtenir un chlorure de baryum exempt de strontium et de calcium, nous avons utilisé le procédé donné par FRÉSÉNIUS. On fait passer un courant d'acide chlo-

hydrique gazeux dans une solution concentrée de chlorure de baryum impur tant qu'il se forme encore un précipité. On filtre le chlorure de baryum qui se décompose sous forme d'une poudre cristalline. On laisse égoutter, on lave à plusieurs reprises avec de petites quantités d'acide chlorhydrique pur, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule, étendu d'eau et précipité par l'acide sulfurique, donne après filtration, un liquide ne laissant pas de résidu quand on évapore dans une capsule en platine.

b) Méthode des cristallisations successives. — On fait de chaque sel, une solution saturée, on évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'à cristallisation spontanée sur une baguette de verre trempée dans la solution.

On laisse refroidir et on essore. Le filtrat est évaporé à nouveau et les cristaux des eaux-mères essorés. Le produit de la cristallisation est de nouveau dissout et la solution est traitée comme ci-dessus. On dessèche le sel ainsi purifié, à l'étuve sèche, puis sur l'acide sulfurique.

Vérification de la pureté des sels

Pour nous assurer de la parfaite pureté des sels obtenus, nous les avons examinés au spectroscope. Ils ne donnent aucune autre raie que les raies caractéristiques de chacun de ces corps.

RAIES CARACTÉRISTIQUES AU SPECTROSCOPE

Sels de Ba 2 raies vertes intenses	Sels de Sr Raies orangées et bleues	Sels de Ca 2 groupes de raies intenses orangées et vertes
$\lambda = 524,2 \quad 2 \quad 553,5$	$\lambda = 605,8 \quad 460,7$	$\lambda = 620,2 \quad 618,1 \quad 353,3 \quad 551,7$

Les solutions obtenues à l'aide de ces sels dont la pureté a été ainsi vérifiée, nous permettront de préciser les solubilités des hyposulfites de baryum et de strontium et des sulfites de strontium, de baryum et de calcium, le procédé préconisé étant fondé comme nous l'avons dit sur les différences qui existent entre ces solubilités, et les auteurs n'étant pas toujours d'accord à ce sujet.

Le sulfite de calcium présente en particulier une grande différence de solubilité, suivant qu'on détermine cette grandeur en cherchant à dissoudre du sulfite de calcium dans un volume déterminé d'eau ou au contraire que l'on détermine le degré de saturation de la solution au moment où apparaît le précipité de sulfite de calcium lorsqu'on ajoute du sulfite de soude à une solution d'un sel de calcium.

WEISBERG (Bulletin de la Société Chimique de France) indique 1 pour 25.000 pour le premier procédé, tandis que le second donne 1 pour 700.

Nous nous occuperons dans ce travail des déterminations obtenues au moment de l'apparition des précipités de strontium, de baryum et de calcium lorsqu'on ajoute une solution de sulfite ou d'hyposulfite de soude à une solution d'un de ces sels.

Nous appellerons **seuil des précipitations**, la grandeur que nous obtiendrons à ce moment précis.

TABLEAU I
SEUIL DE PRÉCIPITATION D'HYPOSULFITE DE BARYUM EN MILIEU AQUEUX
A LA TEMPÉRATURE DE 12°

Volume de la solution de BaCl ² à 1 % prélevé	Volume d'eau distillée additionnée	Titre de la dilution de BaCl ² obtenue	Volume de la solution aqueuse de S ² O ³ Na	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	0 c/c	1/100	2 c/c	1/300	Il se forme un trouble qui va en diminuant de 1 pour cent à 1 pour 600.
1 c/c	1 c/c	1/200	4 c/c	1/600	
1 c/c	2 c/c	1/300	6 c/c	1/900	
1 c/c	3 c/c	1/400	8 c/c	1/1200	
1 c/c	4 c/c	1/500	10 c/c	1/1500	
1 c/c	5 c/c	1/600	12 c/c	1/1800	
1 c/c	6 c/c	1/700	14 c/c	1/2100	
Le seuil de précipitation de S ² O ³ Ba en milieu aqueux est compris entre 1 pour 600 et 1 pour 700.					
1 c/c	5,1	1/610	12 c/c	1/1810	Trouble très léger
1 c/c	5,2	1/620	12 c/c	1/1820	
1 c/c	5,3	1/630	12 c/c	1/1830	Rien
1 c/c	5,4	1/640	12 c/c	1/1840	
Le seuil de précipitation de S ² O ³ Ba est 1 pour 630.					

TABEAU II
SEUIL DE PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM EN MILIEU AQUEUX
A LA TEMPÉRATURE DU LABORATOIRE 19°5

Volume de la solution de BaCl ² a 1 % prélevé	Volume d'eau distillée additionnée	Titre de la dilution de BaCl ² obtenue	Volume de la solution aqueuse de S ² O ³ à N°	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	9 c/c	1/1000	10 c/c	1/2000	Rien
1 c/c	8 c/c	1/900	9 c/c	1/1800	Rien
1 c/c	7 c/c	1/800	8 c/c	1/1600	Rien
1 c/c	7 c/c	1/800	1 c/c	1/400	
1 c/c	5 c/c	1/600	6 c/c	1/1200	ppt
1 c/c	4 c/c	1/500	5 c/c	1/1000	ppt
1 c/c	3 c/c	1/400	4 c/c	1/800	ppt
1 c/c	2 c/c	1/300	3 c/c	1/600	ppt
Le seuil de la précipitation est compris entre 1 pour 600 et 1 pour 700.					
1 c/c	5,5	1/650	6,5	1/1300	louche
1 c/c	5,6	1/660	6,6	1/1320	louche
1 c/c	5,7	1/670	6,7	1/1340	louche
1 c/c	5,8	1/680	6,8	1/1360	rien
Le seuil de précipitation de l'hyposulfite en milieu aqueux est 1 pour 670.					

Remarque importante. — En milieu aqueux, on n'obtient une précipitation immédiate du baryum qu'en l'amorçant par un grattage de la paroi du tube avec un agitateur par exemple. Aussi bien dans les dilutions à 1 pour 100 qu'à celle à 1 pour 600, il ne se produit qu'un léger trouble qui va d'ailleurs en s'atténuant depuis la solution à 1 pour 100 jusque la dernière. La précipitation n'est pas complète même après une heure, l'addition d'alcool provoque aussitôt la formation d'un précipité blanc, gélatineux et abondant qui, par la suite, devient cristallin.

TABEAU III

SEUIL de PRÉCIPITATION de L'HYPOSULFITE de BARYUM en MILIEU AQUEUX à 23°

Volume de la solution de BaCl_2 à 1 %	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de BaCl_2 obtenue	Volume de la solution aqueuse de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	0 c/c	1/100	2 c/c	1/300	ppt
1 c/c	1 c/c	1/200	2 c/c	1/400	ppt
1 c/c	2 c/c	1/300	2 c/c	1/500	ppt
1 c/c	3 c/c	1/400	2 c/c	1/600	ppt
1 c/c	4 c/c	1/500	2 c/c	1/700	ppt
1 c/c	5 c/c	1/600	2 c/c	1/800	ppt
1 c/c	6 c/c	1/700	2 c/c	1/900	rien
Le seuil de précipitation est compris entre 1 pour 600 et 1 pour 700.					
1 c/c	5,4	1/610	2 c/c	1/810	louche
1 c/c	5,2	1/620	2 c/c	1/820	De plus en plus
1 c/c	5,3	1/630	2 c/c	1/830	faible jusqu'à
1 c/c	5,4	1/640	2 c/c	1/840	1/670 inclus.
1 c/c	5,5	1/650	2 c/c	1/850	
1 c/c	5,6	1/660	2 c/c	1/860	
1 c/c	5,7	1/670	2 c/c	1/870	
1 c/c	5,8	1/680	2 c/c	1/880	
Le seuil de précipitation est 1 pour 670.					

TABLEAU IV
SEUIL DE PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DE STRONTIUM EN MILIEU AQUEUX
A 23° CENTIGRADES

Volume de la solution de SrCl_2	Volume d'eau distillée ajouté	Concentration de la solution	Volume de S'O'Na^+	Concentration de la dilution finale	Résultats
1 cm ³ à 1/2	0	1/2	2	1/6	Très léger louche en grattant la paroi
1 cm ³ à 1/3	0	1/3	2	1/10	Rien
1 cm ³ à 1/4	0	1/4	2	1/12	Rien
Le seuil de précipitation est compris entre 1 pour 3 et 1 pour 4.					
1 cm ³ à 1/2	0,1	1/3, 1	2	1/10, 3	Très léger louche
1 cm ³ à 1/2	0,2	1/3, 2	2	1/10, 6	
1 cm ³ à 1/2	0,3	1/3, 3	2	1/11	
1 cm ³ à 1/2	0,4	1/3, 4	2	1/11, 3	
1 cm ³ à 1/2	0,5	1/3, 5	2	1/11, 6	Louche à peine perceptible
1 cm ³ à 1/2	0,6	1/3, 6	2	1/12, 3	Rien
1 cm ³ à 1/2	0,7	1/3, 7	2		
Le seuil de précipitation de l'hyposulfite de strontium en milieu aqueux est 1 pour 2,6					

TABLEAU V

SEUIL DE PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM EN MILIEU AQUEUX
A LA TEMPÉRATURE DE 23°

Volume de la solution de CaCl_2	Eau distillée	Titre de la solution obtenue	Volume de $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^+$ aqueux	Titre final de la solution	Résultats
1 c/c à 1/10	0	1/10	1/20	1/20	Rien
1 c/c à 1/5	0	1/5	1 c/c	1/10	Rien
1 c/c à 1/2	0	1/2	1 c/c	1/4	Rien

A 23° l'hyposulfite de calcium est pratiquement soluble dans l'eau en toutes proportions.

Remarque. — Le mélange de sept parties de chlorure de calcium pour huit parties d'hyposulfite de sodium en solution concentrée chaude donne par refroidissement un premier précipité formé par une grosse quantité de chlorure de sodium qu'on sépare.

L'hyposulfite de calcium s'obtient en concentrant ensuite vers 50°.

TABLEAU VI

SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFATE DE BARYUM EN MILIEU AQUEUX A 23°

Volume de la solution à 1 g/100	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de BaCl ₂	Volume de la solution aqueuse de SO ₄ ²⁻	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	0 c/c	1/1000	2 c/c	1/3000	Précipité
1 c/c	1 c/c	1/2000	2 c/c	1/4000	Louche
1 c/c	2 c/c	1/3000	2 c/c	1/5000	Louche
1 c/c	3 c/c	1/4000	2 c/c	1/6000	Louche
1 c/c	4 c/c	1/5000	2 c/c	1/7000	Louche
1 c/c	5 c/c	1/6000	2 c/c	1/8000	Louche à peine visible
1 c/c	6 c/c	1/7000	2 c/c	1/9000	Rien.
Le seuil de précipitation de SO ₄ Ba est compris entre 1 pour 6000 et 1 pour 7000.					
1 c/c	5 c/c, 1	1/6100	2 c/c	1/8100	Louche
1 c/c	5 c/c, 2	1/6200	2 c/c	1/8200	Louche
1 c/c	5 c/c, 3	1/6300	2 c/c	1/8300	Louche
1 c/c	5 c/c, 4	1/6400	2 c/c	1/8400	Rien
Le seuil de précipitation de SO ₄ Ba est 1 pour 6400.					

TABLEAU VII
SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFITE DE STRONTIUM EN MILIEU
AQUEUX A 23°

Volume de la solution de SrCl_2	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de SrCl_2 obtenue	Volume de la solution aqueuse de SO_3Na_2	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c à 1/10	0	1/10	0,5	1/15	ppt immédiat
1 c/c à 1/100	0	1/100	0,5	1/150	ppt ap. 4 min.
1 c/c à 1/1000	0	1/1000	0,5	1/1500	Précipité.
1 c/c à 1/1000	0	1/2000	0,5	1/2500	Rien.
Le seuil de précipitation est compris entre 1 pour 1000 et 1 pour 2000.					
1 c/c à 1/1000	0,1	1/1100	0,5	1/1600	Louche.
1 c/c à 1/1000	0,2	1/1200	0,5	1/1700	Rien.
Le seuil de précipitation du sulfite de strontium en milieu aqueux à 23° est 1 pour 1600 sans grattage de la paroi.					

TABEAU VIII bis

SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFITE DE STRONTIUM EN MILIEU AQUEUX

Volume de la solution de SrCl_2	Volume d'eau distillée	Dilution de la solution	Volume de SO_4Na_2	Concentration de la dilution finale	Résultats
1 c/c à 1/100	0	1/100	1 c/c	1/200	ppt immédiat précipité au bout de quelques minutes Rien
1 c/c à 1/1000	0	1/1000	1 c/c	1/2000	
1 c/c à 1/1000	4	1/5000	1 c/c	1/6000	
Le seuil de précipitation est compris entre 1 pour 1000 et 1 pour 5000.					
1 c/c à 1/1000	1	1/2000	1	1/3000	Louche
1 c/c à	2	1/3000	1	1/4000	Rien
Le seuil est compris entre 1 pour 2000 et 1 pour 3000.					
1	1,4	1/2100	1	1/5100	Le louche va en s'atténuant de plus en plus.
1	1,2	1/2200	1	1/3200	
1	1,3	1/2300	1	1/3300	
1	1,4	1/2400	1	1/3400	
1	1,5	1/2500	1	1/3500	
1	1,6	1/2600	1	1/3600	
1	1,7	1/2700	1	1/3700	Rien
1	1,8	1/2800	1	1/3800	
Le seuil de précipitation du sulfite de strontium en milieu aqueux est 1 pour 2700.					

TABLEAU IX
SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFITE DE CALCIUM EN MILIEU AQUEUX
A LA TEMPÉRATURE DE 23°

Volume de la solution de CaCl_2 prélevé	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de CaCl_2 obtenue	Volume de la solution aqueuse de SO_4K_2	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c à 1/10	0	1/10	1 c/c	1/20	Rien
1 c/c à 1/100	0	1/100	1 c/c	1/200	Rien
1 c/c à 1/1000	0	1/1000	1 c/c	1/2000	Rien
Le seuil de la précipitation du sulfite est compris entre 1 pour 100 et 1 pour 1000.					
1 c/c à 1/100	1	1/200	1	1/300	ppt
1 c/c à 1/100	2	1/300	1	1/400	ppt
1 c/c à 1/100	3	1/400	1	1/500	Louche
1 c/c à 1/100	4	1/500	1	1/600	
1 c/c à 1/100	5	1/600	1	1/700	
1 c/c à 1/100	6	1/700	1	1/800	
1 c/c à 1/100	7	1/800	1	1/900	Rien
Le seuil de précipitation est compris entre 1 pour 700 et 1 pour 800.					
1 c/c à 1/100	6,1	1/710	1	1/810	Louche de plus en plus faible
1 c/c à 1/100	6,2	1/720	1	1/820	
1 c/c à 1/100	6,3	1/730	1	1/830	
1 c/c à 1/100	6,4	1/740	1	1/840	
1 c/c à 1/100	6,5	1/750	1	1/850	Rien
Le seuil de précipitation du sulfite de calcium en milieu aqueux est 1 pour 740.					

TABIEAU X

SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFATE DE BARYUM EN MILIEU AQUEUX A 23°

Volume de la solution de BaCl ₂ à 1 %	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de BaCl ₂	Volume de la solution aqueuse de SO ₄ K ₂	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	0	1/1000	2 c/c	1/3000	Louche presque immédiat.
1 c/c	1 c/c	1/2000	2 c/c	1/4000	
1 c/c	2 c/c	1/3000	2 c/c	1/5000	
1 c/c	3 c/c	1/4000	2 c/c	1/6000	Louche après quelques minutes.
1 c/c	4 c/c	1/5000	2 c/c	1/7000	
1 c/c	5 c/c	1/6000	2 c/c	1/8000	
1 c/c	6 c/c	1/7000	2 c/c	1/9000	Louche à peine perceptible.
1 c/c	7 c/c	1/8000	2 c/c	1/10000	Rien.

Le seuil de précipitation de SO₄Ba est 1 pour 7.000.

TABLEAU XI
SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFATE DE STRONTIUM EN MILIEU AQUEUX
A LA TEMPÉRATURE DE 23°

Volume de la solution de SrCl_2 à 4°/100 prélevé	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de SrCl_2 obtenue	Volume de la solution aqueuse de So^4K^2	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	1 c/c	1/2000	1 c/c	1/3000	
1 c/c	2 c/c	1/3000	1 c/c	1/4000	
1 c/c	3 c/c	1/4000	1 c/c	1/5000	
1 c/c	4 c/c	1/5000	1 c/c	1/6000	
1 c/c	5 c/c	1/6000	1 c/c	1/7000	
1 c/c	6 c/c	1/7000	1 c/c	1/8000	
Le seuil de précipitation est compris entre 6000 et 7000.					
1 c/c	5,1	1/6100	1 c/c	1/7100	
1 c/c	5,2	1/6200	1 c/c	1/7200	
1 c/c	5,3	1/6300	1 c/c	1/7300	
1 c/c	5,4	1/6400	1 c/c	1/7400	
1 c/c	5,5	1/6500	1 c/c	1/7500	
1 c/c	5,6	1/6600	1 c/c	1/7600	
1 c/c	5,7	1/6700	1 c/c	1/7700	
1 c/c	5,8	1/6800	1 c/c	1/7800	
1 c/c	5,9	1/6900	1 c/c	1/7900	
Le seuil de précipitation est 1/6900.					

TABLEAU XII
SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFATE DE CALCIUM EN MILIEU AQUEUX
A 28° DE TEMPÉRATURE

Volume de la solution de CaCl_2	Volume d'eau distillée ajouté	Concentration de la solution	Volume de So^2Na^2	Concentration de la dilution finale	Résultats
1 cm ³ à 1/5	0	1/5	1	1/10	Rien
1 cm ³ à 1/4	0	1/4	1	1/8	Rien
1 cm ³ à 1/3	0	1/3	1	1/6	Rien
1 cm ³ à 1/2	0	1/2	1	1/4	Rien

En milieu aqueux, le sulfate de calcium ne précipite pas par le sulfate de potassium. FLEURY signale que le sulfate de calcium se dissout mieux dans les liqueurs salines que dans l'eau, par suite de la formation de sels doubles plus solubles.

J. PL. et Chimie, 12-31-1826.

TABLEAU XIII
TABLEAU D'ENSEMBLE
DES SEUILS DE PRÉCIPITATION DES
HYPOSULFITES, SULFITES ET SULFATES
ALCALINO-TERREUX EN MILIEU AQUEUX

Sels	Degrés centigrades	Seuils de précipitation
Hyposulfite de baryum. . .	12°	1 /630
	19°5	1 /650
	23°	1 /670
Hyposulfite de strontium .	23°	1 /2,6
Hyposulfite de calcium. .	à 9°	1 /2
	à 23°	0
Sulfite de baryum	23°	1 /6400
Sulfite de strontium . . .	23°	1 /2700
Sulfite de calcium	23°	1 /740
Sulfate de baryum. . . .	23°	1 /7000
Sulfate de strontium . . .	23°	1 /6900
Sulfate de calcium. . . .	23°	

REMARQUE IMPORTANTE. — Sans grattage de la paroi du tube, le seuil de précipitation du sulfite de strontium en milieu aqueux à 23° est de 1.1600.

Avec grattage de la paroi, ce seuil s'élève à 1/2700.

Nous avons expressément donné, dans cette étude, des seuils différents de précipitation pour le sulfite de strontium, afin de bien marquer la nécessité de gratter la paroi du tube à l'aide d'un agitateur pour déclancher ou pour activer la précipitation des sulfites

et hyposulfites alcalino-terreux en solution aqueuse.

Les résultats très différents obtenus au cours de nos travaux montrent l'instabilité d'une méthode qui serait fondée sur la solubilité et l'insolubilité des sels que nous étudions en milieu aqueux.

D'autre part, certaines erreurs que nous avons commises lors de la recherche qualitative de ces métaux dans des solutions aqueuses, nous ont donné l'idée de vérifier la certitude de nous trouver en face d'un précipité alcalino-terreux lorsque nous obtenons un précipité par grattage de la paroi.

Le grattage de la paroi du tube contenant simplement une solution aqueuse soit de sulfite de soude, soit d'hyposulfite de soude, donne toujours un précipité.

Pour nous permettre de nous rendre compte des erreurs possibles, nous avons dû pratiquer, après centrifugation, l'examen microscopique du dépôt obtenu.

Propriétés des sels obtenus au cours des réactions. — Pour terminer, il nous a donc semblé nécessaire d'établir ou de rappeler les caractéristiques physiques de ces sels et leur forme de cristallisation qui permettraient de les distinguer le cas échéant à l'aide du microscope.

Ces sels sont solides et ne sont pas volatils à la température ordinaire, par suite, on ne peut constater leur odeur.

Leur saveur n'est pas différente des autres sels alcalino-terreux.

Ils sont incolores.

1° L'Hyposulfite de baryum se précipite sous forme de cristaux incolores, brillants, inaltérables, très peu

solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et de chaleur spécifique = 0,146. Deux cas sont à envisager :

a) Quand les liqueurs sont concentrées, l'hypo-sulfite de baryum précipite immédiatement sous une forme amorphe pour devenir ensuite cristallin.

b) Quand elles sont étendues, la précipitation n'est pas immédiate, elle demande ordinairement dix minutes, mais quand elle se produit, ce sont les cristaux qui précipitent.

2° **L'Hypo-sulfite de strontium** donne des cristaux rhomboédriques ou monocliniques très volumineux.

3° **Le sulfite de baryum** se présente sous forme de fines aiguilles prismatiques anhydres. Le sulfite de baryum est soluble dans la dissolution de So^2 d'où le sel recristallise, inaltéré, en prismes hexagonaux.

4° **Le sulfite de strontium** cristallise en tables carrées microscopiques (elles sont lentement oxydées par l'air et transformées en sulfate de strontium).

