

Bibliothèque numérique

medic@

**Barotte, Henri. - Mémoire sur les
derniers perfectionnements apportés
aux dosages d'azote dans les
matières organiques**

1885.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Laroze 1885



Licence ouverte. - Exemplaire numérisé: BIU Santé
(Paris)

Adresse permanente : http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?pharma_prix_larozex1885

Prix Lavoisier 1888

1

Mémoire sur les derniers perfectionnements

apportés aux dosages d'azote dans les

matières organiques

par Henri Barotte

Étudiant de 2^{ème} Année & préparateur de chimie organique

à l'École de Pharmacie de Paris, Licencié en sciences physiques

Ce Mémoire est présenté au Concours de 1888

pour l'obtention du Prix Lavoisier

non décerné

Avant-propos.

Le dosage de l'azote contenu dans les matières organiques offre à des points de vue divers un intérêt considérable; il a été dans ces derniers temps l'objet de travaux nombreux. Les premiers procédés qui datent de Lelwig, de Marsson et de Dumas ont été souvent et profondément modifiés; Notre but est de passer en revue les méthodes nouvelles et les perfectionnements apportés aux méthodes anciennes. Nous nous attachons surtout aux méthodes générales, laissant de côté les questions un peu trop spéciales telles que le dosage de l'urée pour lequel d'ailleurs les appareils ont bien plus varié que les méthodes elles-mêmes. En terminant, nous signalerons les progrès les plus récents du dosage de l'azote dans les engrais.

H. Bawden

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Chapitre I

La méthode de Dumas et ses modifications

La méthode de Dumas sert à évaluer volumétriquement la totalité de l'azote renfermé dans les corps organiques; la substance à analyser est brûlée à l'aide de l'oxyde de cuivre se convertit en acide carbonique, eau, azote et oxyde d'azote. Le courant gazeux ainsi produit traverse une colonne de cuivre chauffé au contact duquel les oxydes d'azote régénèrent de l'azote libre. Voici en quelques mots la manière dont on dirige l'opération. On superpose dans un tube à combustion fermé à une extrémité 1^o une colonne de bicarbonate de soude 2^o de l'oxyde de cuivre pur 3^o un mélange de la matière à analyser et d'oxyde de cuivre, 4^o une nouvelle couche d'oxyde 5^o une colonne de cuivre métallique. Le tube est fermé à son

extrémité par un bouton de liège traversé
par un tube à trois branches; la seconde des
deux branches communique avec une trompe
à vide, la troisième fait office de tube abduc-
teur et se rend sur une cuve à mercure,
~~deux~~ dans une éprouvette à la partie
supérieure de laquelle on a introduit une
solution de potasse; le tube abducteur doit
avoir une hauteur qui dépasse de 76 afin
de permettre de faire le vide dans le tube à
combustion. Les choses étant ainsi disposées
on fait le vide dans le tube à combustion et
pour en expulser plus complètement l'air on
chauffe légèrement le bicarbonate de soude qui
se trouve au fond du tube; l'air est balayé
par le acide carbonique qui s'en dégage. On
reconnait qu'il ne reste plus d'air lorsqu'une
portion du gaz recueilli sur de la potasse

est complètement absorbé. On commence alors la combustion qui doit être dirigée et cessant en arrière, progressivement. Les gaz produits se rendent dans l'éprouvette, la vapeur d'eau s'y condense, l'acide carbonique est absorbée par la potasse, il ne reste que l'azote. Lorsque le dégagement tend à s'arrêter on chauffe de nouveau le bicarbonate de soude de manière à en achever la décomposition et à balayer à l'aide de l'acide carbonique les derniers produits de la combustion. Après avoir agité suffisamment le gaz recueilli dans l'éprouvette avec la potasse, on le mesure ^à son volume sur l'eau. Il se peut cependant qu'une partie des gaz nitriés aient échappé à la réduction par la colonne de cuivre chauffée. La présence du protoxy de ^{d'azote} dans ce cas n'entraînerait pas d'erreur ce gaz contenant son volume d'azote ~~et~~ mais

il n'en serait pas de même pour le brouxide
d'azote qui ne représente que la moitié de
son volume d'azote; aussi doit-on s'assurer
de son absence soit par le sulfate de protoxy-
de de fer qui l'absorbe et diminue d'au-
tant le volume du gaz préalablement mesuré.
La différence des deux volumes connue il est
aisé de faire la correction en retranchant du
premier volume mesuré la moitié du volume
du gaz absorbé.