5° **Le sulfite de calcium** se présente sous forme de prismes hexagonaux oxydables à l'air et se recouvrant d'une efflorescence soyeuse de So^4Ca .

6° **Le sulfate de baryum** précipité est une poudre blanche appartenant au système rhombique, micro-cristalline, fusible à très haute température.

7° **Le sulfate de strontium** précipité est anhydre micro-cristallin et orthorhombique.

8° **Le sulfate de calcium** appartient au système monoclinique se groupant en mâcles : les mâcles sont en fer de lance.

Nous croyons utile de rappeler que l'**hyposulfite de soude** ($\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$, 10 H_2O) se présente sous forme de cristaux monocliniques terminés par des pyramides très courtes.

Le **sulfite de soude anhydre** cristallise sous forme de prismes hexagonaux.

CHAPITRE VI

Etude de l'hyposulfite de baryum. — Nous n'avons trouvé dans aucun ouvrage, l'étude des cristaux d'hyposulfite de baryum. Afin de pouvoir les comparer avec les cristaux d'hyposulfite de soude qui peuvent précipiter dans une solution alcoolique forte, nous avons déterminé les caractères particuliers de ce sel.

a) Caractères extérieurs. — L'hyposulfite de baryum se présente sous forme de petites paillettes blanches, légères et nacrées, rappelant l'aspect de l'acide borique, mais caractérisées par ce fait que les éléments en sont très petits.

b) Caractères cristallographiques. — Ce sont des cristaux en très fines lamelles de contour quadrangulaire dont les angles sont rigoureusement à 90° .

Les seules faces visibles sont la surface de ces lamelles. Leur épaisseur étant extrêmement faible, on ne peut trouver d'autres modifications. Ces lamelles sont ordinairement larges, rectangulaires, mais présentent presque toujours deux côtés parallèles beaucoup plus longs que les deux autres. A leur surface

on distingue des clivages très nets parallèles aux côtés et un autre perpendiculaire moins parfait. Ces deux systèmes de clivage produisent à la surface des lamelles cristallines, des stries en baïonnette.

D'autres lamelles conservant toujours la même forme rectangulaire sont très étroites et allongées en aiguille.

Enfin de nombreux cristaux présentent un contour découpé en escalier dû au jeu des clivages.

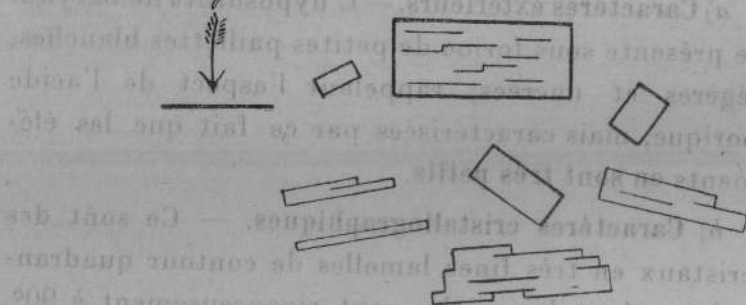
Leur longueur peut atteindre de $1/4$ à $1/2$ $\frac{m}{m}$.

Cristaux d'hyposulfite de baryum

vus à un fort grossissement.

Ces cristaux ont une longueur de $1/4$ à $1/2$ $\frac{m}{m}$.

*Épaisseur de la lamelle
Vue au microscope*



c) **Caractères optiques.** — Ces lamelles offrent des teintes de polarisation très faibles; ce qui est dû à leur épaisseur extrêmement réduite.

Dans les nicols croisés, elles présentent l'extinction droite, parallèle aux bords des paillettes quadran-

gulaires. L'extinction est complète. Nous n'avons pas pu mettre à l'évidence l'existence de mâcles.

Le signe optique est négatif. L'allongement des cristaux aciculaires est négatif.

A cause de la pauvreté en faces cristallines, il est assez difficile de déterminer la symétrie de ces cristaux.

Ils sont cependant *optiquement biaxes* et l'extinction droite, la forme quadrangulaire des lamelles ne permettent guère d'en faire autre chose que des *cristaux orthorhombiques*. Ce nous semble être des lames fortement aplaties suivant l'un des pinacoïdes.

Hyposulfite de soude.	Hyposulfite de baryum.
Cristaux monocliniques terminés par des pyramides très courtes.	Cristaux orthorhombiques (lamelles de forme quadrangulaire).

L'examen cristallographique nous permettrait de distinguer facilement un précipité d'hyposulfite de baryum d'un précipité d'hyposulfite de soude obtenu soit à la suite de l'addition d'un alcool trop fort (voir tableau suivant), soit à la suite d'un grattage de la paroi.

D'ailleurs, macroscopiquement, ces deux précipitations sont absolument différentes, celle de baryum présente des cristaux bien nets ; l'aspect de celle d'hyposulfite de soude est colloïdal.

TABEAU XIV

TABEAU DU SEUIL DE PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE EN MILIEUX
ALCOOLIQUE DIFFÉRENTS

Volume de la solution de $\text{S}^{\text{O}}_2\text{Na}^+$ à 75 gr. par litre	Alcool à 80 degrés	Volume d'eau distillée	Degrés alcooliques	Concentration de la dilution finale	Résultats
5	2,47	2,5	20°	1/400	Rien
3,8	3,68	2,5	30°	1/2800	Rien
3,4	4,9	2,5	40°	1/3100	Rien
2,5	6,2	1,3	50°	1/1000	Rien
1,9	7,4	0,7	60°	1/1500	Rien
0,9	8,2	0,9	70°	1/3500	Rien
0,6	8,8 à 90°	0,6	80°	1/3000	ppt assez abondant.

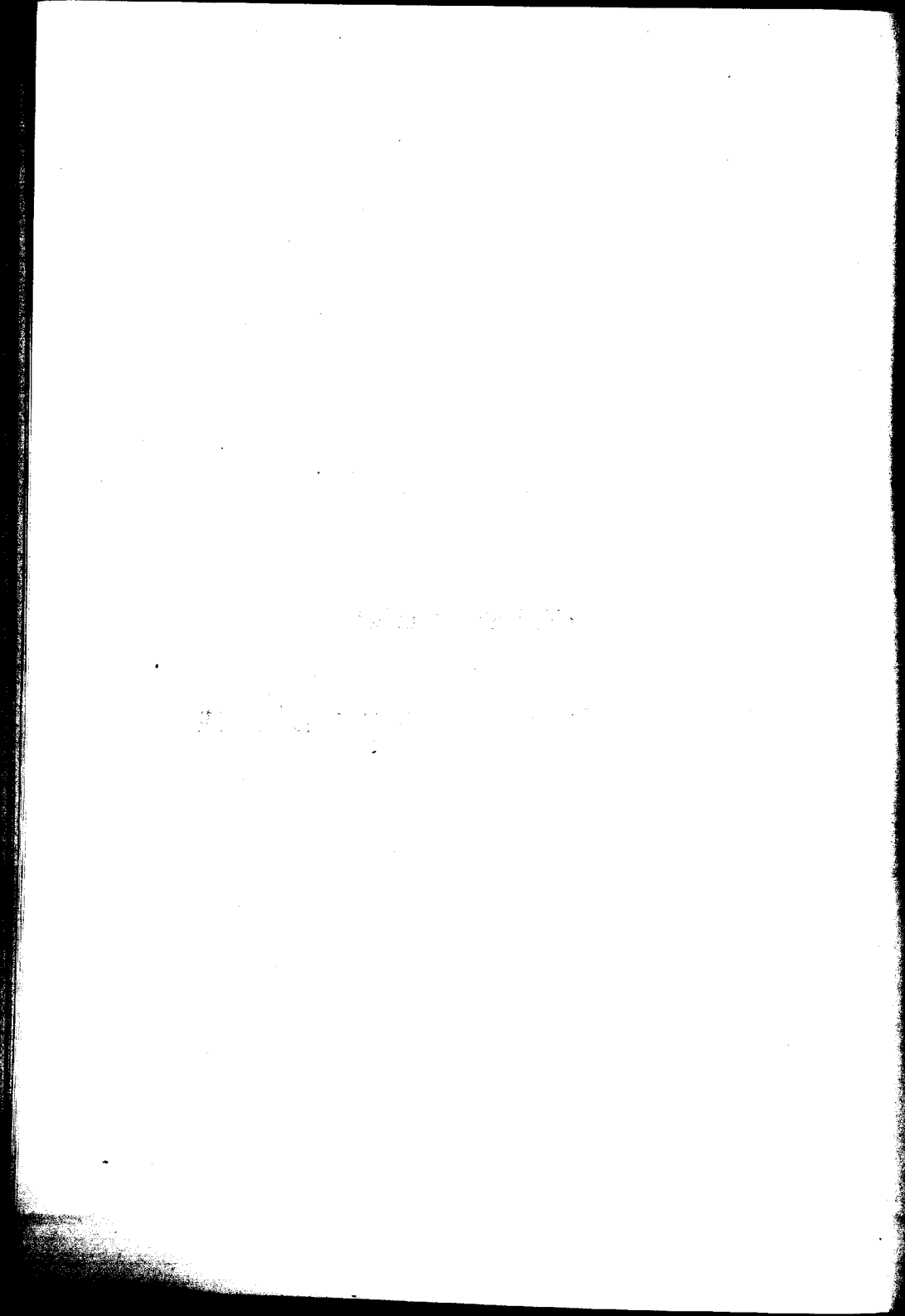
L'hyposulfite de soude précipite par l'alcool à 80°.

DEUXIÈME PARTIE

Marche dichotomique

de

Séparation du Baryum, du Strontium et du Calcium



CHAPITRE 1

En nous fondant sur ces diverses solubilités, nous pourrions donc, à la rigueur, utiliser la méthode suivante en choisissant une concentration déterminée des réactifs :

1° Ajouter à la solution de mélange de carbonates alcalino-terreux, une solution saturée d'hyposulfite de soude.

2° Agiter en grattant la paroi avec un agitateur pour faciliter la précipitation.

3° Après quelque temps de contact, filtrer.

4° A dix centimètres cubes du filtrat, ajouter deux centimètres cubes d'une solution de sulfate de potasse à 7 pour 1.000. Agiter et refiltrer.

5° Rechercher dans les liqueurs le strontium à l'aide d'une solution de sulfite de soude à 1 pour 1.000.

6° Filtrer et rechercher dans le dernier filtrat, le calcium par l'oxalate d'ammonium en solution acétique.

Ces différences de solubilité dans l'eau des hyposulfites et des sulfites ne permettraient cependant qu'une reconnaissance peu précise et une discrimination difficile.

Mais ces solubilités étant extrêmement influencées par la présence d'alcool dans la liqueur, on a été conduit à opérer en milieu alcoolique. De ce fait, l'analyse a été beaucoup facilitée comme le démontre l'ensemble des tableaux suivants :

TABLEAU XVI
SEUIL DE PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
EN MILIEU ALCOOLIQUE A 20°

Volume de la solution de BaCl ² à 1 %	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la solution de BaCl ² obtenue	Volumed'alcool à 80°	Volume de S ² O ³ ·Na ² aqueux	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	5 c/c	1/600	12	6	1/2400	Après 10 minutes d'attente, un précipité en grattant les parois
2 c/c	4 c/c	1/300	12	6	1/1200	
3 c/c	3 c/c	1/200	12	6	1/800	
4 c/c	2 c/c	1/150	12	6	1/600	
5 c/c	1 c/c	1/120	12	6	1/480	
0,9	5,1	1/660	12	6	1/2550	Paillettes de plus en plus nombreuses.
0,8	5,2	1/750	12	6	1/3000	
0,7	5,3	1/850	12	6	1/3420	
0,6	5,4	1/1000	12	6	1/4000	
0,5	5,5	1/1200	12	6	1/4800	
0,4	5,6	1/1500	12	6	1/6000	Le louche s'affaiblit de plus en plus
0,3	5,7	1/2000	12	6	1/8000	
Rien						

Le seuil de précipitation de l'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique à 20° est 1 pour 1500.

Le seuil de précipitation de l'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique à 20° est 1 pour 1500.

TABLEAU XVIII
SEUIL DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM EN MILIEU A 35° ALCOOLIQUE

Volume de la solution de BaCl ² prélevé	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de BaCl ² obtenue	Volume de S ² O ³ -Na ² aq.	Volumed'alcool à 50°	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c	5 c/c	1/600	12 c/c	13,5	1/31500	Paillettes
2 c/c	4 c/c	1/300	12 c/c	13,5	1/1575	Le nombre de paillettes devient de plus en plus grand surtout dans les deux derniers.
3 c/c	3 c/c	1/200	12 c/c	13,5	1/1050	
4 c/c	2 c/c	1/150	12 c/c	13,5	1/792	
5 c/c	1 c/c	1/120	12 c/c	13,5	1/625	
6 c/c à 1‰	0 c/c	1/1000	12 c/c	13,5	1/4410	ppt
1 c/c	5 c/c	1/6000	12 c/c	13,5	1/28500	Rien
2 c/c	4 c/c	1/2000	12 c/c	13,5	1/44250	ppt
Le seuil est compris entre 1 pour 2000 et 1 pour 6000.						
1,1	4,9	1/4900	12 c/c	13,5	1/25900	
Le seuil de la solubilité de l'hyposulfite de baryum est 1 pour 4900.						

TABEAU XIX
SEUIL DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM A 40° ALCOOLIQUE

Volume de la solution de BaCl ²	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de BaCl ² obtenue	Volume de S ² O ² N ² aq	Volume d'alcool à 80°	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c à 1%	5	1/600	12	17,3	1/3530	Paillettes de plus en plus nombreuses.
2 c/c	4	1/300	12	17,3	1/1765	
3 c/c	3	1/200	12	17,3	1/1776	
4 c/c	2	1/150	12	17,3	1/942	
5 c/c	1	1/120	12	17,3	1/706	
6 c/c à 1°/∞	0	1/1000	12	17,3	1/5883	Paillettes. Quelques paillettes au bout d'un temps assez long.
2 c/c	4	1/2000	12	17,3	1/17650	

Le seuil de précipitation de l'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique à 40° est 1 pour 2000.

TABLEAU XXIII

Volumé de solution de BaCl ₂	Volumé d'eau distillée ajouté	Titre de la solution de BaCl ₂	Volumé d'alcool à 80°	Volumé de So-K ₂ ajouté	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c à 1/10	0	1/10	4	5	1/100	ppt imméd.
1 c/c à 1/100	0	1/100	4	5	1/1000	id.
1 c/c à 1/1000	0	1/1000	4	5	1/10000	id.
1 c/c à 1/10000	0	1/10000	4	5	1/100000	Rien

Le seuil de précipitation est compris entre 1 pour 1000 et 1 pour 10000.

1 c/c à 1/10000	1	1/2000	4,1	5	1/11100	ppt id.
1 c/c à 1/10000	2	1/3000	4,2	5	1/12200	Louche
1 c/c à 1/10000	3	1/4000	4,3	5	1/13300	
1 c/c à 1/10000	4	1/5000	4,4	5	1/14400	
1 c/c à 1/10000	5	1/6000	4,5	5	1/15500	
1 c/c à 1/10000	6	1/7000	4,6	5	1/16600	
1 c/c à 1/10000	7	1/8000	4,7	5	1/17700	
1 c/c à 1/10000	8	1/9000	4,8	5	1/18800	Rien
1 c/c à 1/10000	9	1/10000	4,9	5	1/19900	Louche à peine visible
1 c/c à 1/10000	10	1/11000	5	5	1/20000	Rien.

Le seuil de précipitation est 1 pour 10000.

TABLEAU XXIV

SEUIL DE PRÉCIPITATION DU SULFATE DE BARYUM EN MILIEU
ALCOOLIQUE A 50°

Volume de la solution de BaCl ²	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de BaCl ² obtenue	Volume de la solution aqueuse de SO ⁴ Na ²	Volume d'alcool à 80°	Titre de la dilution finale	Résultats
6 c/c à 1/10000	0	1/10000	6	19,5	1/52500	Louche moins fort qu'en milieu alcoolique à 80°.
6 c/c à 1/100000	0	1/100000	6	19,5	1/525000	Rien
Le seuil de précipitation est compris entre 1 pour 1.000 et 1 pour 10.000.						
5 c/c à 1/10000	1	1/10170	10,5	19,5	1/63000	Louche
4,5	1,5	1/13330	10,5	19,5	1/70000	Rien
Le seuil de précipitation du sulfate de baryum en milieu alcoolique à 50° est 1 pour 10170.						

TABLEAU XXV
SEUL DE PRÉCIPITATION DU SULFATE DE STRONTIUM EN MILIEU ALCOOLIQUE

Volume de la solution de SrCl_2 à 1%	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de SrCl_2 obtenue	Volume de la solution aqueuse de SO_4K_2	Volume d'alcool à 80°	Titre de la dilution finale	Degré alcoolique	Résultats
1 c/c	5 c/c	600	12	2,5	1/2050	10°	On obtient par-tout des précipités qui sont beaucoup plus importants dans les 2 derniers.
1 c/c	5 c/c	600	12	6	1/2400	20°	
1 c/c	5 c/c	600	12	10,5	1/2850	30°	
1 c/c	5 c/c	600	12	13,5	1/3150	35°	
1 c/c	5 c/c	600	12	17,3	1/3530	40°	

TABLEAU XXVII

TABLEAU D'ENSEMBLE

des seuils de précipitation des hyposulfites, sulfites
et sulfates alcalino-terreux en milieux alcooliques

SELS	Degrés alcooliques	Températ. centigrades	Seuils de précipitation
Hyposulfite de baryum . . .	10°	23	1/800
	20°	23	1/1500
	30°	23	1/6440
	35°	23	1/4900
	40°	23	1/2000
Hyposulfite de strontium . . .	30°	23	1/3,80
Hyposulfite de calcium . . .	30°	23	0
Sulfite de baryum	30°	23	1/8100
Sulfite de strontium	30°	23	1/8570
Sulfite de calcium	30°	29	1/150
Sulfate de baryum	30°	23	1/10000
	50°	23	1/10170
Sulfate de strontium	30°	23	1/600
Sulfate de calcium	30°	23	1/600

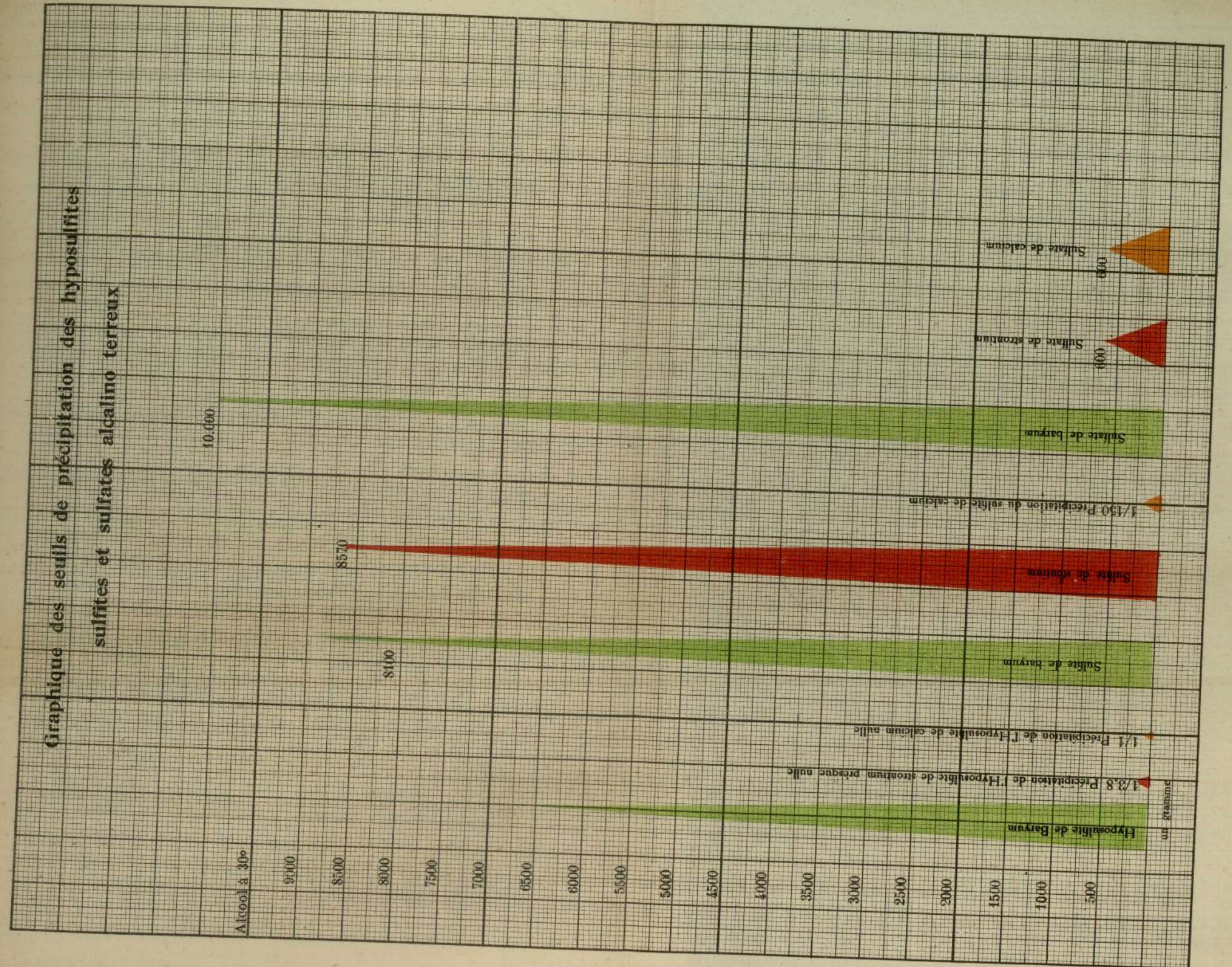


TABLEAU XXVIII

TABLEAU COMPARATIF

des solubilités des sulfites, hyposulfites et sulfates
alcalino-terreux, d'après M. Polonovski

Milieu aqueux	Milieu alcoolique
$\text{S}^2\text{O}^3\text{Ba}$ peu soluble à 10° . 1/624	$\text{S}^2\text{O}^3 \text{ Ba}$ peu soluble moins qu'en aqueux 0,5 0/000 à $5^\circ/000$, solubilité augmente avec la tempé- rature entre 10 et 23, diminue entre 20 et 35 alcool.
$\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}$ très soluble à 10° .	$\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}$ peu influencé, précipité au-dessus de 38° . de alcoolique dans des solutions à 2%, forte solution dans alcools ne dépassant pas 35° .
$\text{S}^2\text{O}^3\text{Ca}$ très soluble à $10^\circ \frac{1}{2}$	$\text{S}^2\text{O}^3\text{Ca}$ peu influencé.
So^3Ba aussi peu soluble que So^3Sr .	So^3Ba aussi peu soluble que So^3Sr .
SO^3Sr peu soluble à 15° : 1/36000.	So^3Sr solubilité diminuée en milieu à 30° .
So^3Ca relativement so- luble quand on fait dis- soudre So^3Ca : 1/25.000. par précipitation : 1/700.	So^3Ca solubilité très accrue en milieu à 50° .
So^4Sr plus soluble que $\text{So}^3 \text{ Sr}$: à 15° 1/7000.	A 30° avec la solution de SO^3Na^2 à 1 pour 300; pas de trouble. SO^4Sr solubilité accrue.
So^4Ba très peu soluble.	So^4Ba très peu soluble.

CHAPITRE II

Principe de la méthode proposée

Le principe de la méthode proposée repose sur une réaction depuis longtemps utilisée pour la séparation qualitative des sulfites et des hyposulfites.

Elle consiste à éliminer successivement le baryum par un hyposulfite en milieu alcoolique, le strontium par un sulfite.

En effet, les tables précédentes nous montrent que :

1° L'hyposulfite de baryum est très peu soluble surtout en milieu alcoolique.

2° Les hyposulfites de strontium et calcium sont au contraire très solubles.

3° Le sulfite de strontium est très peu soluble (même moins que le sulfate).

4° Le sulfite de calcium est relativement soluble.

La séparation du baryum dans ces conditions n'est cependant jamais assez complète pour que ce métal ne gêne plus ultérieurement dans la recherche du strontium par le sulfite de soude puisque **le sulfite de baryum et le sulfite de strontium sont aussi peu solubles.**

La difficulté se tourne de la façon suivante : après la précipitation de la presque totalité du baryum par l'hyposulfite de soude, la solution est débarrassée des dernières traces de baryum par une quantité exactement calculée d'une solution titrée de sulfate de potasse de telle sorte que seul, le baryum précipite, le sulfate étant en quantité insuffisante pour précipiter d'une façon appréciable le strontium et le calcium.

Il a donc fallu déterminer une fois pour toutes la quantité de sulfate de potasse, afin d'éviter toute erreur d'analyse.

Pour cela, nous avons précipité une quantité connue de baryum par une quantité déterminée d'hyposulfite de soude ; après dix minutes de repos, nous avons filtré et nous avons titré l'hyposulfite de baryum en solution. Ces précipitations et ces titrages effectués en milieux alcooliques divers et à des températures différentes, nous ont permis d'établir une table donnant pour les milieux alcooliques les plus intéressants et pour la température la plus fréquente, temp. 20°, la quantité de sulfate de potasse nécessaire pour précipiter strictement l'hyposulfite de baryum en solution.

Pour la facilité de l'obtention du titre alcoolique

désiré, nous avons cru utile de faire précéder cette table d'une table de solutions alcooliques à divers titres compris dans les limites des expériences.

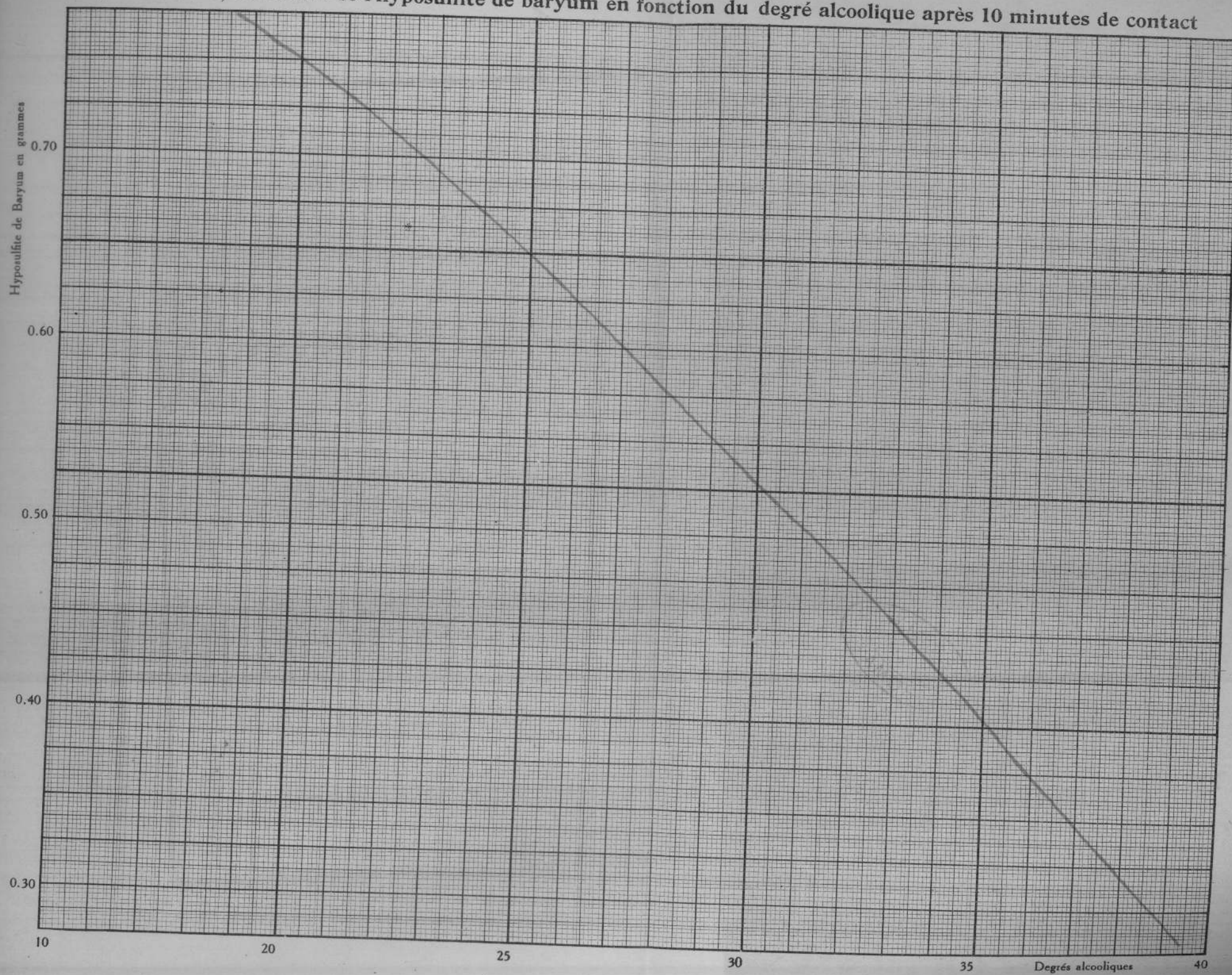
D'une manière générale, nous pouvons dire qu'en ajoutant à la liqueur 1 /10^e de son volume de sulfate de potasse à 7 pour 1.000, on évite pratiquement toute erreur d'analyse.

TABEAU XXIX

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
en fonction du degré alcoolique après 10 minutes de contact

Degrés alcooliques	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant dans un litre de solution
10	0,831
20	0,758
21	0,732
22	0,712
23	0,694
24	0,670
25	0,646
26	0,625
27	0,602
28	0,580
29	0,552
30	0 532
31	0 503
32	0,477
33	0,450
34	0,420
35	0,394
36	0,375

(Courbe No 3) Solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du degré alcoolique après 10 minutes de contact



TABEAU XXX

QUANTITÉ DE SULFITE DE POTASSIUM NÉCESSAIRE POUR PRÉCIPITER
L'HYPOSULFITE DE BARYUM RESTANT EN SOLUTION EN MILIEUX ALCOOLIQUES
DIFFÉRENTS

Degrés alcooliques	Quantité de $\text{So}^{\text{K}}\text{K}^{\text{S}}$ à ajouter en grammes	Nombre de c/m^3 d'une solution de $\text{So}^{\text{K}}\text{K}^{\text{S}}$ à 7 grammes par litre	Nombre de c/m^3 d'une solution de $\text{So}^{\text{K}}\text{K}^{\text{S}}$ à 7 grammes par litre	Nombre de gouttes correspondant à ces c/m^3 de la solution
10	0,580	82,3	0,8	14
20	0,389	55,2	0,5	9
24	0,371	52,6	0,5	9
22	0,497	70,5	0,7	12
23	0,485	68,8	0,6	10
24	0,468	66,4	0,6	10
25	0,451	64	0,6	10
26	0,436	61,9	0,6	10
27	0,420	59,6	0,5	9
28	0,405	57,5	0,5	9
29	0,385	54,6	0,5	9
30	0,371	52,6	0,5	9
34	0,351	49,8	0,4	7
32	0,333	50,2	0,5	9
33	0,314	44,5	0,4	7
34	0,293	41,6	0,4	7
35	0,275	39,2	0,3	5
36	0,262	35,2	0,3	5

TABLEAU XXXI

TABLE DE SOLUTIONS ALCOOLIQUES
à divers titres compris dans les limites des expériences

Pour obtenir le Titre alcoolique suivant	Ajouter le nombre de centimètres cubes suivant de			
	Alcool à 80°	Solution du réactif	Eau distillée	Solution à analyser
40	49	25	0,9	25
35	42,9	25	7,1	25
34	41,6	25	8,4	25
33	40,3	25	9,7	25
32	39,1	25	10,9	25
31	38	25	12	25
30	36,8	25	13,7	25
25	30,8	25	19,1	25
20	24,7	25	25,1	25
15	18,6	25	31,3	25
10	12,4	25	37,5	25

Quant à la discrimination du Sr et du Ca, le sulfite de soude à 1/300 en solution alcoolique à 30° le permet très facilement. Le tableau nous montre en effet que la solubilité du sulfite de calcium est très accrue en milieu alcoolisé dilué, tandis que celle du sulfite du strontium est par contre diminuée.

Malheureusement, le sulfite de soude en solution

alcoolisée peut se transformer par oxydation en sulfate et donner du sulfate de chaux insoluble dans l'alcool fort. Il faut donc tenir un compte rigoureux du titre alcoolique dans lequel on opère.

Avec le réactif en solution alcoolique à 30° seuls les sels de strontium précipitent ; ceux de calcium ne donnent aucun trouble. Il est bien entendu que l'on a enlevé tout le baryum par l'hyposulfite de soude (et SO_4K_2) et que l'on a dans le filtrat soit une solution de strontium seul, soit un mélange de strontium et de calcium.

CHAPITRE III

Technique de la méthode

L'étude de l'ensemble des tableaux qui précèdent, nous conduit à adopter un milieu alcoolique à 30°, qui est celui qui favorise le mieux les recherches. Pour la facilité des manipulations, nous utilisons donc, comme précipitants, des solutions alcooliques d'hypo-sulfite et de sulfite de soude.

Réactifs

a) *Sulfite de soude.* — La préparation des réactifs a une grande importance : en effet, l'oxydation du sulfite de soude en solution alcoolisée que nous avons signalée précédemment et la formation constante et inévitable de sulfate nécessitent l'emploi de liqueur fraîchement préparée, si l'on agit en milieu alcoolisé d'environ 40° à 50°, mais si nous opérons en milieu à 30° environ, nous pouvons utiliser la formule suivante, qui peut servir quelques jours :

{	Sulfite de soude anhydre	0.50
	Eau bouillie	100
	Alcool	50

mélanger et conserver à l'abri de la lumière et bouché.

b) *Hyposulfite de soude.* — Faire dissoudre à froid l'hyposulfite de soude dans l'eau, laisser déposer 24 heures et filtrer. Cette solution se conserve ainsi sans trouble.

{	Hyposulfite de soude	75 grammes.
	Eau bouillie	650 »
	Alcool à 95° Qs.	1.000 »

c) *Sulfate de potasse.*

{	Sulfate de potasse	7 grammes.
	Eau	1.000 »

Tels sont les réactifs très simples qui permettent

de pratiquer rapidement la séparation des métaux alcalino-terreux de la façon suivante :

1° Le précipité des carbonates alcalino-terreux (Co^3Ba , Co^3Sr , Co^3Ca) est repris par quelques centimètres cubes d'acide acétique étendu à $1/3$ et la solution acétique est ensuite portée à l'ébullition pour éliminer les dernières traces de Co^2 .

2° Puis on neutralise par l'ammoniaque.

3° A cinq centimètres cubes de cette solution, on ajoute cinq centimètres cubes d'alcool à 60° et environ le même volume de la solution saturée d'hyposulfite de soude dans l'alcool à 30° .

4° On active la précipitation obtenue immédiatement en agitant vigoureusement, on laisse l'hyposulfite de baryum se cristalliser pendant dix minutes. On centrifuge et on filtre.

5° A dix centimètres cubes de filtrat, on ajoute un centimètre cube de la solution de sulfate de potasse à 7 grammes par litre. On agite vigoureusement et on filtre pour éliminer le sulfate de baryum formé.

6° On ajoute au filtrat la moitié de son volume de sulfite de soude. Un trouble laiteux décèle le strontium.

7° On achève la précipitation par un excès de sulfite de soude en solution concentrée ou par une solution de sulfate de potasse.

8° On centrifuge, on filtre, et après acétification et dilution du filtrat à l'eau distillée, on recherche le calcium par l'oxalate d'ammonium.

TABLEAU XXXII

TABLEAU DICHOTOMIQUE D'ANALYSE

Liqueurs :	Précipité	Baryum
$\text{NH}^+ + \text{NH}^+ \text{Cl} + 60' (\text{NH}')^2$	Agiter. Laisser dix minutes en contact et filtrer.	Précipité : strontium .
Précipité de carbonates dissous dans quelques cc. de $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{H}$ au 1/5°. On fait bouillir, on neutralise par NH_3 . On ajoute un volume d'alcool à 60° et un volume de $\text{S}^+\text{O}^+\text{Na}^+$ alcoolique à 30 degrés.	On ajoute 1/10° du volume de SO^+K^+ à 7 gr. par litre. On filtre et on ajoute 1/2 volume de SO^+Na^+ alcoolique à 30°.	Ajouter alors SO^+K^+ en excès et filtrer.
LIQUEUR	SOLUTION	Précipité : Calcium
	Aciduler par $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{H}$ très étendu, ajouter oxalate de NH_4^+	

CHAPITRE IV

Sensibilité de la méthode

En vue de rechercher les avantages présentés par la méthode étudiée sur les procédés généralement en usage, nous avons été amené à faire une série de travaux qui nous permettent d'en établir la sensibilité intrinsèque d'une part, et d'autre part d'en apprécier la valeur par comparaison avec un autre procédé.

Il est évident que si nous considérons isolément chacun de ces métaux, cette sensibilité n'a d'autres limites que la solubilité des sels obtenus par la réaction ; la sensibilité de la méthode est en raison directe de la solubilité du sel formé.

Pour comparer la valeur de la méthode proposée avec le procédé au chromate acétique généralement adopté, il nous suffira donc d'établir le seuil de précipitation du chromate de baryum en milieu acétique et du chromate de strontium.

TABLEAU XXXIII

SEUIL DE PRÉCIPITATION DU CHROMATE DE BARYUM EN MILIEU ACÉTIQUE A 23°

Volume de la solution de BaCl ²	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de BaCl ² obtenue	Volume de la solution de Cro ⁴ K ² acétique	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c BaCl ² à 1 %	0	1/100	1 c/c	1/200	Précipité très abondant
1 c/c BaCl ² à 1 ‰	0	1/1000	1 c/c	1/2000	Lourd.
1 c/c BaCl ² à 1 ‰	0	1/10000	1 c/c	1/20000	Trouble au bout de 1 m. Rien
Le seuil de précipitation de CRO•Ba est compris entre 1000 et 10.000.					
1 c/c à 1/100	1	1/2000	1	1/3000	Trouble.
1 c/c à 1/100	2	1/3000	1	1/4000	
1 c/c à 1/100	3	1/4000	1	1/5000	
1 c/c à 1/100	4	1/5000	1	1/6000	Rien.
1 c/c à 1/100	5	1/6000	1	1/7000	
1 c/c à 1/100	6	1/7000	1	1/8000	
Le seuil de précipitation est compris entre 1/7000 et 1/8000.					
1	5,4	1/6100	1	1/7100	Louche.
1	5,2	1/6200	1	1/8100	Rien.
Le seuil de précipitation de CRO•Ba est 1 pour 7.100.					

TABEAU XXXIV

SEUIL DE PRÉCIPITATION DU CHROMATE DE STRONTIUM
EN MILIEU ACÉTIQUE A 23°

Volume de la solution de SrCl_2	Volume d'eau distillée additionné	Titre de la dilution de SrCl_2 obtenue	Volume de la solution de CrO_4K_2 acétique	Titre de la dilution finale	Résultats
1 c/c à 1/10	0	1/10	1 c/c	1/20	Très léger louche au bout de 8 minutes.
1 c/c à 1/100	0	1/100	1 c/c	1/200	Rien.
Le seuil de précipitation est compris entre 1/10 et 1 pour 100.					
1 c/c à 1/10	1	1/20	1 c/c	1/30	Rien.
1 c/c à 1/10	0,1	1/11	1 c/c	1/21	Rien
Le seuil de précipitation de CrO_4Sr est 1 pour 10.					

TABIEAU XXXV
SEUIL DE PRÉCIPITATION DU CHROMATE DE STRONTIUM
en milieu alcoolique à 30°

Volume de la solution de SrCl_2 à 1/1000	Volume d'eau distillée ajouté	Concentration de la dilution de SrCl_2	Volume d'alcool à 80°	Volume de CrO_4Na_2	Concentration de la dilution finale	Résultats
6	0	1/1000	10,5	12	1/4750	ppt. imméd. abondant
5,5	0,5	1/1092	10,5	12	1/4590	do
5	1	1/1200	10,5	12	1/5700	ppt
4,5	1,5	1/1333	10,5	12	1/6333	do
4	2	1/1500	10,5	12	1/7000	Louche
3,5	2,5	1/1700	10,5	12	1/8100	Très léger louche
3	3	1/2000	10,5	12	1/9300	Rien

Le seuil de précipitation du chromate de strontium en milieu alcoolique à 30° est 1 pour 1700

De la comparaison de ces tableaux avec ceux que nous avons établis précédemment pour l'hyposulfite de baryum et le sulfite de strontium (tableaux I à XXX), il apparaît clairement que si pour le baryum, la méthode au chromate de potasse semble parfaite, la recherche du strontium est de beaucoup facilitée avec la réaction au sulfite de soude.

On serait donc tenté de précipiter le baryum par du chromate en milieu acétique et d'abandonner cette méthode pour précipiter ensuite le strontium par le sulfite de soude, mais cette méthode hybride ne serait pas applicable, car le réactif au sulfite de sodium ne précipite plus le strontium dans le filtrat chromaté même fortement alcalinisé. Il se forme en effet un sel double très soluble que, même la chaleur, ne fait pas précipiter en milieu aqueux (et en milieu alcoolique, le chromate de calcium précipite également).

D'autre part, le sulfite est oxydé par le chromate et on serait obligé si on voulait conserver cette méthode de séparation, d'éliminer tout d'abord le chrome du filtrat (réduction par l'acide sulfhydrique, précipitation par le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque et concentration du filtrat).

Pour terminer cette étude, il nous reste à établir :

A) La facilité de la détermination du baryum en présence de fortes quantités de strontium ou de calcium :

a) En opérant sur des solutions de chlorure de ces métaux.

b) En opérant sur des solutions d'acétates obtenues au cours de la suite méthodique de l'analyse.



B) La facilité de la détermination du strontium mélangé à une forte quantité de baryum.

C) La facilité de la détermination d'une petite quantité de strontium en présence d'une grosse quantité de calcium.

L'étude de ces différents points nous permet d'établir le tableau suivant qui fait apparaître très nettement les avantages de la méthode.

RÉSULTATS

1° En recherchant directement sur les solutions de chlorures, nous avons pu déceler une partie de chlorure de baryum en présence de 8.365 parties de chlorure de strontium . . . 1/8365

2° En opérant sur les solutions d'acétates obtenus au cours de la suite méthodique de l'analyse, le baryum est plus difficilement décelable. Nous avons trouvé 3 milligr. de chlorure de baryum dans 980 milligr. chlorure de strontium. 1/980

3° Nous avons obtenu un précipité de sulfite de strontium dans une liqueur contenant 3 milligr. de chlorure de strontium mélangé à 478 milligr. de chlorure de baryum 3/478

4° Une petite quantité de strontium précipite facilement en présence d'une grande quantité de calcium, 5 milligr. de chlorure de strontium pour 782 milligr. de chlorure de calcium. 5/782

(Remarque. — Les résultats que nous venons d'exposer ne sauraient être considérés comme limitatifs de

la séparation des métaux alcalino-terreux par la méthode que nous étudions).

De toutes les méthodes de séparation dichotomique des sels de métaux alcalino-terreux en solution, le procédé aux **chromates alcalins en milieu acétique** était jusqu'à ce jour le plus sensible.

Ce réactif est en effet **plus avantageux** que l'acide hydrofluosilicique, le bichromate de potassium, le sulfate de strontium, le chromate de strontium et même que la méthode spectroscopique. CARON et RAQUET sont parvenus à déceler 1 milligr. de chlorure de baryum à côté de 500 milligr. de chlorure de strontium ou de calcium.