La méthode de Dumas bien conduite fournit
dans la majorité des cas des résultats fort
exacts: elle sert de terme de comparaison
lorsqu'on veut apprécier le degré d'exactitude
de diverses méthodes. On lui a reproché
de demander beaucoup de temps et d'exiger
une série de manipulations incommodes;
et entre autres le modifier parfaitement.

Dans les perfectionnements qu'on a cherché à lui
apporter les auteurs se sont surtout attachés à
en rendre l'exécution plus facile et moins longue.
On a cherché par exemple à éviter l'emploi du
mercure pour fermer le tube; à rendre l'usage
de l'éprouvette plus commode en dispensant
l'opérateur de la mesure du gaz sur le bécane
chargé de l'eau de soude et en lui permettant
de lire directement le volume du gaz sur
l'éprouvette où il a été recueilli; à trouver
un moyen aisé de constater la pureté de l'acide
carbonique avant la combustion etc. etc. Ces
recherches, on le voit, s'adressent surtout au
dispositif; il en est cependant qui s'adressent
à la méthode elle-même et dans lesquels
les moyens d'après la combustion sont diffé-
rents de ceux employés primitivement par
Lavoisier. Nous allons résumer les principales

de ces perfectionnements qui ils touchent à la méthode elle-même ne qu'ils ne soient qu'une modification apportée à l'appareil.

Une des plus anciennes modifications apportées à la méthode de James a été celle de M. Maxwell Simpson. Ce savant introduisit du bichlorure de mercure dans l'oxyde de cuivre ~~qui~~ qui servait à la combustion; la colonne de cuivre qui devait retenu les gaz nitreux était beaucoup plus longue; enfin au lieu de bicarbonate de Soude, il se servait de carbonate de magnésie pour prévenir le gaz carbonique. Cette dernière modification offre, croyons-nous, un réel avantage. Le bicarbonate de Soude est très facilement décomposable et à la faible pression qui existe dans le tube à combustion lorsqu'on commence à la décomposition de gaz acide carbonique il suffit d'une

élevation de température assez peu considéra-
ble pour exagérer sa tension de décomposi-
tion et amener le départ de tout l'acide
carbonique qu'il peut fournir. Dans ce cas
la quantité restante ne suffit plus à balayer
à la fin de l'opération. Les derniers produits
de la combustion et l'opérateur court risque
d'avoir une erreur en moins. Avec le
carbonate de manganèse, la décomposition
est plus lente et en supposant qu'elle
devienne intégrale dès le début de l'opé-
ration la coloration résiduelle qu'il prendrait
alors, et qui coloration qu'un peu de habitue
peut dépasser, en arrêterait l'opération.
M. W. Tristram et Wanklyn (Journal of the
Chemical Society, 2, VII, p. 291) ont recommandé
de produire l'acide carbonique à l'aide d'un
mélange de bichromate de potasse et de

Carbonate de Soud sec. Il doit se produire dans ce cas un changement de couleur graduel annonçant de l'état de décomposition du mélange.

Nowak a modifié la méthode de Gurnea de manière à s'en tenir de toutes les précautions possibles pour éviter les chances d'erreur. Ainsi, comme il opère (Chem. Centralb. 1873, 4, p. 368)

Il prend un tube à combustibles de ~~1~~ un mètre de longueur ouvert à l'une de ses extrémités et étiré à l'autre de manière qu'on puisse lui adapter un joint de caoutchouc communiquant avec un tube de plus petit diamètre qui amène l'air ^{sec} carbonique ~~dégazé~~

venant d'un gazomètre par l'appareil de Kipp. L'extrémité effilée du tube à combustibles est bouchée par un tampon de diamant surmonté d'une colonne de 20 centimètres de bicarbonate de Soud.