La séparation par l'hyposulfite et le sulfite de soude donne des résultats plus satisfaisants encore, et la méthode que nous exposons a, sur toutes celles proposées jusqu'à ce jour, l'avantage d'être sensible, simple, rapide et facile.

Les résultats obtenus dans nos essais au cours de la recherche de la sensibilité du procédé de M. POLONOVSKI, nous autorisent à appliquer cette méthode à une séparation quantitative des trois métaux alcalino-terreux. C'est ce que nous étudierons dans la troisième partie de ce travail.

TROISIÈME PARTIE

Dosage volumétrique du Baryum en l'absence et en présence des autres métaux alcalino-terreux

THE JOURNAL OF THE

ROYAL SOCIETY OF MEDICINE

Volume 100, Part 1, 1997

ISSN 0954-6820

CHAPITRE I

Application de la méthode au dosage volumétrique

L'application directe du mode de séparation des métaux alcalino-terreux que nous avons étudiée en détail dans la seconde partie de ce travail, a conduit à une méthode de dosage volumétrique du baryum et du strontium. En ce qui concerne le dosage du baryum, sa facilité d'exécution rachète complètement un manque de rigueur absolue. Les besoins industriels et même la pratique courante des laboratoires ont admis en effet dans certains cas, les modes de dosage approximatifs, et si la méthode volumétrique que nous proposons est d'une précision un peu moindre que la méthode pondérale longue et minutieuse, elle est par contre plus rapide et plus facile, elle n'exige d'autre part qu'un matériel très restreint (une burette, quelques pipettes graduées, un ballon et un agitateur).

Principe de la méthode

Nous utilisons une méthode dite « par reste » qui, comme nous l'avons dit, est très facile.

1^o Il suffit en effet de se servir comme réactif préci-

pitant, d'une solution titrée d'hyposulfite de soude en milieu alcoolique d'environ 30°.

2° De laisser la précipitation s'effectuer entièrement (24-36 heures de contact).

3° De filtrer puis de retirer l'hyposulfite de soude dans une partie aliquote du filtrat.

4° On a par différence la quantité de S^2O^3Ba retenu sous forme d'hyposulfite de baryum, c'est-à-dire la quantité de baryum précipité.

Malheureusement, cette méthode qui, à première vue, paraît d'une application très simple, est contrariée dans sa précision par la légère solubilité de l'hyposulfite de baryum.

Pour l'utilisation du procédé, il a été indispensable de trouver un terme correctif qui, déterminé une fois pour toutes, est exprimé par une formule où interviennent à la fois la température et le degré alcoolique de la solution dosée. La solubilité de l'hyposulfite de baryum est variable en effet suivant la richesse en alcool du dissolvant et suivant sa température.

L'importance de ce terme correctif se fera d'autant moins sentir qu'on opérera sur une plus petite quantité de liqueur, puisque le facteur de solubilité se trouve multiplié par le volume de la solution et qu'il intervient en valeur absolue et non en valeur relative par rapport à la quantité de baryum dosé.

Nous devons donc nous efforcer d'opérer en général sur des liqueurs concentrées pour obtenir un dosage voisin d'une précision mathématique, car le terme cor-

rectif calculé comporte nécessairement une légère approximation.

Mais si nous essayons de corriger l'erreur que causerait la solubilité de l'hyposulfite de baryum, nous ne devons pas oublier qu'il peut se produire avec le précipité de baryum un entraînement d'hyposulfite de strontium et d'hyposulfite de calcium.

Nous serons donc amenés à étudier ensuite l'influence du milieu alcoolique sur le seuil de précipitation des hyposulfites de strontium et de calcium d'une part, et d'autre part, à rechercher l'action de la température sur la formation de ces précipités.

Ces deux considérations entraînent chacune un correctif. Elles ont conduit M. POLONOVSKI à donner deux techniques suivant que l'on se trouve ou non en présence d'autres métaux du même groupe. Ces techniques ne diffèrent d'ailleurs légèrement entre elles que par le degré de la solution alcoolique finale.

CHAPITRE II

Dosage du baryum en l'absence du strontium et du calcium

Les divers agents de précipitation du baryum peuvent donner naissance à un mode de dosage soit pondéral, soit volumétrique.

Le baryum se dose à l'état de sulfate, de chromate, de carbonate.

Quelquefois à l'état de fluosiliciure.

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU BARYUM

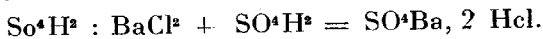
1° **Dosage à l'état de sulfate.** — Ce dosage peut se faire :

a) Par précipitation : tous les composés du baryum sans exception.

b) Par évaporation : tous les composés du baryum à acides volatils, autant toutefois qu'il n'y a pas d'autres corps volatils.

Nous étudierons rapidement les divers procédés en signalant en quelques mots leurs inconvénients :

Exposition. — On précipite le baryum de sa solution chlorhydrique par :



La prise d'essai (10 cc.) est faiblement acidifiée par Hcl et étendue à environ 100 cc. On porte le liquide à l'ébullition et on ajoute un excès d' $\text{So}^{\bullet}\text{H}^{\bullet}$ 1/10 et bouillant.

$\text{So}^{\bullet}\text{Ba}$ précipite, on maintient l'ébullition quelques instants, on laisse déposer et on lave par décantation,

puis sur le filtre avec de l'eau légèrement sulfurique. On sèche à 100°-105°, on calcine et pèse : soit pour le poids de So^4Ba trouvé.

$$\text{Ba} = p \times 0,58.848.$$

Critique. — Ce mode de précipitation est applicable en présence de tous les métaux, sauf Sr, Ca.

Cependant :

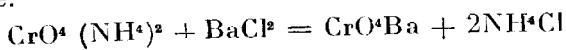
a) En présence d'une grande quantité de sels alcalins, il faut tenir compte de leur entraînement par So^4Ba . On décante sur filtre, on traite par So^4H^3 concentré à 150° environ et on reprend à froid par beaucoup d'eau.

b) Dans les solutions ferriques, So^4Ba entraîne souvent de l'oxyde de fer, soit par formation d'un acide ferri-sulfurique complexe, soit par précipitation d'un sulfate insoluble d'oxyde de fer polymérisé.

Dans ce cas, on fond So^4Ba avec du carbonate de K et Na, on reprend par H^2O et HCl reprécipite comme ci-dessus.

2° *A l'état de chromate.*

Exposition. — On précipite le Ba par un chromate soluble.



On traite la prise d'essai (10 cc.) étendue à environ 150 cc., neutre, par 4 ou 6 gouttes d'acide acétique, on chauffe à l'ébullition et on précipite par un léger excès de chromate d'ammonium en solution à 10°/100. On laisse refroidir, on filtre et lave à l'eau chaude, jusqu'à ce que 20 gouttes de la liqueur filtrée donnent encore à peine une coloration rouge brun avec une solution neutre de No^3Ag . On sèche à 100°-105° et

calcine au rouge sombre (le filtre incinéré à part) jusqu'à ce que le précipité apparaisse jaune clair.

$$\text{Ba} = p \times 0,5420.$$

Critique. — Le chromate neutre d'Am réduit presque à zéro la solubilité de CrO_3Ba dans l'eau.

Méthode inapplicable en présence de Pb, elle est surtout employée pour séparer Ba de Sr.

3^o A l'état de carbonate.

Exposition. — On additionne d'ammoniaque la dissolution de sel de baryum placée dans un vase à précipité. On y verse du carbonate d'ammonium en léger excès, on abandonne le tout quelques heures dans un lieu chaud ; on filtre, on lave le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, on sèche et on chauffe au rouge.

Critique. — Il y a toujours une perte car le carbonate de baryum est légèrement soluble. Si la dissolution renferme des sels ammoniacaux en grande quantité, la perte est plus considérable, car dans ce cas, la solubilité du carbonate de baryum augmente.

Dans son précis de Chimie analytique (1920), G. DENIGÈS donne une méthode par précipitations successives.

On précipite successivement par des quantités de plus en plus fortes, d'une liqueur titrée des volumes égaux de solution de la substance à analyser jusqu'à ce qu'on ait atteint ou dépassé le point où la précipitation est complète, ce qu'on apprécie en filtrant le mélange de solution et de réactif et en constatant qu'il ne précipite plus par une nouvelle addition de réactif.

Nous avons étudié afin de la comparer avec la méthode que nous proposons, **une variante de la méthode par précipitations successives.**

On a deux burettes, dont l'une contient BaCl^2 N/10, l'autre So^4H^2 N/10.

Exposition. — 1° On verse dans le liquide à doser So^4H^2 jusqu'à cessation du précipité. On filtre.

2° On prend une partie aliquote du filtrat et on ajoute BaCl^2 dans N/10 jusqu'à cessation du précipité. On filtre.

3° Sur une partie aliquote du filtrat, on ajoute So^4H^2 , on opère ainsi jusqu'à ce que ni So^4H^2 ni BaCl^2 ne précipite la liqueur.

Cette méthode nous ayant paru longue et délicate, nous avons étudié ensuite la **méthode par lecture directe.** On reçoit SO^4H^2 dans une solution bouillante de sel de baryum jusqu'à cessation de précipité. Tant que la fin de l'opération n'est pas atteinte, le précipité reste en suspens dans les liqueurs. Dès qu'elle est atteinte, à une goutte près, le précipité tombe au fond du tube et la liqueur surnageante devient liquide.

Nous avons fait un certain nombre d'essais en versant sur une solution de chlorure de baryum connue, la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour précipiter tout le baryum. Les résultats n'ayant pas été satisfaisants, nous avons opéré sur de petites quantités de solution de chlorure de baryum non plus dans un ballon, mais dans un tube à essais. Les résultats obtenus quoique satisfaisants, ne nous ont pas semblé aussi intéressants que ceux obtenus à l'aide de la méthode de M. POLONOVSKI.

CHAPITRE III

Solubilité de l'hyposulfite de baryum

Nous avons vu dans la marche dichotomique de séparation du baryum et du strontium qu'après la précipitation de l'hyposulfite de baryum, il restait en solution un poids intéressant de ce sel.

En étudiant la précipitation de l'hyposulfite de baryum, nous remarquons que le poids du précipité varie :

- a) Avec la richesse en alcool du milieu.
- b) Avec la température.
- c) Avec le temps de contact.

La seule étude des tableaux que nous avons faite antérieurement des seuils de précipitation de ce sel en milieu alcoolique et à des températures variées, nous donne la preuve des deux premiers points.

TABLEAU XXXVI

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 36° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,096
2	0,091
3	0,084
4	0,102
5	0,117
6	0,087
7	0,085
	0,662

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 36° alcoolique et 20° centig. après 24 heures de contact est de 0.094.

TABLEAU XXXVII

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 35° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,138
2	0,126
3	0,114
4	0,125
5	0,133
6	0,131
7	0,112
	0,879

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 35° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0.125.

TABEAU XXXVIII
SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 34° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,1394
2	0,1155
3	1,1362
4	0,1279
5	0,1171
6	0,1327
7	0,1343
8	0,1385
	1,0416

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 34° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0,1302.

TABEAU XXXIX
SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 33° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,1523
2	0,1644
3	0,1402
4	0,1411
5	0,1633
6	0,1510
7	0,1656
8	0,1505
	1,2284

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 33° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0,1535.

TABLEAU XL

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 32° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,186
2	0,172
3	0,178
4	0,193
5	0,179
6	0,184
7	0,207
8	0,209
	1,508

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 32° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0.188.

TABLEAU XLI

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 31° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,2102
2	0,2316
3	0,2107
4	0,2131
5	0,2156
6	0,2284
7	0,2102
8	0,2157
	1,7355

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 31° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0.2169.

TABLEAU XLII

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 30° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,244
2	0,257
3	0,243
4	0,238
5	0,231
6	0,239
7	0,252
8	0,256
	1,960

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 30° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0,245.

TABLEAU XLIII

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 27° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,3127
2	0,3218
3	0,3009
4	0,3094
5	0,3236
6	0,3207
7	0,3068
	2,1959

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 27° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0,3137.

TABLEAU XLIV

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 25° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,3624
2	0,3513
3	0,3592
4	0,3728
5	0,3689
6	0,3551
7	0,3773
8	0,3608
	2,9078

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 25° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0,3634.

TABLEAU XLV

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 23° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,4123
2	0,4078
3	0,4096
4	0,4249
5	0,4267
6	0,4049
7	0,4113
	2,8975

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 23° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0,4139.

TABEAU XLVI
SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 21° alcoolique et 20° centigr. après 24 heures de contact

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,4578
2	0,4593
3	0,4601
4	0,4585
5	0,4565
6	0,4729
7	0,4734
	3,2385

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 21° alcoolique et 20° centigrades après 24 heures de contact est de 0,4626.

TABEAU XLVII
RÉSUMÉ DES TABLEAUX DE LA SOLUBILITÉ
DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
en fonction du degré alcoolique à 20° centigrades
après 24 heures de repos

Degrés alcooliques	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
21°	0,4626
23°	0,4139
26°	0,3634
27°	0,3137
30°	0,245
31°	0,2169
32°	0,1880
33°	0,1535
34°	1,1302
35°	0,125
36°	0,094

TABLEAU XLVIII

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 25° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,149
2	0,136
3	0,134
4	0,142
5	0,150
6	0,155
7	0,131
8	0,157
	1.154

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 25° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures est de 0,144.

TABLEAU XLIX

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 24° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,125
2	0,142
3	0,142
4	0,139
5	0,123
6	0,148
7	0,126
	0,945

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 24° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures est de 0,135.

TABLEAU L

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 22° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,138
2	0,126
3	0,124
4	0,139
5	0,141
6	0,122
7	0,135
	0,925

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 22° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures est de 0.132.

TABLEAU LI

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 20° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,124
2	0,117
3	0,116
4	0,132
5	0,123
6	0,115
7	0,138
8	0,131
	0,996

La moyenne de solubilité de l'hyposulfite de baryum à 20° centigrades et 34° alcoolique au bout de 24 heures est de 0.124.

TABLEAU LII

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 17° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,101
2	0,126
3	0,124
4	0,115
5	0,103
6	0,107
7	0,122
	0,798

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 17° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures est de 0,114.

TABLEAU LIII

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 15° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution
1	0,098
2	0,119
3	0,116
4	0,092
5	0,104
6	0,117
7	0,095
	0,741

La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 15° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures est de 0,105.

TABEAU LIV

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
à 11° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures

DOSAGES	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution	
1	0,0875	1
2	0,1084	2
3	0,0837	3
4	0,0851	4
5	0,0842	5
6	0,0828	6
7	0,0911	7
8	0,1023	8
	0,7251	

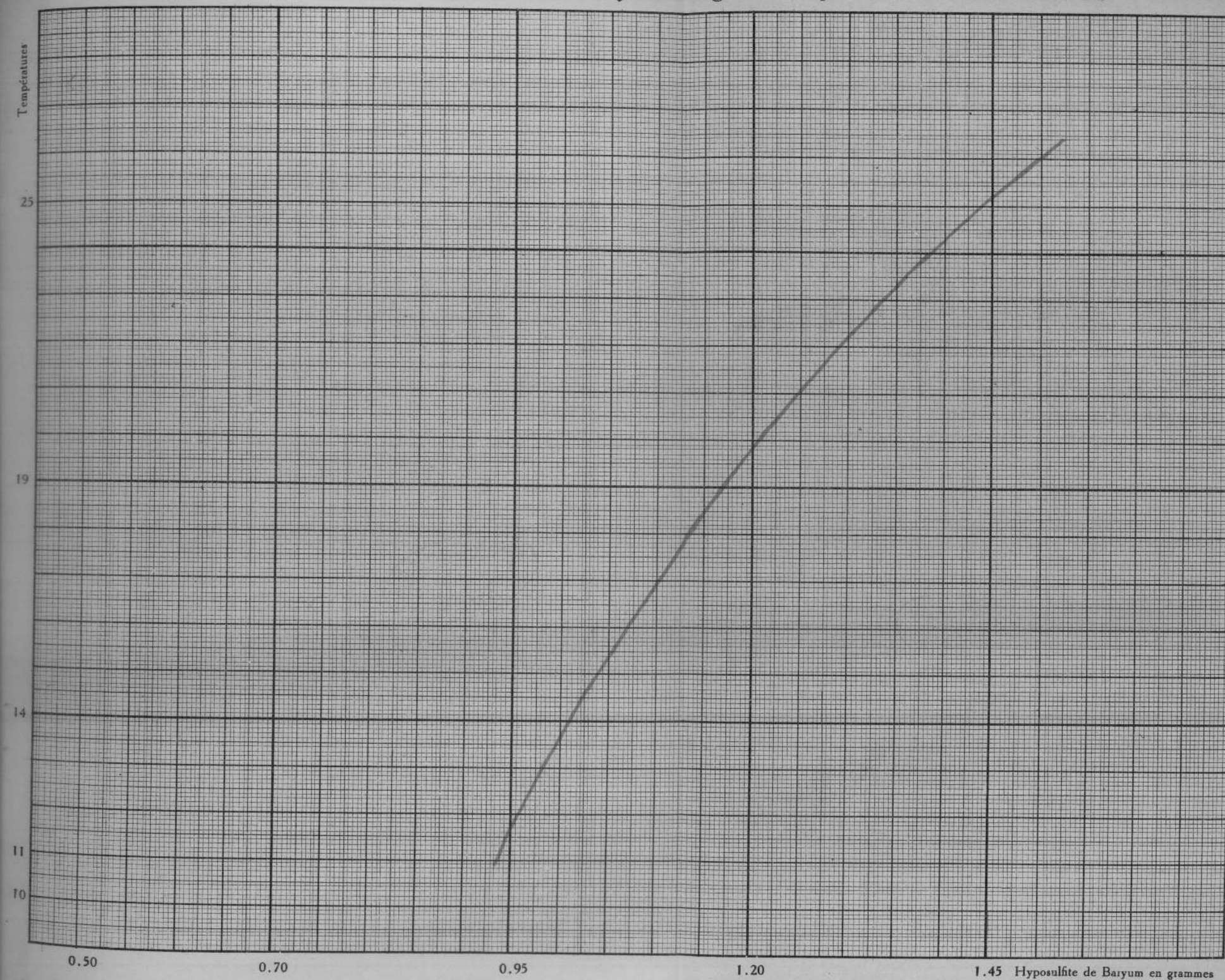
La moyenne de la solubilité de l'hyposulfite de baryum à 11° centigrades et 35° alcoolique au bout de 24 heures est de 0,0906.

TABEAU LV

**RÉSUMÉ DES TABLEAUX DE LA SOLUBILITÉ
DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM**
en fonction de la température à 35° alcoolique
au bout de 24 heures

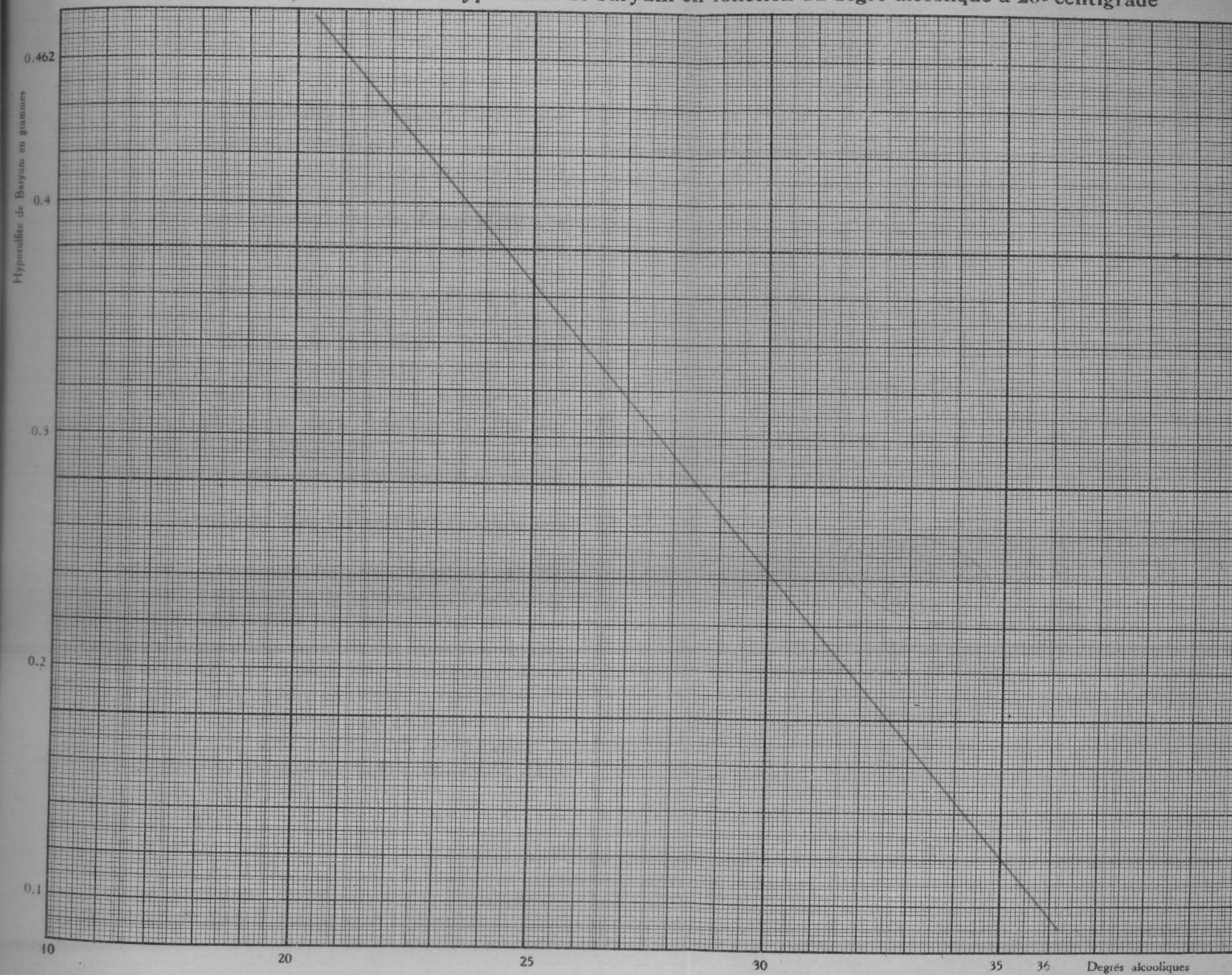
Température en degrés centig.	Quantité d'hyposulfite de baryum en grammes restant par litre de solution	
11	0,0906	1
15	0,105	2
17	0,114	3
20	0,125	4
22	0,132	5
24	0,135	6
25	0,144	7

(Courbe N° 2) Solubilité de l'hyposulfite de baryum à degré alcoolique constant et à T° variable.



(Courbe No 3) Solubilité de l'hyposulfite de baryum

(Courbe No 6) Solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du degré alcoolique à 20° centigrade





Si nous étudions les tableaux obtenus à l'aide de ces résultats, nous pouvons établir :

1^o Une courbe de solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du degré alcoolique.

2^o Une courbe de solubilité de l'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique en fonction de la température.

En résumé, l'étude de ces tableaux et de ces courbes nous montre :

1^o Que la solubilité de l'hyposulfite de baryum diminue avec le degré alcoolique entre 20 à 35^o.

2^o Qu'elle augmente légèrement avec la température.

3^o Que l'influence du degré alcoolique est plus sensible que celle de la température.

4^o Que la précipitation est complète après un contact de 24-36 heures.

Il nous suffira donc de rechercher l'influence du temps de contact.

Au moment même de la formation du sel par addition d'hyposulfite de soude à la solution de chlorure de baryum, la solubilité est très grande, ce qui tient évidemment à la sursaturation par l'absence de précipité. C'est la raison pour laquelle en milieu aqueux alcoolique faible, nous devons provoquer la formation du précipité par agitation et grattage de la paroi du tube.

Si d'autre part, nous observons la précipitation de l'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique, nous remarquons que le poids du précipité varie avec le temps de contact.

Le poids de ce précipité lavé à l'alcool absolu et desséché est différent s'il est recueilli dans les dix minutes qui suivent sa formation, ou s'il l'est après 24 heures de contact avec la liqueur primitive.

Nous avons obtenu les poids suivants en opérant à 35° alcoolique avec des quantités identiques de réactif à des températures différentes et avec un égal volume final (100 cc.).

Degré alcoolique	Température	Poids après 10 minutes	Poids après 12 heures	Poids après 28 heures
30	15°	1,25	1.851	2.395
	15°	0,95	1.343	1.790
	18°	0,80	1.087	1.465

Il en résulte que dans un milieu alcoolique donné avec une température fixe, la quantité de $S^2O^3H^2$ dosable dans le filtrat, diffère avec le temps de contact.

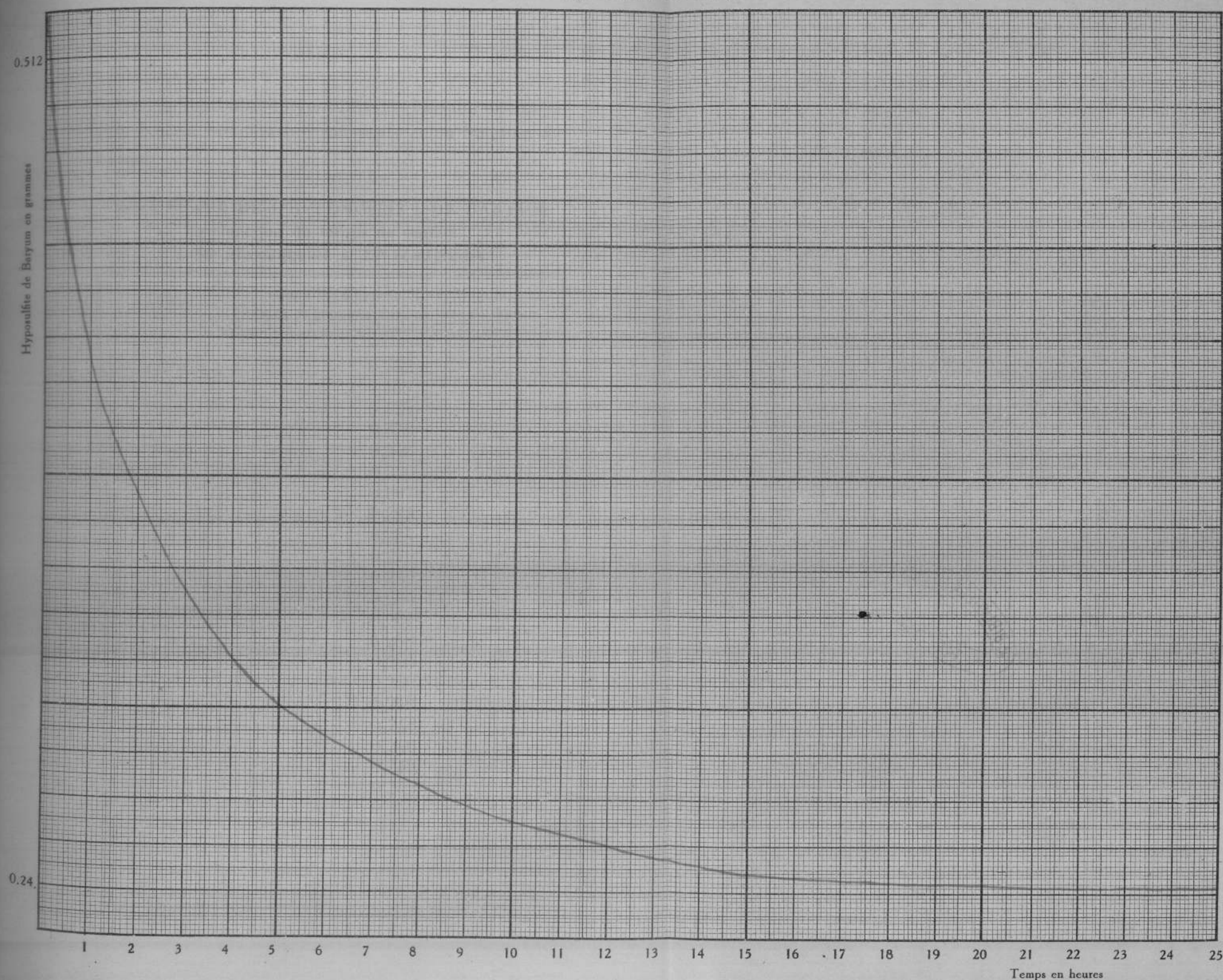
Pour étudier dans quelles conditions s'effectuent ces variations par rapport au temps, nous avons opéré une série de dosages d'heure en heure, depuis la formation du précipité jusqu'à l'obtention d'un chiffre invariable qui est le coefficient de solubilité.

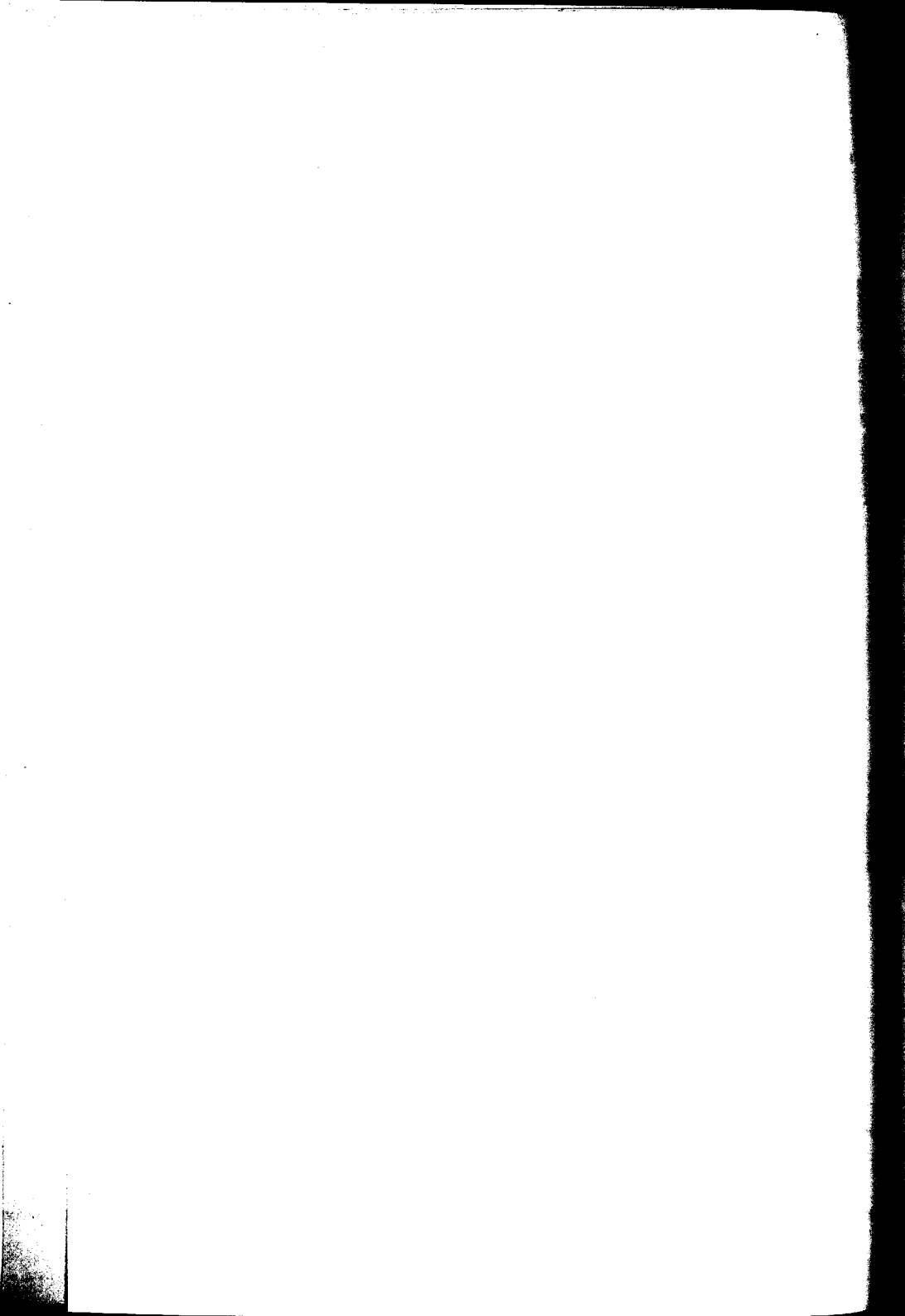
Nous avons pris des quantités connues et précises de chlorure de baryum en milieu alcoolique à 35° que nous avons précipitées par des quantités calculées strictement exactes d'hyposulfite de soude, nous avons dosé l'hyposulfite dans une partie aliquote du filtrat 10 minutes après la formation de l'hyposulfite de baryum, nous avons effectué de nouveaux dosages après 24, 28 et 36 heures de contact du précipité avec la liqueur.

Le chiffre obtenu toujours égal après 24 heures pour la même température, nous a donné la solubilité réelle de l'hyposulfite de baryum à N° alcoolique, à la température du laboratoire T°.

A titre documentaire, nous reproduisons les résultats obtenus d'heure en heure, à 30° alcoolique et à 23° centigrades, ce tableau nous permettra de dresser une

(Courbe N° 1) Solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du temps





courbe de solubilité d'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique à température constante et en fonction du temps.

TABLEAU LVI

SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE BARYUM
en fonction du temps de contact
à 30° alcoolique et à 23° centigrades

TEMPS	Quantité d'hyposulfite de baryum restant en grammes dans un litre de liqueur
10 minutes	0,532
30 »	0,465
1 heure	0,425
2 »	0,378
3 »	0,348
4 »	0,326
5 »	0,307
6 »	0,293
7 »	0,284
8 »	0,275
9 »	0,269
10 »	0,264
11 »	0,261
12 »	0,258
13 »	0,255
14 »	0,250
15 »	0,249
16 »	0,248
17 »	0,246
18 »	0,245
19 »	0,245
20 »	0,245
21 »	0,245
22 »	0,245
23 »	0,245
24 »	0,245

CHAPITRE IV

Technique de la méthode

Comme pour la marche dichotomique de séparation, nous adopterons un milieu alcoolique à 30°. Nous nous servirons du même réactif à l'hyposulfite de soude en solution alcoolique à 30° dont nous vérifierons la teneur en $S_2O_3H_2$ par une solution d'iode n/100.

Purification de l'iode. — On débarrasse l'iode bi-sublimé du chlore, on le broie avec un quart de son poids de KI; on chauffe doucement le mélange entre deux verres de montre : l'iode se sublime.

Préparation de la liqueur d'iode N/100. — On pèse 1 gr. 27 d'iode dans une capsule. On le projette dans un entonnoir à tige courte et large. On dissout les parcelles adhérentes dans quelques centimètres cubes d'une solution préparée en dissolvant 25 grammes d'iodure de potassium dans 25 centimètres cubes d'eau.

On lave bien l'entonnoir et le col du matras d'un litre avec cinq ou six centimètres cubes d'eau. On complète à un litre.

Cette solution d'iode ne garde pas longtemps son titre, aussi faut-il la retitrer au moment de s'en servir

par une solution titrée d'hyposulfite de soude en présence d'empois d'amidon.

Solution d'empois d'amidon. — On broie avec très peu d'eau froide 5 gr. d'amidon et on verse lentement la bouillie dans un litre d'eau bouillante, on maintient l'ébullition quelques minutes, on laisse reposer 10-12 heures et on filtre.

On assure la conservation de l'empois par stérilisation ou quelquefois par l'addition d'antiseptique (Na^+F , HgI_2 , etc.) (l'empois d'amidon est un milieu favorable au développement des moisissures). On sait que l'iode donne avec l'empois d'amidon un précipité bleu soluble en produisant une coloration bleue en présence de HI ou d'iodures solubles.

La formation de la coloration bleue dépend non seulement de la présence d'un iodure, mais aussi de la concentration de la solution en iodure.

On observe en effet que pour une même quantité d'iodure et des quantités différentes de solution, l'apparition de la coloration bleue nécessite des quantités d'iode très différentes.

Il y aura donc lieu d'employer dans les analyses, autant qu'il sera possible, à peu près la même concentration que pour le titrage et de n'ajouter l'empois d'amidon que vers la fin du titrage pour éviter la formation et la précipitation d'une trop grande quantité d'iodure d'amidon.

Titrage. — 1° Par la solution titrée de $\text{S}^2\text{O}_3^2-\text{Na}^2$. On dilue à environ 150 cm., 20 cm³ par exemple de la solution d'I et titre par $\text{S}^2\text{O}_3^2-\text{Na}^2$ en présence d'empois

d'amidon en ayant soin de n'ajouter l'empois que vers la fin du titrage.

Soit V le volume de $S^2O^3Na^2$ $N/10$ employé.

V' le volume de la solution d'I employé.

X le coefficient de correction pour la liqueur d'iode.

$$X = \frac{V}{V'}$$

Technique du dosage.

1° Un volume V mesuré de la solution barytique à doser est additionné de son volume d'alcool à 80°.

2° Puis, du double de son volume primitif, soit $2V$ de la solution alcoolique à 30° d'hyposulfite de soude préalablement retitrée au moment de s'en servir à l'aide d'une solution d'iode $n/100$.

3° On note la quantité de solution titrée de $S^2O^3Na^2$ introduite, ainsi que le volume $4V$ final.

4° On agite de temps en temps pour que la cristallisation de l'hyposulfite de baryum soit bien complète. Au bout de 24-36 heures, on note le degré alcoolique de la solution et la température.

5° On filtre et sur une partie aliquote du filtrat, la plus grande possible, pour diminuer les erreurs d'expériences, on retitre à l'aide de la solution d'iode $n/100$, en milieu acétique, $S^2O^3H^2$ restant.

Soit N le nombre de centimètres cubes d'iode $n/100$ correspondant à deux volumes de $S^2O^3Na^2$ alcoolique
 N' le nombre de centimètres cubes d'iode $n/100$ correspondant à la partie aliquote V' du filtrat :

$N \frac{4VN'}{V}$ représente le nombre de centimètres cubes d'une solution de baryum contenant 1 gr. 372 au litre ($n/100$), soit 0,001372 centimètres cubes.

Il suffit d'ajouter à ce chiffre multiplié par le volume V de la prise de solution barytique, le terme correcteur.

Correction exigée par la solubilité de $\text{S}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ba}$.

Nous avons vu que l'hyposulfite de baryum augmente de solubilité avec la température d'une façon à peu près uniforme entre 10 et 23 et diminue avec le degré alcoolique entre 20 et 35.

D'autre part, nous savons qu'à 10° de température et à 20° alcoolique, la solubilité de l'hyposulfite de baryum est de 0,35 par litre.

Se fondant sur ces résultats, que notre travail a confirmés, M. POLONOVSKI a proposé la formule empirique suivante, qui donne suffisamment, d'une façon rapprochée, la solubilité de l'hyposulfite de baryum à la température T° (de 10 à 25) pour le degré alcoolique A (de 20 à 36).

$S = 0 \text{ milligr. } 35 [1 + 0,04 (T^{\circ} - 10)] [1 - 0,05 (A - 20)]$ par cc³.

0 gr. 35 étant la solubilité d'hyposulfite de baryum par litre à 10° de température et à 20° alcoolique.

En opérant à 15° en milieu alcoolique à 36°, on a

$S = 0 \text{ milligr. } 35 (1 + 0,20) (1 - 0,8) = 0 \text{ milligr. } 08.$

Si l'on opère sur 40 centimètres cubes de solution totale correspondante à 10 centimètres cubes de solution barytée à analyser, le terme correctif à ajouter est dans ce cas de $0 \text{ milligr. } 08 \times 40$, c'est-à-dire 3 milligr. 32 avec une approximation de 10 % environ, soit 0 milligr. 32, erreur ne dépassant pas les erreurs d'expériences d'un dosage volumétrique en général.

CHAPITRE V

Dosage volumétrique du baryum en présence du strontium et du calcium.

C'est surtout en présence des autres métaux alcalino-terreux que la méthode de M. POLONOVSKI trouve son application la plus indiquée ; tous les autres procédés de dosages nécessitant une séparation préalable fort délicate.

Nous rappellerons pour mémoire :

1° La méthode au chromate d'ammonium qui a été décrite dans le chapitre précédent.

2° La méthode hydrofluosilicique.

Dans la dissolusion pas trop étendue, neutre ou légèrement acide, on verse un excès d'acide hydrofluosilicique (SiF_4H_2) récemment préparé et conservé dans un flacon en gutta-percha ; on y ajoute un volume d'alcool à 95°, on laisse reposer 12 heures, on recueille sur un filtre taré le précipité de fluosiliciure de baryum qu'on séchera à 100° après l'avoir lavé avec un mélange à parties égales d'eau et d'alcool jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus la moindre trace de réaction acide.

Dans le liquide filtré, on précipite le strontium ou le calcium par l'acide sulfurique étendu.

3° Méthode de M. POLONOVSKI.

La présence du strontium et du calcium entraînant un léger terme de correction en sens contraire de celui que nous avons appliqué en raison de la solubilité de l'hyposulfite de baryum, correction nécessitée par l'entraînement de l'hyposulfite de strontium et de l'hyposulfite de calcium avec le précipité d'hyposulfite de baryum. Nous établirons dans les tableaux suivants le seuil de précipitation.

a) De l'hyposulfite de strontium en milieux alcooliques différents.

b) Le seuil de précipitation de l'hyposulfite de calcium dans les mêmes milieux.

c) L'influence de la température sur cette précipitation.

TABLEAU LVII
TABLEAU DU SEUIL DE PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DE STRONTIUM EN
MILIEUX ALCOOLIQUES DIFFÉRENTS
Concentration à 1 p. 200

Volume de la solution de SrCl_2 à 1/50	Alcool à 80°	Volume d'eau distillée ajouté	Volume de $\text{SrO} \cdot \text{Na}_2$ aqueux	Concentration de la dilution finale	Degrés alcooliques	Résultats
5	3,3	0	5	1/133	20	Rien
5	5,6	0	5	1/156	30	Rien
5	8,1	0	5	1/181	40	Rien
5	16,3	0	5	1/263	50	ppt
5	28,4	0	5	1/384	60	Rien
5	45,5	0	5	1/555	70	Rien
5	73,3	0	5	1/833	80	Rien

TABEAU LVIII

SEUL DE PRÉCIPITATION DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM EN MILIEU ALCOOLIQUE

Concentration de 1 pour 200 à 19° centigrades

Volume de la solution de BaCl_2 à 1/200	Alcool à 80°	Volume de $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$ aqueux	Degrés alcooliques	Concentration de la dilution finale	Résultats
5 c/c	2,47	2,5	20°	1/400	Rien
3,8	3,68	2,5	30°	1/2800	Rien
3,4	4,9	2,5	40°	1/3100	Rien
2,5	6,2	1,3	50°	1/1000	Rien
1,9	7,4	0,7	60°	1/1500	Rien
0,9	8,2	0,9	70°	1/3500	Rien
0,6	8,8 à 90°	0,6	80°	1/3000	ppt

L'hyposulfite de calcium ne précipite qu'en milieu alcoolique à 80°.
En milieu alcoolique à 40° on obtient un précipité quand la concentration de la solution de chlorure de calcium est à 1 pour 50.

TABLEAU LIX
ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
sur le seuil de précipitation de l'Hyposulfite
de strontium en solutions alcooliques 30° et 50°

Température en degrés centigrades	Degrés alcooliques	
	50°	60°
18°	rien	un louche
23°	»	id.
24°	»	id.
27°	»	id.
34°	»	
40°	»	
55°	»	le louche
67°	»	s'accentue
75°	»	
82°	»	
84° ébullition	»	

TABLEAU LX
ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
sur le seuil de précipitation de l'Hyposulfite
de calcium en solutions alcooliques 70° et 80°

Température en degrés centigrades	Degrés alcooliques	
	70°	80°
19°	rien	précipité
22°	»	id.
26°	»	id.
32°	»	id.
39°	»	id.
65°	»	liqueur claire
82° ébullition	»	id.
	»	id.