1

bien sec recouvert d'un second tampon d'amiante et de cinq centimètres d'oxyde de cuivre pur; après cela vient le mélange de la substance à analyser avec l'oxyde de cuivre; ce mélange occupe environ 45 centimètres. L'oxyde de cuivre qui a servi à enlever la dernière trace de matière, une nouvelle couche d'oxyde pur et enfin 19 centimètres de tournure de cuivre fraîchement réduite terminent le tube. On évite de remplir le tube qui est fermé par un tampon d'amiante. Le tube abducteur se rend à un eudiomètre qui reçoit les gaz après la combustion. On fait d'abord passer à travers le tube ~~par~~ un courant d'acide carbonique d'une rapidité convenable et maintenu pendant trois heures. Il abandonne ensuite l'appareil pendant une nuit, puis il

fait passer de nouveau de l'acide carbonique. Ce surcroît de précautions serait utile, d'après Harwick, pour expulser complètement l'air du tube et saturer le bicarbonate de Soude d'acide carbonique.

Cela fait, on scelle à la lampe l'extrémité effilée du tube à combustion et on opère à l'aide de la chaleur la décomposition du tiers environ du bicarbonate de Soude contenu à la partie postérieure du tube.

Puis on opère la combustion, lentement, à la manière ordinaire en chauffant d'abord en arrière. Suivant les indications de l'auteur elle doit se continuer de 2h $\frac{1}{2}$ à 3 heures; au bout de ce temps seulement on devra commencer à balayer le tube en décomposant le reste du bicarbonate de Soude. Le procédé de mesurage diffère peu des procédés ordinaires; l'auteur recom-

mande toutefois de prolonger longtemps le contact des gaz avec la potasse.

Nous reviendrons sur cette méthode qui a été l'objet d'une série d'essais de la part de son inventeur et de divers autres chimistes. Nous espérons cependant qu'elle a constamment donné des résultats trop clairs. D'après les auteurs cette erreur proviendrait de la porosité du creuset plusieurs fois réduit, qui retient par occasion de l'hydrogène dont le passage même longtemps maintenu de l'acide carbonique ne suffit pas à le débarrasser.

C'est aussi l'opinion de Kirtthausen. (Zeitschrift für analyt. chem. t. 18. p. 601) se basant à démontrer l'influence considérable exercée par l'hydrogène occlus par le creuset sur les résultats obtenus à l'aide de la méthode de Dumas. Il a obtenu de 0,3

à 0,9 p 100 d'hydrogène en trop en se servant
pour des dosages de substances protéiques d'une
taire de cuivre plusieurs fois oxydée et réduite
et qui, après avoir été portée de 110 à 120
degrés pendant 12 heures. Kilt hauser conseille
de chauffer le cuivre et l'oxyde de cuivre qui
serviront aux combustions, au rouge dans un
courant d'acide carbonique; la température doit
être maintenue durant une demi-heure; à cette
condition seulement, d'après lui, on aura du
cuivre exempt de hydrogène.

Il est encore dans les modifications apportées
par Horack à la méthode de Lumsden un point
qui nous paraît devoir souligner un côté que
le gaz carbonique venant d'un gazomètre
ne peut que difficilement être exempt d'air,
ce dernier ne serait-il introduit que par
l'eau du gazomètre. Mais il faudrait connaître

1

en outre les précautions prises par Howick pour éviter l'introductioin de l'air par l'appareil générateur de gaz carbonique. D'après Berushten, en effet (Berichte, 1889) la seule manière de produire l'acide carbonique sans air est de remplir d'eau l'appareil générateur puis de le vider à la trompe en substituant de l'acide à l'eau au fur et à mesure de l'épaulement de ce dernier. Il est difficile, et on le voit, d'assurer la pureté du gaz carbonique lorsqu'on ne le produit pas dans le tube à combustion même.

Johnson (Americal Journal 6, 60) a proposé l'emploi du chlorate de potasse en contact avec celui de l'oxyde de cuivre pour opérer la combustion des matières organiques azotées. Il place la substance dans une maille de porcelaine de 10 à 12 centimètres de longueur et divisée

1
en deux parties par une division transversale.
La partie postérieure de la cellule contient du
chlorate de potasse, la partie antérieure contient
la substance. Le tube à combustion contient
d'ailleurs du cuivre et du baryte de cesi-
um comme dans la méthode ordinaire.

On chauffe avec précautions dans les premiers
instants de la combustion de manière à trans-
former la matière en un charbon agité.