L'étude de ces tableaux nous permet de remarquer que le seuil de précipitation de ces hyposulfites n'est que très légèrement influencé par les milieux alcooliques.

L'hyposulfite de calcium ne précipite légèrement qu'en milieu alcoolique très fort lorsqu'il est en solution à 1 pour 400 par exemple, mais quand la concentration de la solution de chlorure de calcium à précipiter par l'hyposulfite de soude est de 1 pour 50, on obtient un précipité en milieu alcoolique de 40° environ.

On peut affirmer que le seuil de précipitation de l'hyposulfite de strontium n'est guère modifié par la présence d'alcool.

L'hyposulfite de strontium est soluble dans quatre parties d'eau à 13° et dans une partie 75 d'eau bouillante, l'hyposulfite de calcium se dissout dans son poids d'eau à 3°, à 80° il se dissout dans 2,25 d'eau, l'action de la température n'est guère modifiée par la présence d'alcool.

De ces diverses constatations, on peut conclure que l'entraînement des hyposulfites de strontium et de calcium est d'autant plus grand :

a) Que le titre alcoolique est plus élevé.

b) Que la température est plus basse. Il serait d'ailleurs impossible d'utiliser un milieu alcoolique atteignant 40° puisque, à cette concentration, l'hyposulfite de strontium en solution à 2 % commencerait, d'après M. POLONOVSKI, à précipiter.

Dans les solutions alcooliques dont le titre ne dépasse pas 35°, la proportion même de strontium et de calcium ne joue aucun rôle.

M. POLONOVSKI a retrouvé en effet les mêmes quantités de $\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ en opérant avec un mélange en parties égales, double ou quadruple de baryum et de strontium.

La formule empirique suivante permet de calculer l'erreur par excès exprimée en hyposulfite de baryum à la température T° et pour un degré alcoolique A inférieur à 30° :

$$\mathbf{E} = \text{Ommg. } 0,07 [1 - 0,06 (T - 10)] [1 + 0,2 (A - 20)]$$

Comme d'autre part, il faut toujours tenir compte de la solubilité de l'hyposulfite de baryte suivant la formule donnée plus haut :

$$\mathbf{S} = \text{Ommg. } 35 [1 + 0,04 (T - 10)] [1 - 0,05 (A - 20)]$$

Le terme correctif final s'obtient par la somme algébrique :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} - \mathbf{E} &= \text{Ommg. } 35 [1 + 0,04 (T - 10)] [1 - 0,05 (A - 20)] \\ &- \text{Ommg. } 0,7 [1 - 0,06 (T - 10)] [(1 + 0,2) (A - 20)] \end{aligned}$$

En égalant $(\mathbf{S} - \mathbf{E})$ à 0, on a :

$$\frac{0,35}{0,07} \frac{1 + 0,04 (T - 10)}{1 - 0,06 (T - 10)} = \frac{1 + 0,2 (A - 20)}{1 - 0,05 (A - 20)}$$

Equation à deux inconnues permettant une infinité de solutions. Un des deux paramètres étant déterminé, il est facile de calculer la valeur de l'autre qui annule le terme correctif final.

Soit 15° la température donnée, on a :

$$\frac{0,35}{0,07} \frac{1+0,04 \times 5}{1-0,06 \times 5} = \frac{1+0,2 (A-20)}{1-0,05 (A-20)}$$

Soit 5 $\frac{1,2}{0,7} = \frac{(1+0,2) (A-20)}{1-0,05 (A-20)}$ d'où $A = 32^{\circ}$ titre optimum.

Pour faciliter l'obtention du titre alcoolique optimum obtenu par cette correction, soit 32° , il suffit de mélanger les quantités suivantes :

Solution à analyser	25.
Eau distillée	10,9.
Solution du réactif	25.
Alcool à 80°	39,1.

Les recherches que nous avons effectuées sur des mélanges de sels en quantités connues nous ont permis de doser à l'aide de ces formules d'une façon très précise de petites quantités de baryum en présence de quantités énormes de strontium et de calcium ; à titre documentaire, nous avons retrouvé 0,010 de baryum dans 9 grammes de strontium.

QUATRIÈME PARTIE

**Dosage approximatif volumétrique
du Strontium en l'absence et en présence
des autres métaux alcalino-terreux**

CHAPITRE I

Application de la méthode au dosage volumétrique

Les résultats pratiquement suffisants obtenus dans nos essais de dosage volumétrique du baryum nous ont incité à étudier le dosage du strontium fondé sur le même principe. Nous exposerons tout d'abord les procédés employés pour la purification du sel de strontium dont nous nous servirons au cours de nos recherches.

Purification des sels de strontium.

1° Le strontium, amené à l'état de nitrate, est débarrassé de baryum par addition de sulfate de chaux précipité. Le baryum passe, dans le précipité, à l'état de sulfate avec un peu de strontium, tandis qu'une quantité équivalente de calcium se dissout. Il suffit de deux cristallisations pour éliminer le nitrate de calcium qui cristallise difficilement et reste dans les eaux mères. Ou bien :

2° Le strontium étant précipité sous forme de sulfate, on le met en digestion avec un excès de carbonate d'ammoniaque à 10 %. Après 48 heures de

contact, le sulfate de strontium est transformé en carbonate ; le sulfate de baryum reste inaltéré. En traitant par un excès d'acide chlorhydrique, on redissout le carbonate de strontium et un peu de baryum. On ajoute alors du sulfate de strontium précipité qui élimine le peu de baryum dissous ; on filtre et on fait cristalliser. Ou encore :

3^o On additionne la solution du nitrate de strontium impur d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le baryum, étant ainsi éliminé, on évapore les eaux mères et on traite le résidu par l'alcool qui élimine le nitrate de calcium et laisse le nitrate de strontium pur.

Principe de la méthode. — Cette méthode est des plus simples ; en effet, il suffit :

1^o De se servir comme réactif précipitant d'une solution titrée de sulfite de soude en milieu alcoolique d'environ 30°.

2^o De laisser la précipitation s'effectuer entièrement (24-36 heures de contact).

3^o De filtrer, puis de retitrer le sulfite de soude sur une partie aliquote du filtrat, on a par différence la quantité de So^2 retenu sous forme de sulfite.

Comme pour le baryum, ce procédé est contrarié dans sa précision par la solubilité du sulfite de strontium, il a donc été indispensable de trouver un terme correctif qui est exprimé par une formule où interviennent à la fois la température et le degré alcoolique de la solution dosée.

Cette seule correction serait suffisante dans le cas

où nous nous trouverions en présence de strontium seul. Mais si dans les liqueurs à doser, il se trouvait du baryum, nous devrions tenir compte de l'entraînement du strontium par l'hyposulfite, et s'il se trouvait du calcium, nous devrions étudier les conditions dans lesquelles sont entraînées les particules de sulfite et du sulfate de calcium. Ces diverses considérations nous conduisent à donner divers termes correctifs suivant que nous nous trouverons ou non en présence d'autres métaux du même groupe.

Dans le prochain chapitre, nous exposerons rapidement les méthodes de dosages de strontium en l'absence du baryum et du calcium.

CHAPITRE II

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU STRONTIUM en l'absence du baryum et du calcium

Les divers agents de précipitation du strontium permettent de donner naissance à un mode de dosage soit gravimétrique, soit volumétrique.

Les sels de strontium précipitant par le carbonate d'ammoniaque en milieu acétique ou oxalique et par l'acide sulfurique en liqueur légèrement chlorhydrique et surtout alcoolique ; le strontium peut être dosé en l'absence de baryum et de calcium :

- a) Soit à l'état de carbonate en milieu acétique.
- b) Soit à l'état de sulfate.

A). **Dosage à l'état de carbonate.** — On précipite les sels de strontium à l'état de carbonate en évitant un excès de sel ammoniacal dont la présence gêne le dosage en milieu oxalique, on filtre, on sèche et on pèse.

B). **Dosage à l'état de sulfate.** — La méthode au sulfate dont nous avons parlé à propos du baryum sert également au dosage du strontium.

La solubilité du sulfate de strontium est appréciable :

Un litre d'eau à 20° en dissout 0,145.

Un litre d'eau à 100° en dissout 0,103.

Dans l'eau acidulée, la solubilité décroît.

Un litre d'eau additionnée de 10 % d'acide sulfurique en dissout 0,083.

Il faut donc opérer en milieu fortement sulfurique et surtout en milieu alcoolique où il est à peu près totalement insoluble.

Pratique du dosage. — On verse dans la solution du sel de Sr, qui doit être aussi neutre que possible, un grand excès d'acide sulfurique étendu et on ajoute autant d'alcool à 95° qu'il y a de solution aqueuse. On agite et on abandonne 12 heures. On filtre, on lave avec de l'alcool jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus la réaction de So^4H^2 , on sèche et on calcine.

Dans les liqueurs chargées d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, le sulfate de strontium est plus soluble que dans l'eau. Il est donc de toute nécessité d'opérer en l'absence de ces acides. Quand on se trouve en milieu chlorhydrique ou nitrique, il faut évaporer la solution à sec et reprendre le résidu par l'eau acidulée par l'acide sulfurique,

La méthode volumétrique que nous proposons comme conclusion des recherches que nous avons faites au cours de ce travail est de beaucoup plus simple et plus rapide ; elle complètera heureusement l'ensemble des travaux que nous avons exposés dans les trois premières parties de cet ouvrage.

CHAPITRE III

Dosage volumétrique du strontium en l'absence des autres métaux alcalino-terreux.

I. Les travaux de M. Polonovski et l'examen des tables de précipitation que nous avons établies au cours de ce travail nous montrent que :

1° Le sulfite de strontium se dissout en milieu aqueux dans la proportion de 1 pour 36.000.

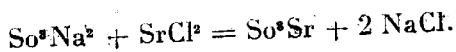
2° En milieu alcoolique cette solubilité est très diminuée.

3° Son seuil de précipitation en milieu aqueux est de 1 pour 2700.

4° En milieu alcoolique à 30° et à la température de 23°, il est de 1 pour 8570.

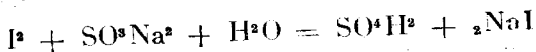
La très faible solubilité du sulfite de strontium en milieu alcoolique nous autorise à nous servir de cette réaction pour établir une méthode de dosage en l'absence des autres métaux alcalino-terreux.

II. Exposé de la réaction. — Quand, à une solution d'un sel de strontium, on ajoute une quantité connue, de façon à ce qu'elle soit en excès, de sulfite de sodium titré, il se forme un précipité de sulfite de strontium suivant la réaction bien connue :



Connaissant l'équivalence en iode n/100 de la quantité totale de sulfite et de l'excès ajouté, il serait facile de trouver par différence la quantité d'iode correspondant au sulfite combiné.

En effet, l'iode agit sur le sulfite avec formation d'iodure de sodium et d'acide sulfurique :



A une molécule de sulfite de sodium correspond une molécule d'iode et une molécule de strontium.

On peut donc établir une équivalence entre une solution n/100 d'iode à 0 gr. 00127 par centimètre cube et une solution de n/100 de strontium à 0,0008762 par centimètre cube.

III. **Réactifs.** — Les réactifs utilisés sont :

1^o Solution alcoolique de sulfite de soude.

L'alcool diminuant la solubilité de sulfite de strontium, on serait tenté d'employer un titre alcoolique assez élevé.

Malheureusement, on ne peut utiliser la solution alcoolique à 50° à cause de la formation constante et inévitable de sulfate de calcium (par oxydation du sulfite en solution) *insoluble dans l'alcool fort*. Cette altération du réactif nécessite l'emploi d'une **liqueur fraîchement préparée**. Nous nous servons de la solution suivante :

{	Sulfite de soude anhydre	0,50
	Eau bouillie	100
	Alcool	50

(Le sel anhydre servant à la préparation du réactif résulte de la déshydratation des sels hydratés à l'abri

de l'oxygène atmosphérique. La déshydratation peut se produire même au sein de l'eau ; les solutions concentrées laissent déposer le sel anhydre lorsqu'on les chauffe).

IV. Vérification du titre de la liqueur de sulfite de sodium. — On vérifie le titre de la solution de sulfite de sodium en faisant arriver la solution de sulfite dans une liqueur d'iode (25 cc³) acidifiée par l'acide chlorhydrique et étendue à 200 cc.

$$1000 \text{ In} / 100 = 0,63035 \text{ So}^3\text{Na}^2$$

2° La liqueur d'iode.

3° L'empois d'amidon dont on se sert comme indicateur est préparé comme il a été dit à propos du dosage de baryum.

V. Technique du dosage. — Un volume mesuré de la solution de sel de strontium à desier est additionné de son volume d'alcool à 60°, puis :

2° Du double de son volume primitif de la solution de sulfite de sodium alcoolique à 1 pour 300 fraîchement préparée et retirée au moment de l'emploi.

3° On note la quantité de solution titrée de sulfite de soude introduite et le volume final.

Le sulfite de strontium précipite immédiatement.

4° Au bout de 24 heures, on note le degré de la solution alcoolique et la température.

5° On filtre et sur une partie aliquote du filtrat, la plus grande possible pour diminuer les erreurs d'expériences, on retitre à l'aide de la solution d'iode, le sulfite restant.

Soit A) le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode à $n/100$ correspondant au volume B du sulfite.

Soit a) le nombre de centimètres cubes d'iode $n/100$ ayant agi sur le sulfite dans une partie aliquote b du filtrat.

Le nombre de centimètres cubes d'iode correspondant au sulfite combiné dans la prise d'essai est :

$$A - \frac{ax4 B}{b}$$

Une solution $n/100$ de strontium renferme 0 gr.0008762 du strontium par centimètre cube, il suffit de multiplier cette quantité par l'expression ci-dessus pour connaître la richesse en strontium de la prise d'essai.

Nous tenons à spécifier la nécessité où l'on se trouve d'agir à l'abri de l'air en flacon bouché pour éviter la transformation du sulfite en sulfate.

Au moment de la formation du sulfite de strontium, la liqueur tenant ce sel en suspension présente un aspect colloïdal. Nous avons à plusieurs reprises essayé de faire un examen minutieux du sulfite de strontium qui, d'après les indications d'ailleurs très brèves données par MOISSAN cristallise en tables carrées microscopiques.

Les cristaux que nous avons obtenus au cours de la réaction ne nous ont pas permis de donner suite à notre idée. Tout porte à croire cependant que le sulfite de strontium présenterait de grandes analogies cristallographiques avec l'hyposulfite de baryum.

6° Correction exigée par la solubilité du sulfite de strontium.

Quoique très faible, la solubilité du sulfite de strontium ne saurait être considérée comme négligeable.

Afin d'établir le terme correcteur que nécessite cette solubilité, nous étudierons dans le prochain chapitre l'action de la température, du degré alcoolique, puis nous chercherons les moyens à utiliser pour éviter la formation de sulfate.

CHAPITRE IV

Solubilité du sulfite de strontium

En étudiant la solubilité du sulfite de strontium, nous remarquons comme pour l'hyposulfite de baryum, que le poids du précipité de sulfite de strontium varie avec le temps de contact.

La solubilité du sulfite de strontium est donc différente selon :

- a) La richesse en alcool du milieu.
- b) La température de la solution.
- c) Le temps de contact.

En effet, si nous examinons les résultats des dosages obtenus dans des milieux alcooliques différents et des températures diverses, nous trouvons de telles variations que nous pouvons établir les courbes de solubilité du sulfite de strontium :

- a) Soit en fonction de la température.
- b) Soit en fonction du degré alcoolique.

TABLEAU LXI
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 21° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0638
2	0,0676
3	0,0674
4	0,0633
5	0,0638
6	0,0669
7	0,0684
	0,4612

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 21° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0658.

TABLEAU LXII
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 23° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0543
2	0,0579
3	0,0557
4	0,0594
5	0,0584
6	0,0560
7	0,0564
	0,3981

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 23° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0568.

TABLEAU LXIII
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 26° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0416
2	0,0467
3	0,0434
4	0,0431
5	0,0407
6	0,0465
7	0,0414
8	0,0420
	<u>0,3454</u>

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 26° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0432.

TABLEAU LXIV
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 27° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0414
2	0,0380
3	0,0371
4	0,0396
5	0,0391
	<u>0,1952</u>

La moyenne de la solution du sulfite de strontium à 27° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0391.

TABLEAU LXV
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 30° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0256
2	0,0318
3	0,0310
4	0,0291
5	0,0281
6	0,0263
7	0,0269
	<u>0,1988</u>

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 30° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0284.

TABLEAU LXVI
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 31° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0219
2	0,0214
3	0,0263
4	0,0252
5	0,0219
6	0,0269
	<u>0,1436</u>

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 31° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0239.

TABLEAU LXVII
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 32° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution.
1	0,0189
2	0,0225
3	0,0201
4	0,0179
5	0,0177
6	0,0216
7	0,0177
8	0,0195
	0,1559

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 32° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0194.

TABLEAU LXVIII
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 33° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0134
2	0,0136
3	0,0153
4	0,0173
5	0,0155
	0,0751

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 33° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0150.

TABLEAU LXIX
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 34° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0131
2	0,0126
3	0,0099
4	0,0128
6	0,0110
6	0,0123
7	0,0171
	0,0888

La moyenne de la solubilité de sulfate de strontium à 34° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0126.

TABLEAU LXX
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité du sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0090
2	0,0081
3	0,0094
4	0,0076
5	0,0066
	0,0407

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 35° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0081.

TABLEAU LXXI
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 36° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution.
1	0,0021
2	0,0045
3	0,0021
4	0,0035
5	0,0028
6	0,0057
	0,0207

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 36° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0034.

TABLEAU LXXII
RÉSUMÉ DES TABLEAUX DE LA SOLUBILITÉ DU
SULFITE DE STRONTIUM EN FONCTION DES
DEGRÉS ALCOOLIQUES.

à 20° centigrades au bout de 24 heures

Degrés alcooliques	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
21	0,0658
23	0,0568
26	0,0432
27	0,0391
30	0,0284
31	0,0239
32	0,0194
33	0,0150
34	0,0126
35	0,0081
36	0,0034

TABLEAU LXXIII
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 11° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0045
2	0,0070
3	0,0058
4	0,0054
5	0,0064
6	0,0091
	0,0382

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 35° alcoolique et 11° centigrades est de 0,0063.

TABLEAU LXXIV
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 15° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0079
2	0,0060
3	0,0067
4	0,0078
5	0,0100
6	0,0015
7	0,0105
	0,0540

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 35° alcoolique et 15° centigrades est de 0,0077.

TABLEAU LXXV
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 17° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de strontium
1	0,0069
2	0,0069
3	0,0099
4	0,0079
5	0,0042
6	0,0088
7	0,0094
	0,0540

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 35° alcoolique et 17° centigrades est de 0,0077.

TABLEAU LXXVI
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 20° centigrades

DOSAGES	Quantité du sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0100
2	0,0075
3	0,0072
4	0,0088
5	0,0073
	0,0398

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 35° alcoolique et 20° centigrades est de 0,0081.

TABLEAU LXXVII
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 12° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0075
2	0,0073
3	0,0099
4	0,0073
5	0,0106
6	0,0066
7	0,0094
	<u>0,0586</u>

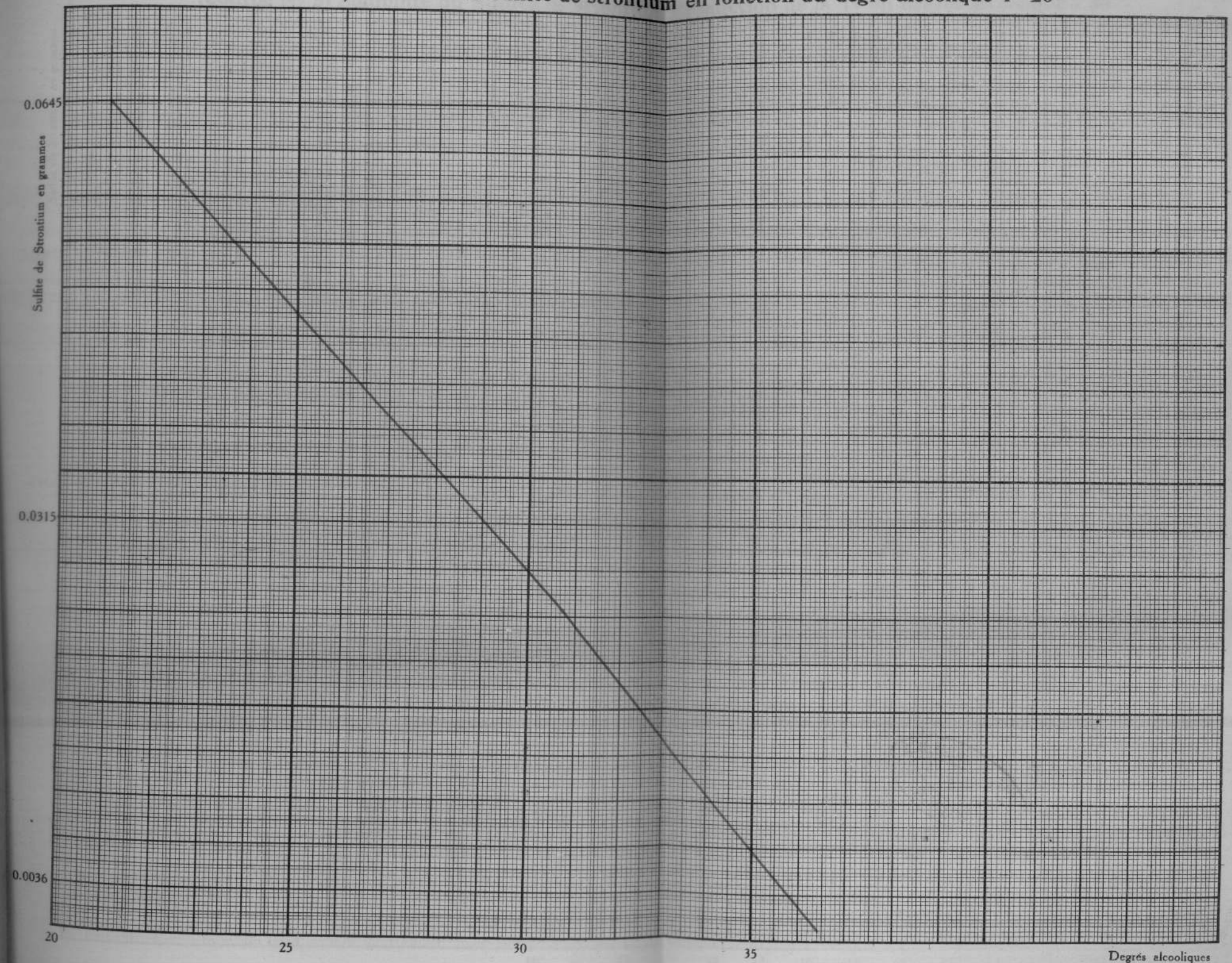
La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 35° alcoolique et 22° centigrades est de 0,0083.

TABLEAU LXXVIII
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 24° centigrades

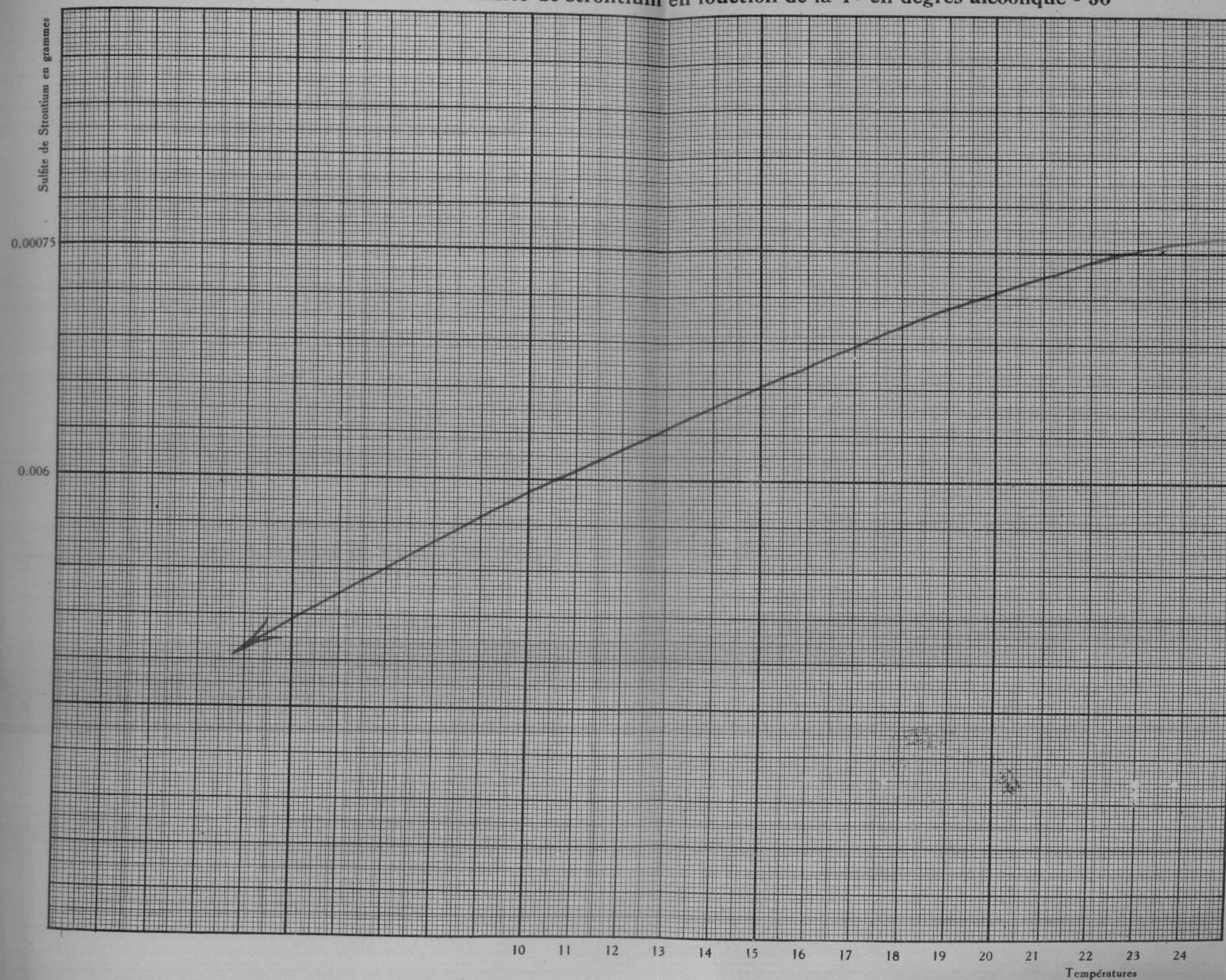
DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0067
2	0,0108
3	0,0088
4	0,0082
5	0,0084
	<u>0,0429</u>

La moyenne de la solubilité du sulfite de strontium à 35° alcoolique et 24° centigrades est de 0,0085.

(Courbe N° 4) Solubilité du sulfite de strontium en fonction du degré alcoolique T° 20°



(Courbe No 5) Solubilité du Sulfite de strontium en fonction de la T° en degrés alcoolique - 30



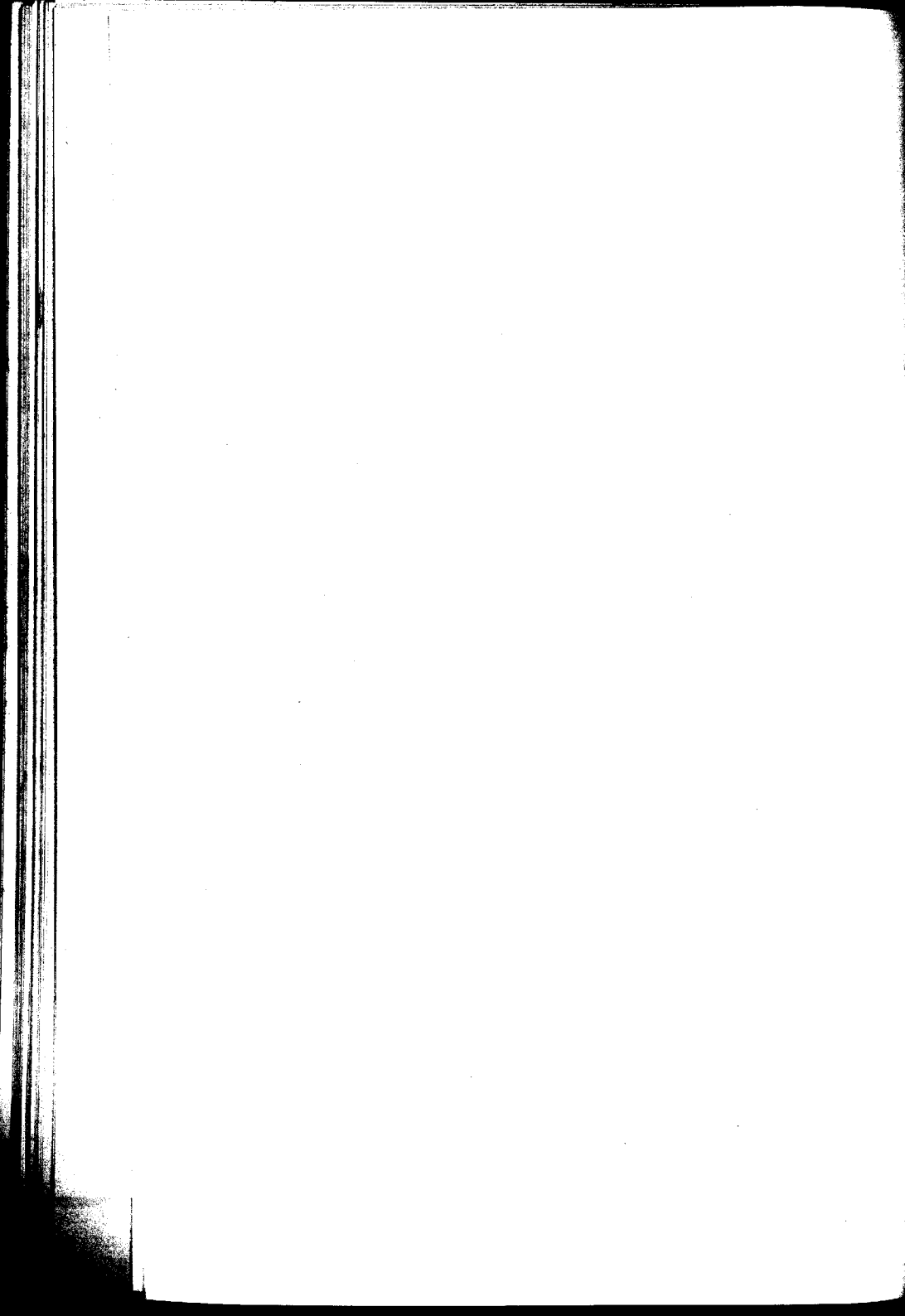


TABLEAU LXXIX
SOLUBILITÉ DU SULFITE DE STRONTIUM
à 35° alcoolique et 25° centigrades

DOSAGES	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
1	0,0082
2	0,0097
3	0,0081
4	0,0093
5	0,0097
6	0,0072
	0,0522

La moyenne de la solubilité du sulfate de strontium à 35° alcoolique et 25° centigrades est de 0,0087.

TABLEAU LXXX
RÉSUMÉ DES TABLEAUX DE LA SOLUBILITÉ DU
SULFITE DE STRONTIUM EN FONCTION DE LA
TEMPÉRATURE
à 35° alcoolique après 24 heures de repos

Température en degrés centigrades	Quantité de sulfite de strontium en grammes restant par litre de solution
11	0,0063
15	0,0077
17	0,0077
20	0,0081
22	0,0083
24	0,0085
25	0,0087

Dosage du strontium dix minutes après la précipitation par le sulfite de soude en flacon bouché et à l'abri de la lumière.

(Les résultats sont exprimés en Sr).

Dosage N° 1.	0,0090
Dosage N° 2.	0,0092
Dosage N° 3.	0,0087
Dosage N° 4.	0,0089

Après 24 heures, il reste dans la liqueur :

Dosage N° 1.	0,0005
Dosage N° 2.	0,00057
Dosage N° 3.	0,00049
Dosage N° 4.	0,00047

En résumé, l'étude de ces tableaux et de ces courbes nous montre :

1° Que la solubilité du sulfite de strontium diminue avec le degré alcoolique.

2° Qu'elle augmente légèrement avec la température.

3° Qu'il faut un certain laps de temps avant d'obtenir la précipitation complète.

Nous pouvons donc, à l'aide de ces données, établir la formule empirique suivante qui nous donnera entre 10 et 25° centigrades, entre 20 et 25° alcoolique la quantité de sulfite de strontium restant en solution après 24 heures de contact (à l'abri de l'air et de la lumière) :

$$S' \text{ (sr)} = 0 \text{ gr. } 06 [1 + 0,014 (T - 10)] (1 - 0,06 (\Lambda - 20)) \text{ par litre.}$$

Nous venons de voir que nous avons employé une

formule restrictive : « Si nous opérons à l'abri de l'air et de la lumière ». Nous ne saurions trop insister sur ce *modus operandi*, car ces deux agents sont capables de modifier totalement les résultats ainsi que nous l'établissons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

Etude de l'oxydation des sulfites

L'intérêt que présente le dosage volumétrique du baryum est dû à la grande stabilité de l'hyposulfite de baryum. Cette stabilité est telle que ce sel a été proposé comme base de l'iodométrie. Dans « The Journal Chemical Society » (67-314-1896), PHINGTON et CHARLEY assurent que ce sel peut être conservé un temps indéfini sans changement et qu'après trois mois la solution de ce sel n'a pas varié.

D'autre part, la solution de l'hyposulfite de soude utilisée comme réactif est stabilisée si elle a été préparée, comme il a été dit, quinze jours environ avant l'usage.

Par contre, l'emploi du sulfite de soude peut donner lieu à de graves mécomptes par suite de sa transformation en sulfate.

Nous étudierons ces diverses oxydations en milieu alcoolique ou aqueux, les solutions se trouvant en flacons bouchés et non bouchés, les solutions ayant été ou non préparées à l'eau distillée bouillie et ayant été exposées ou soustraites à l'action de la lumière.

Pour l'étude de ces diverses actions, nous avons utilisé d'une façon uniforme une solution de sulfite de soude à 1 pour 300 aqueuse et une solution alcoolique à 30° alcoolique et au même pourcentage.

A) Variations du sulfite de soude en solution exposée à la lumière en flacon non bouché.

a) Solution aqueuse (eau non bouillie) :

Après 24 heures, il reste un dixième de sulfite.

b) Solution alcoolique à 32° (non bouillie).

Après 24 heures, il reste 2 /10 de sulfite.

B) Variations du sulfite de soude en solution non exposée à la lumière en flacon non bouché.

a) Solution aqueuse :

Après 24 heures, il reste 3 /10.

b) Solution alcoolique :

Après 24 heures, il reste 4 /10.

C) Action de l'air.

a) Solution en flacon bouché :

Après 24 heures, il reste 7 /10.

b) En flacon non bouché :

Après 24 heures, il reste 2 /10.

D. Action de l'ébullition de l'eau.

a) En solution dans eau non bouillie après 24 heures,
il reste 4 /10.

b) En solution dans eau bouillie, en flacon bouché :

Après 24 heures, il reste 9,8 /10.

E) Action d'alcool.

a) Variation en milieu aqueux (eau bouillie), flacon bouché et à l'abri de la lumière :

Après 24 heures, il reste 9,75/10.

b) En milieu alcoolique, nous obtenons en 24 heures 9,1.

D'après WURTZ (Dictionnaire 2^{me} supplément, page 595), le sulfite de strontium s'oxyde à l'air, même lorsqu'il est sec.

Nous pouvons donc utiliser les résultats obtenus avec les sulfites de soude pour conclure qu'il est indispensable d'opérer :

1° A l'abri de l'air.

Avec les solutions bouillies en flacon bouché à l'aide d'un bouchon de liège (l'oxygène peut passer à travers le caoutchouc).

Dans des tubes très allongés pour diminuer la surface de contact.

2° A l'abri de la lumière.

Toute filtration amenant une sulfatation, il ne faut pas oublier de se contenter de centrifuger ou de décantier les solutions.

D'autre part, pour empêcher l'oxydation par l'oxygène dissous dans l'alcool, il faudra faire bouillir avec précautions les solutions alcooliques. Notons en dernier lieu que les solutions de chlorure de strontium doivent être également préparées avec de l'eau préalablement bouillie.

En nous appuyant sur ces recherches, nous pouvons affirmer qu'en tenant compte de notre manière d'opérer il ne se produit aucune transformation appréciable de sulfite en sulfate. Donc aucune correction de ce fait.

CHAPITRE VI

Dosage du strontium en présence du baryum et du calcium

Les différentes méthodes proposées jusqu'à ce jour ne sont guère d'une exécution facile et sont sujettes à erreurs par suite du nombre de manipulations.

Dans la méthode au chromate, la séparation se fait par différence de solubilité dans l'alcool absolu, mais il est impossible de doser ensuite le calcium en milieu chromé.

Pour séparer quantitativement le calcium du strontium, la méthode la plus satisfaisante jusqu'à ce jour est celle de ROSE modifiée par STROMEYER. Elle est fondée sur la différence de solubilité des nitrates séchés à 130 dans un mélange d'alcool et d'éther absolus (FRESSENIUS, 3, anal. Cl. 32, 189, 1893), le $(\text{No}^3)_2\text{Ca}$ se dissout $(\text{No}^3)_2\text{Sr}$ est insoluble. Chacun des deux sels est ramené à l'état de sulfate et pesé.

La **méthode volumétrique** très simple et suffisamment exacte, repose sur les dosages des sulfites en présence des hyposulfites et sur leur différence de solubilité en milieu alcoolique.

A) Nous avons vu dans les tableaux dressés antérieurement que l'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique de 30° à 35° et à la température de 15° à 20°

centigrades est très peu soluble, tandis que dans les mêmes conditions, les hyposulfites de strontium de calcium sont très solubles.

Un terme correcteur devra donc rectifier ce que cette solubilité de l'hyposulfite du baryum entraîne d'erreurs.

Cet hyposulfite de baryum se transforme sur l'influence du sulfite de soude en sulfite de baryum dont une partie se précipite et une autre partie, très minime, reste en dissolution.

B) Nous avons également étudié les diverses solubilités, dans les limites d'expériences, des sulfites alcalino-terreux.

1^o Le sulfite de baryum à 23^o centigrades et à 30^o alcoolique précipite à 1 pour 8700.

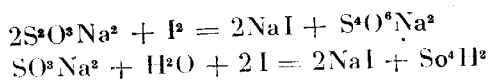
2^o Le seuil de précipitation du sulfite de strontium dans les mêmes conditions est de 1 pour 8570.

3^o Le sulfite de calcium est relativement soluble.

Il nous est donc permis de fonder une méthode de dosage du strontium en présence des autres métaux alcalino-terreux en nous basant sur la faible solubilité de son sulfite.

Principe de la méthode.

Après la précipitation de l'hyposulfite de baryum et du sulfite de strontium, nous avons, dans la liqueur, de l'hyposulfite et du sulfite de sodium qui, tous deux, réagissent sur l'iode, suivant les réactions spécifiques :



Connaissant la quantité d'hyposulfite restant dans la solution avant l'addition du sulfite, il nous suffira

donc de doser la somme de sulfite et d'hyposulfite et de déduire le sulfite ajouté en excès.

Technique de la méthode.

On opère de la façon suivante : le filtrat résultant de la précipitation de l'hyposulfite de Baryum est divisé en deux parties égales :

a) Dans l'une, on dose l'hyposulfite en excès pour déduire comme nous l'avons vu plus haut la quantité de baryum contenue dans la liqueur.

b) Dans l'autre, on ajoute un volume de sulfite de sodium alcoolique, on laisse reposer 24 heures pour que la précipitation soit complète. On centrifuge (ne pas filtrer pour éviter l'oxydation), et sur la plus grande partie du liquide, on dose le sulfite restant dans la solution.

Nous avons vu dans le dosage du baryum que l'expression donnant l'excès d'hyposulfite ajouté dans la liqueur était :

$$\frac{4 V \times n}{v}$$

Dans un volume d du liquide, il a fallu un nombre c de centimètres cubes d'iode pour réagir sur le sulfite et l'hyposulfite en excès.

L'iode correspondant aux sulfites et aux hyposulfites contenu dans le volume total est donné par l'expression :

$$\frac{4 V \times c}{d}$$

d'où sulfite en excès :

$$\frac{4 V \times n}{v} - \frac{4 V \times c}{d} = 4 V \left[\frac{N}{V} - \frac{C}{D} \right]$$

Le strontium contenu dans la prise d'essai est donné par :

$$N = 4 \, V \left\{ \frac{n}{v} - \frac{c}{d} \right\} \times 0,0008762$$

Il est évident que nous devons tenir compte :

1° De l'entraînement du strontium par l'hyposulfite (défaut).

2° De la solubilité du sulfite de strontium (défaut).

3° De la formation du sulfite de baryum aux dépens de l'hyposulfite de baryum dissous (excès).

4° De l'entraînement du sulfite de calcium (excès).

4° *Entraînement du strontium par l'hyposulfite.*

La formule donnée par POLONOVSKI tient compte à la fois de l'entraînement du strontium et du calcium.

Les travaux auxquels nous nous sommes livrés permettent de déterminer la quantité d'hyposulfite de strontium entraîné. Cette quantité est égale à 0,036, soit 0,030 si nous l'exprimons en Se^{Sr} .

$$E = 0,030 [1, - 0,06 (T - 10)] [1 + 0,02 (A - 20)].$$

2° *Solubilité du sulfite de strontium* : elle est exprimée par :

$$S' (\text{sr}) = 0,0006 [1 + 0,014 (T - 10)] [1 - 0,06 (A - 20)].$$

3° *Etude du sulfite de baryum formé aux dépens de l'hyposulfite de baryum dissous.* — Il se précipite en même temps que le sulfite de strontium toute la quantité d'hyposulfite de baryum transformé en sulfite de baryum moins la quantité solubilisée dans les conditions où s'effectue l'expérience.

Le poids moléculaire de l'hyposulfite de baryum étant 249,3, le poids moléculaire du sulfite de baryum de 217,3 si nous opérons à 10° centigrades et 20° alcool-

lique, nous avons 0 gr. 35 d'hyposulfite de baryum qui se transforment en 0 gr. 31 de sulfite de baryum.

L'étude de la solubilité du sulfite de baryum nous montre qu'elle est de 0 gr. 063 par litre, solubilité presque égale à celle du sulfite de strontium.

Si donc nous nous plaçons dans les conditions de précipitation optima, c'est-à-dire à 32° alcoolique et à la température du laboratoire, la solubilité du sulfite de baryum est de :

$$S = 0 \text{ }^{\text{m}}_{\text{m}} 063 [1 + 0,014 (T-10)] [1-0,06 (A-20)].$$

Cette formule est sensiblement équivalente à la formule du strontium, c'est-à-dire :

$$S = 0 \text{ }^{\text{m}}_{\text{m}} 06 [1 + 0,014 (T-10)] [1-0,06 (A-20)].$$

Ces deux formules s'annulent pratiquement : nous n'avons donc à nous préoccuper que de la quantité d'hyposulfite de baryum précipitée sous forme de sulfite de baryum et que nous exprimerons en sulfite de strontium. Cette quantité de sulfite de baryum étant variable avec la température, le degré alcoolique restant constant (32°), il nous suffira de déduire de la quantité de sulfite de strontium précipité, la quantité de sulfite de baryum provenant de l'hyposulfite de baryum solubilisé et exprimé en sulfite de strontium. Pour obtenir ces quantités, nous avons interpolé entre 10° et 27° centigrades la courbe de solubilité de l'hyposulfite de baryum.