Lorsque le résultat est atteint et que le dé-
gagement gazeux a cessé on élève la tempé-
rature de manière à fondre le chlorate
de potasse; le charbon brûle entièrement et
l'azote se dégage.

Johnson se sert de l'appareil de Kipp pour
produire le dégagement d'acide carbonique.
Cette même méthode a servi à Stillingfleet
et Johnson pour déterminer à la fois le

1
platine et l'azote dans un sel de platine
ammoniacal. La matière était ainsi que
précédemment placée dans la partie anté-
rieure de la nacelle; on prenait garde de ne
point la mélanger avec le chlorate de potasse.
Stillingfleet et Johnson ont proposé cette mé-
thode pour doser l'ammoniaque des sels doubles
métalliques. Il est évident qu'après la combustion
il reste dans la nacelle le métal qui peut
être repris et dosé séparément.

Victor Meyer et Otto Stædler (Berichte der Deutsch.
chemischen Gesellschaft. 17. 1876) conseillent d'ajouter
du chromate de plomb à l'oxyde de cuivre
lorsque la matière est sulfurée afin
d'éviter la formation d'oxyde de carbone.
La méthode de Dumas a été appliquée par
Filipp Hess aux dosages d'azote dans les
matières explosibles; le nitroglycérine par exem-
ple. (Zeitschrift für an. chemie. 7. 73. p. 277). H.

neutralisait O_2 et O_2 de l'huile explosive et
le desséchant ensuite sur du chlorure de calcium.
La matière introduite ensuite dans un ballon
était mélangée avec une quantité d'oxyde de
cuivre telle que le tout occupât 30 centimètres
dans le tube à combustion; le ballon était
lari ~~avec~~ avec une petite quantité d'oxyde
pulvérisé et d'oxyde en grains. Le remplisse-
ment du tube par le cuivre se faisait de la
même manière que dans les dosages ordinaires;
le bicarbonate de soude fournissait l'acide
carbonique, il avait soin en le chauffant de
prévenir de la chaleur la partie du tube qui
contenait la substance à l'aide de petits écus
de laiton. Elle chauffait jamais directement
la matière mais seulement par rayonnement.
La combustion entière durait 3 heures et demie.
Le mesurage effectué il avait toujours soin de

1
vérifier par un essai l'absence du bioxyde d'azote.
Schwalb et Hess ont essayé comparativement
la méthode qui vient d'être exposée et celle
qui consistait à dénitrifier la potasse alco-
lique la nitroglycérine par la potasse alco-
lique. Ils se sont prononcés en faveur de la
première qui leur a fourni des résultats bien
plus rigoureux que la seconde.

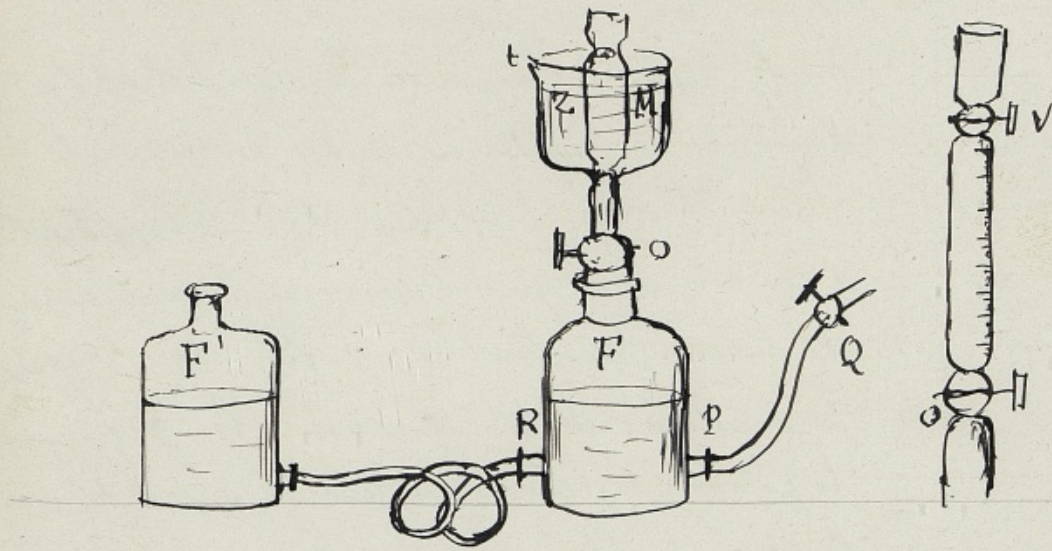
Ador et Sauer (Zeitschrift. für anal. Chem.)
préfèrent cependant la méthode de Schlesinger
et douent l'azote de la nitroglycérine à l'é-
tal de bioxyde d'azote.