Le poids moléculaire du sulfite de baryum est de 217,3.

Le poids moléculaire du sulfite de strontium est de 167,6.

A 0 gr. 237 de sulfite de baryum correspondent donc 0 gr. 149 de sulfite de strontium.

Nous avons, pour la facilité du travail, exprimé les résultats dans le tableau suivant :

TABLEAU DES QUANTITÉS DE SULFITE DE BARYUM

Exprimé en sulfite de strontium qu'il faut retrancher de la quantité de sulfite de strontium trouvé au dosage quand on opère à 32° alcoolique à des températures variables.

TABLEAU LXXXI

Température	S O ³ Ba 249,3	SO ³ Ba 217,3	SO ³ Sr 167,6	
10	0,072	0,063	0,039	Ces quantités sont équivalentes à S ³ O ³ Ba et doivent être retranchées du dosage.
11	0,080	0,070	0,044	
12	0,088	0,077	0,048	
13	0,093	0,086	0,054	
14	0,110	0,097	0,061	
15	0,122	0,107	0,067	
16	0,132	0,116	0,073	
17	0,146	0,129	0,081	
18	0,160	0,141	0,088	
19	0,174	0,153	0,096	
20	0,188	0,166	0,104	
21	0,204	0,180	0,113	
22	0,216	0,190	0,119	
23	0,238	0,210	0,132	
24	0,258	0,228	0,143	
25	0,278	0,245	0,154	
26	0,302	0,266	0,167	

4° *Entraînement du sulfite de calcium.* — Pour connaître la quantité de sulfite de calcium entraîné, nous avons opéré de la façon suivante :

a) Dans deux tubes, nous avons mis 10 centimètres cubes d'une solution à 32° alcoolique de chlorure de strontium à 1/1.000 comme témoins.

b) Dans d'autres tubes, nous avons mis la même quantité de chlorure de strontium à laquelle nous avons ajouté des quantités croissantes de chlorure de calcium, nous avons pu ainsi déterminer facilement la quantité de sulfite de calcium entraînée. A 32° alcoolique, cette quantité est égale à 0,044 de CaCl^2 par litre à 25° centigrades.

Si nous exprimons cette quantité de CaCl^2 en So^2Sr , nous avons 0,0664.

La courbe de solubilité nous donne à 10° centigrades et 20° alcoolique 0,044, nous aurons donc (erreur par excès) :

$$E'' = 0,044 [1 - 0,06 (T - 10)] [1 + 0,02 (A - 20)].$$

En I, nous avons un entraînement de strontium dû à la précipitation du strontium par l'hyposulfite égal à :

$$E' = 0,030 [1 - 0,06 (T - 10)] [1 + 0,02 - (A - 20)]$$

(erreur par défaut).

Si nous soustrayons E' de E'' , nous aurons E''' à déduire, soit

$$E''' = 0,014 [1 - 0,06 (T - 10)] [1 + 0,020 (A - 20)].$$

En résumé, l'ensemble de ces corrections se traduit :

1° Par la soustraction du résultat du dosage de

sulfite de strontium, de la quantité de sulfite de baryum provenant de la solubilité de l'hyposulfite de baryum et exprimé en sulfite de strontium.

2° Par la soustraction de ce même résultat du produit, de la formule :

$$E'' = 0,014 [1 - 0,06 (T-10)] [I + 0,02 (A-20)].$$

3° Les autres corrections s'annulent entre elles.

NOTE ADDITIONNELLE

Pour compléter ce travail, nous croyons utile de donner en quelques mots les méthodes de dosages gravimétriques et volumétriques de calcium généralement employées.

Il est évident que les résultats obtenus devront être corrigés par suite de l'entraînement :

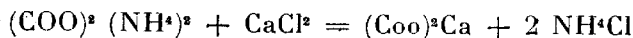
1^o D'une petite quantité de calcium au moment de la précipitation du baryum par l'hyposulfite de soude.

2^o D'une quantité de sulfite de calcium lors de la précipitation du strontium par le sulfite de sodium.

A. Dosage gravimétrique.

Dosage du calcium. — *A l'état de Cao.*

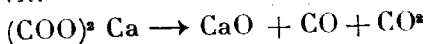
On précipite le Ca par l'oxalate d'ammoniaque :



à l'état d'oxalate de Ca que l'on transforme en Cao par calcination au rouge vif.

La solution (10 cc.) neutre ou faiblement ammoniacale additionnée d'un peu d'une solution de NH^4Cl à 10 % étendue à environ 100 cc. est portée à l'ébullition ; on ajoute un excès de solution à 10 %, bouillante d'oxalate d'ammoniaque, on maintient l'ébullition quelques minutes.

On laisse déposer, on lave par décantation avec de l'eau chaude contenant de l'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'on ne constate plus la présence de Cl par $\text{NO}^{\circ}\text{Ag}$ dans le liquide qui filtre, on dessèche en partie le précipité et calcine graduellement jusqu'au rouge vif.



On répète la calcination jusqu'à poids constant.

$$\text{Ca} = p \times 0,7148$$

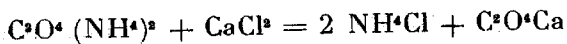
Remarques. — La solution, en dehors des sels alcalins, Mg en grande quantité, et $\text{P}^{\circ}\text{O}^{\circ}$, ne doit contenir aucun autre métal.

En présence de grandes quantités de Mg, il y a lieu de soumettre le précipité à des dissolutions et des précipitations successives.

B. Dosage volumétrique du calcium.

a) Méthode indirecte.

On précipite le calcium à l'état d'oxalate :



et on dose par manganimétrie $\text{C}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{H}^{\circ}$ combiné au Ca déplacé par un acide fort.

$$1000 \text{ cm}^{\circ} \text{MnO}^{\circ} \text{K N/l} = \frac{\text{C}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ca}}{2} = \frac{\text{Ca}}{2} = \frac{40.09}{2} = 20.045 \text{ Ca}$$

$$1000 \text{ cm}^{\circ} \text{MnO}^{\circ} \text{KN/10} = 2,0045 \text{ Ca.}$$

Dosage. — La solution neutre ou faiblement ammoniacale (10 cm³ par exemple) est additionnée d'un peu de $\text{NH}^{\circ}\text{Cl}$ en solution à 10 % chauffée à l'ébullition. On précipite Ca par une solution chaude à 10 % de

$\text{C}^2\text{O}^4 (\text{NH}^4)^2$ il se forme un précipité grenu, cristallin. Après 4 à 12 heures de repos, on filtre et lave à l'eau chaude pour éliminer tout l'oxalate d'ammoniaque en excès.

On crève le filtre à l'aide d'un agitateur effilé et fait tomber le précipité dans une fiole à l'aide d'un jet de pissette ; on lave le filtre plusieurs fois à So^4H^2 étendu et chauffe pour décomposer les traces d'oxalate de Ca encore adhérentes ; à la solution trouble, on ajoute encore environ 10 cm^3 So^4H^2 concentré ; on étend à environ 200 cm^3 avec de l'eau chaude et titre $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ par Mno^4K .

b) Méthode indirecte et par reste.

L'oxalate de Ca n'est pas entièrement insoluble dans l'eau, on peut par une méthode indirecte et par reste, éviter les lavages : le Ca est précipité à chaud par un excès de liqueur titrée de $\text{C}^2\text{O}^4 (\text{NH}^4)^2$ N/10. Cet excès est titré par Mno^4K sur une partie aliquote après filtration.

Liqueur titrée de $\text{C}^2\text{O}^4 (\text{NH}^4)^2$. On titre par Mno^4K à chaud, en présence de So^4H^2 une solution renfermant par litre 8 gr. $\text{C}^2\text{O}^4 (\text{NH}^4)^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Dosage. — La solution neutre ou faiblement ammoniacale (25 cm^3) est additionnée d'un peu de NH^4Cl en solution à 10 % et portée à l'ébullition ; on ajoute un excès (50 cm^3) de la liqueur titrée d'oxalate d'ammoniaque et laisse bouillir quelques minutes. La solution refroidie, après un repos de quelques heures est complétée à 250 cm^3 dans une fiole jaugée en ayant soin de laver deux ou trois fois la fiole à précipiter à l'eau distillée.

On filtre et on prélève 50 cm³ du filtrat qu'on additionne de SO⁴H² (4 à 5 cm³) et on titre à chaud (70°) par MnO⁴KN/10 l'excès de C²O⁴ (NH⁴)².

Les résultats seront exprimés en Ca %.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ MnO}^4\text{KN}/10 = 0 \text{ gr. } 0020045 \text{ Ca.}$$

A cette quantité de calcium, il faudra ajouter :

1°. La quantité de calcium entraîné lors de la précipitation de l'hyposulfite de baryum, soit :

$$E = 0,004 [1 - 0,06 (T^o - 10)] [(1 + 0,02 (A - 20))];$$

2°. La quantité de sulfite de calcium entraîné lors de la précipitation du strontium par le sulfite de calcium, soit :

$$E' = 0,011 [1 - 0,06 (T^o - 10)] [1 + 0,02 (A - 20)].$$

Nous pouvons additionner E et E'', nous aurons alors la quantité de calcium exprimée en Ca par la formule suivante :

$$E (\text{ca}) = 0,015 [1 - 0,06 (T - 10)] [1 + 0,02 (A - 20)].$$

CONCLUSIONS

1° La similitude des propriétés chimiques du baryum et du strontium d'une part, du strontium et du calcium d'autre part est si grande que l'on conçoit aisément qu'aucun réactif ne puisse permettre une séparation totale, rapide et simple de ces métaux.

2° De fait, aucun des procédés ordinairement préconisés pour la reconnaissance et l'analyse qualitative de ces métaux ne réalise à la fois les conditions maxima de précision, de rapidité et de simplicité.

3° Les méthodes d'analyse quantitative ordinairement utilisées sont, les unes fort minutieuses exigeant beaucoup de temps et de pratique, les autres, plus rapides, sont peu sensibles et sujettes à erreurs.

4° L'hyposulfite de baryum est très peu soluble ; les hyposulfites de strontium et de calcium sont au contraire très solubles.

5° Le sulfite de strontium est très peu soluble (même moins que le sulfate) ; le sulfite de calcium est relativement soluble.

6° L'analyse est de beaucoup facilitée en milieu alcoolique d'environ 30°. La solubilité des hyposulfites de strontium et de calcium n'est que peu influencée alors que celle de l'hyposulfite de baryum est extrêmement réduite.

7^o La solubilité du sulfite de calcium est très accrue en milieu alcoolique dilué ; celle du sulfite de strontium est par contre diminuée.

8^o Envisagées dans les limites des expériences, ces diverses solubilités sont peu influencées par la température.

9^o Le procédé fondé sur la différence de solubilité des hyposulfites et des sulfites alcalino-terreux indiqué par M. le Professeur Michel Polonovski permet une séparation rapide et simple de ces métaux.

10^o Sous réserve toutefois de ne jamais s'appuyer sur la solubilité ou l'insolubilité de ces sels en *solution aqueuse*, mais de n'utiliser dans toutes circonstances que des solutions alcooliques qui favorisent les recherches d'une façon tout à fait exceptionnelle.

11^o L'application directe de ce mode de séparation conduit naturellement à une méthode de dosage volumétrique du baryum et du strontium.

12^o Ce procédé de dosage simple et facile rachète complètement par sa commodité d'exécution, son manque de rigueur absolue.

13^o Il permet également le dosage volumétrique du calcium et par conséquent résoud le problème de l'analyse quantitative volumétrique d'un mélange de sels des trois métaux alcalino-terreux.

BON A IMPRIMER :
Le Président de Thèse,
GÉRARD Ernest.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
CHARMEIL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie,
G. LYON.

BIBLIOGRAPHIE

POLONOVSKI. — *Bulletin de la Société Chimique de France* (30, 5, 22).

FRESENIUS. — *Analyse quantitative* (1891).

DENIGES. — *Précis de Chimie analytique* (1920).

CARON et RAQUET. — *Séparation quantitative des alcalino-terreux*. (*Société de chimie du Nord de la France*, Bulletin 1906, fasc. 5, p. 105).

MOISSAN. — *Traité de Chimie minérale*.

BOBIGNY. — *Bulletin de la Société Chimique* 3, 16, 326 (1895)

FRESENIUS. — *Analyse*, 32, 189, 1893.

FRESENIUS. — *Traité d'Analyse chimique qualitative*.

MOHR. — *Traité d'Analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*.

TREADWELL. — *Analyse quantitative*.

HODGES CHEM. — N. 58, 128, 1888.

JOHNSON CHEM. — N. 58, 155, 1888.

SAINT-PIERRE. — C. R. 74, 52, 1872.

CLASSEUR et BAUER-BER CHEM. — *Gesell*, 16, 1073, 1883.

VON PAPE AN. — *Ph. Ch. Pogg.* 122, 410, 1864.

PHNIPTON et CHORLEY, J. CHEM. — *Soc.* 67, 314, 1895.

RANVIELSBERG. — *An. Ph. Ch. Pogg.* 56, 295, 1842.

H. ROSE AN. — *Ph. Ch. Pogg.* 21, 440, 1831.

CHANCEL et DEACON. — *Cr.* 56, 710, 1863.

MUTNIANSKI Z. — *Analyse chimique*, 36, 220, 1897.

FORSTER AN. PH. CH. — *Pogg.* 133, 106, 236, 1868.

GOTTHUSS AN. PH. CH. SCHNVEIG. — 9, 334, 1813.

MARIGNAC-RECH. — *Sur les formes cristallines*.

LETTS J. CHEM. LOC. — 23, 424, 1870.

HERSCHELL AN. CH. (2). — 14, 353, 1820.

LANEAU J. CHIM. MED. — 9, 150.

KOPP. — *B. Loc. Mul.*, 28, 436, 1857.

KESSLER. — *An. Ph. Ch. Pogg.*, 74, 282, 1848.

SOREL. — *La grande industrie chimique minérale*, Paris, 1902.

- GRAHAM. — *Ph. Mag.* 27, 178, 1895.
ZÉPHAROWICH. — *Sitz-Akad-Wien.* — (1) 45, 499, 1862.
HERSCHELL. — *Chem. Centr. Bl.*, 1070, 1864.
ANTHYON-POLYT J. DUIGL. — 159, 137, 1861.
FOURCROY et VAUQUELIN. — *An. Ch.* (1) 24, 229, 1797.
BERTHOLLET. — *An. Ch.* (1) 256, 1789.
ROEHRIG J. PRAKT Ch. — (2), 37, 217, 1888.
RAMMELSBERG. — *An. Ph. Ch. Pogg.* 67, 249, 1846.
MUSSPRATT. — *An. Ch. Pharm. Liebig.*, 50, 274, 1844.
SEUBERT et ELTEN, *Z. anorg.* — Ch. 4, 44, 1893.
WEISBERG. — *B. Soc. ch.* 15, 1247, 1896.
GERLAND J. PRAKT. — Ch. (2). 4, 119, 1871.
WAGNER-JAHRESB. — *Tech.* 132, 1862.
GRIESSNEAYER. — *B. Soc. Ch.*, 18, 276, 1872.
MEIRE et VINCHON. — *C. R.*, 30, 711, 1850.
-

REMARQUE. — De tous les ouvrages cités, seule l'étude de M. le Professeur POLONOVSKI traite strictement la question que nous avons étudiée dans notre travail.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Action des hyposulfites et sulfites alcalins sur les solutions salines des métaux alcalino-terreux

CHAPITRE PREMIER. — Généralités sur les métaux alcalino-terreux. Action des réactifs sur les métaux du sixième groupe à l'état de sels dissous	9
CHAPITRE II. — Méthodes ordinaires de séparation des métaux alcalino-terreux.	14
Exposé du procédé de Polenovski	19
CHAPITRE III. — Purification des sels de baryum	20
Etude des seuils de précipitation de ces sels alcalino-terreux en milieu aqueux par les hyposulfites et sulfites alcalino-terreux et le sulfate de potasse	23
Caractéristiques microscopiques de ces sels.	36
CHAPITRE IV. — Etude cristallographique de l'hyposulfite de baryum.	39

DEUXIÈME PARTIE

Marche dichotomique de séparation des alcalino-terreux

CHAPITRE PREMIER. — Étude du seuil de précipitation en milieu alcoolique des sulfites et hyposulfites alcalino-terreux.	43
CHAPITRE II. — Principe de la méthode de Polonovski. . . .	60
Détermination de la quantité de sulfate de potasse nécessaire pour parfaire la précipitation du baryum . .	63
Discrimination du baryum et du strontium.	64
CHAPITRE III. — Technique de la méthode.	66
Réactifs	67
Tableau dichotomique d'analyse	69
CHAPITRE IV. — Valeur comparée de la méthode proposée avec la méthode aux chromates acétiques	70
Exposition des résultats	75

TROISIÈME PARTIE

Dosage volumétrique du baryum

CHAPITRE PREMIER. — Application de la méthode au dosage volumétrique	79
CHAPITRE II. — Dosage gravimétrique du baryum à l'état de sulfate, de chromate et de carbonate	82
Dosage volumétrique par précipitations successives . . .	84
Dosage par lecture directe	85
CHAPITRE III. — Solubilité de l'hyposulfite de baryum, 10 minutes après la précipitation et 24 heures après la précipitation en divers milieux alcooliques et à températures différentes.	86

Coefficient de solubilité

CHAPITRE IV. — Technique de la méthode	100
Pratique du dosage	102
Etude de la correction de la solubilité	103
CHAPITRE V. — Dosage volumétrique en présence du strontium et du calcium	104
Etude de la solubilité de l'hyposulfite de strontium et de l'hyposulfite de calcium en milieux alcooliques différents	106
Influence de la température	108
Etude des corrections exigées par la solubilité et l'entraînement	110
Etablissement du titre alcoolique optimum.	111

QUATRIÈME PARTIE

Dosage volumétrique du strontium en l'absence et en présence des autres métaux alcalino-terreux

CHAPITRE PREMIER. — Application de la méthode au dosage volumétrique	115
CHAPITRE II. — Dosage gravimétrique du strontium en l'absence du baryum et du calcium	118
CHAPITRE III. — Dosage volumétrique du strontium en l'absence du baryum et du calcium	120
Principe de la méthode	120
Réactifs	121
Technique du dosage	122
CHAPITRE IV. — Solubilité du sulfite de strontium en milieu alcoolique et à température fixe	125
Solubilité du sulfite de strontium en milieu alcoolique fixe et à température variable	132
Terme de correction exigé par la solubilité du sulfite de strontium	136
CHAPITRE V. — Étude de l'oxydation des sulfites	138
CHAPITRE VI. — Dosage du strontium en présence du baryum et du calcium	141
Termes de correction	144
Note additionnelle. — Dosage du calcium	149
CONCLUSIONS	153
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	155

TABLE DES TABLEAUX, COURBES ET GRAPHIQUES

Tableaux des seuils de précipitation des hyposulfites et sulfates des métaux alcalino-terreux (tableaux I à XII).	23 à 34
Tableau d'ensemble (tableau XIII)	35
Tableau du seuil de précipitation de l'hyposulfite de soude en milieux alcooliques différents (tableau XIV).	42
Tableaux du seuil de précipitation de l'hyposulfite de baryum en milieux alcooliques différents (tableaux XV à XIX).	46 à 50
Tableaux des seuils de précipitation des sulfites et sulfates des métaux alcalino-terreux en milieu alcoolique (tableaux XX à XXVI)	51 à 57
Tableau d'ensemble (tableau XXVII).	58
Tableau comparatif des solubilités des sulfites, hyposulfites et sulfates alcalino-terreux, d'après M. Polonovski (tableau XXVIII)	59
Tableau de la solubilité de l'hyposulfite de baryum après dix minutes de contact (tableau XXIX).	62
Quantité de sulfate de potasse pour précipiter l'hyposulfite de baryum solubilisé (tableau XXX).	63
Table des solutions alcooliques (tableau XXXI)	64
Tableau dichotomique d'analyse (tableau XXXII)	69
Tableaux des seuils de précipitation des chromates alcalino-terreux en milieu acétique (tableaux XXXIII à XXXIV)	71-72
Tableau du seuil de précipitation du chromate de strontium en milieu alcoolique (tableau XXXV)	73

Tableaux des solubilités de l'hyposulfite de baryum (tableaux XXXVI à LV)	87 à 96
Tableau de la solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du temps de contact (tableau LVI).	99
Tableaux de la solubilité des hyposulfites de strontium et de calcium en milieux alcooliques différents (tableaux LVII et LVIII).	106-107
Tableaux de l'influence de la température sur les seuils de précipitation des hyposulfites de strontium et de calcium (tableaux LIX et LX).	108
Tableaux de la solubilité du sulfite de strontium à température fixe et à degrés alcooliques variables (tableaux LXI à LXXII)	126 à 131
Tableaux de la solubilité du sulfite de strontium à degré alcoolique fixe et à température variable (tableaux LXXIII à LXXX).	132 à 135
Tableau en quantités de sulfite de baryum précipité et exprimé en sulfite de strontium (tableau LXXXI).	146
Courbe de la solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du degré alcoolique après dix minutes de contact	62
Courbe de la solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du degré alcoolique	94 à 96
Courbe de la solubilité de l'hyposulfite de baryum en milieu alcoolique en fonction de la température.	96
Courbe de la solubilité de l'hyposulfite de baryum en fonction du temps de contact	98
Courbe de la solubilité du sulfite de strontium en fonction du degré alcoolique	134
Courbe de la solubilité du sulfite de strontium en fonction de la température	134

Graphique des seuils de précipitation des hyposulfites, sulfites et sulfates alcalino-terreux.	58
Graphique des seuils de précipitation des chromates de baryum et de strontium, de l'hyposulfite de baryum et du sulfite de strontium.	74



1050