On a donné dans ces derniers temps des for-
mes très diverses aux appareils destinés à
appliquer la méthode de Gumm, beaucoup
des modifications ainsi imaginées rendent
la pratique de l'analyse moins longue

et plus commode, nous vous proposons de les
désigner ici.

M. S. Dupré a imaginé un appareil dont il a
donné la description en 1876. (Bulletin de la
Société chimique. T. I, 1876, p. 264). Cet appareil
se compose d'un générateur d'acide carbonique,
d'un tube à combustion et enfin d'un récipient
particulier destiné à recevoir les gaz sur
la potasse; ce dernier a reçu de son auteur
le nom de flacon-éprouvette.

Le ~~gaz~~ l'acide carbonique est produit par
l'action de l'acide chlorhydrique sur le mar-
bre. Le marbre est contenu dans un
flacon rempli d'eau et dont le goulot
est fermé un bouchon de caoutchouc percé
de trois trous donnant issue à trois tubes.
Le premier est un tube en S à robinet dont
l'extrémité supérieure s'adapte avec un



Appareil de Dupré

Détail du tube gradué.

1
tube en caoutchouc qui amène l'acide chlorhydrique placé dans un récipient situé à une certaine hauteur au-dessus de l'appareil. Le second tube est un tube de sûreté renfermant une petite quantité de mercure et d'eau. Le troisième est un tube abducteur et conduit l'acide carbonique dans le tube à combustion.

Le tube à combustion ressemble à celui que nous avons décrit à propos de la méthode de Horwak; il communique avec le générateur d'acide carbonique par un tube de caoutchouc muni d'une pince à vis; un tube abducteur en caoutchouc réunit le tube à combustion au flacon éprouvette destiné au mesurage des gaz.

Le flacon éprouvette se compose d'un flacon F (voir la figure ci-contre) de 250 à 300 centimètres cubes, qui porte à sa partie inférieure deux tubulures latérales P et R fermées par des bouchons de caoutchouc. Le bouchon de la tubulure P

est traversé par un tube à robinet Q qui arrive d'un côté jusqu'au milieu du flacon F' et est relié de l'autre au tube à combustion, c'est par ce tube que les gaz venant s'accumuler dans le flacon F'. Un tube de caoutchouc d'environ 0 mètre 40 de longueur sert à relier la tubulure R avec la tubulure inférieure d'un second flacon F' renfermant de la potasse caustique.

Le goulot du flacon F' est usé à l'émeri et fermé par un bouchon creux en verre dont les bords sont taillés en biseau, et dont la partie supérieure se prolonge par un petit tube à robinet O. La partie supérieure Z de ce dernier tube est entourée d'une capsule M munie d'un trop-plein t.

Au début d'une opération, tous les robinets sont ouverts, l'acide chlorhydrique arrive sur le marbre et tout l'appareil est balayé

par un fort courant d'acide carbonique.
Au bout de 20 à 25 minutes on s'assure que tout
l'air est expulsé de la manière qui suit : on adapte
à l'extrémité du tube Z un
petit tube de caoutchouc dont l'autre bout
plonge dans un verre placé à côté du flacon-
éprouvette. On ferme le robinet Q. L'acide
carbonique s'échappe par le tube de sûreté ;
on souleve le flacon F' et lorsque le niveau
de la potasse a dépassé le robinet Q, on ferme
celui-ci. Il est évident que le flacon F' ne
renferme pas d'air mais il reste à s'assurer
si le générateur d'acide carbonique et le tube
à construction n'en contiennent pas davantage.
On ouvre le robinet Q, le gaz arrive dans
le flacon F' en traversant la potasse qui
en absorbe immédiatement la plus grande
partie ; après trois ou quatre minutes on
referme le robinet Q, on agite le flacon F'.

afin de favoriser l'absorption et si au bout
de quelques instants on ne voit plus une seule
bulle de gaz dans le flacon F on est certain
que tout l'air a été chassé de l'appareil.
S'il en était autrement on ferait de nouveau
passer de l'acide carbonique après quoi on
renouvellerait l'essai.

L'air étant chassé et le flacon F rempli
de potasse jusqu'en Z on ferme le robinet
O et la pince à vis qui intercepte la com-
munication entre le tube à combustion et
le générateur d'acide carbonique. On commen-
ce alors à brûler la matière, que l'on a
déjà pu commencer à chauffer pendant
le balayage. Les parties antérieure et postérieure
du tube pendant le balayage. Le mélange
gazeux va vers dans le flacon F.
La combustion terminée on desserre la
pince à vis; l'acide carbonique entraîne

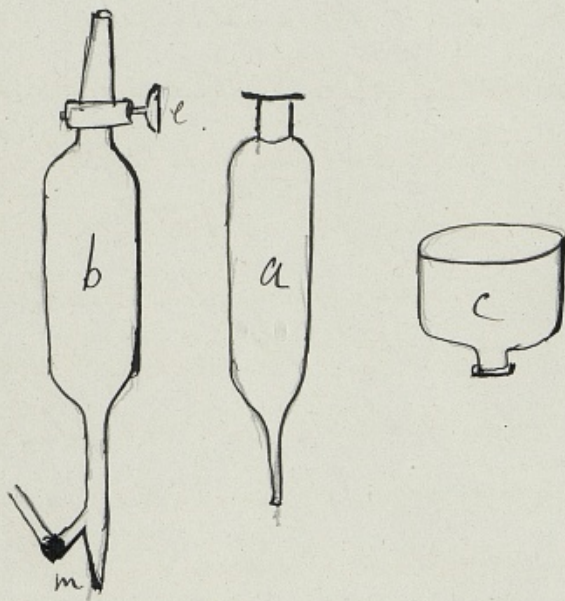
le resté de l'azote dans le flacon-éprouvette. On ferme alors le robinet Q et on agite pour favoriser l'absorption de l'acide carbonique par la potasse. On remplit d'eau la coupelle M et l'on dispose au-dessus un tube gradué plein d'eau. On ouvre le robinet O en soulevant le flacon T; l'azote passe dans le tube gradué. Il ne reste plus qu'à porter le tube gradué sur le curi à eau, à faire la lecture et à s'assurer de l'absence du bioxyde d'azote.

Cet appareil présente, on le voit, plusieurs avantages. Il dispense l'opérateur de manipuler le gaz sur la potasse et d'employer le mercure pour fermer le tube abducteur.

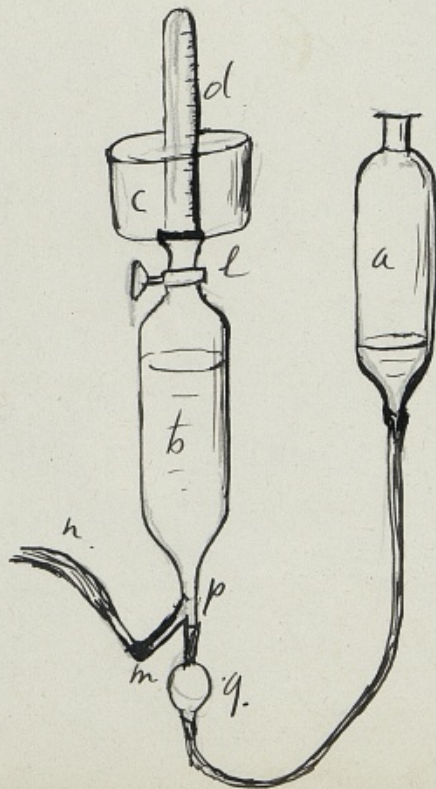
Stœdel a décrit (Zeitschrift für analyt. Chem. 9. 19. p. 432) un appareil pour recueillir et mesurer l'azote dans la méthode de Dumas.

Cet appareil assez analogue à celui de Dupré est néanmoins un peu plus simple.

Il se compose d'une éprouvette cylindrique



Détail de l'appareil de Stœdtel



Appareil de Stœdtel

b fermé à sa partie supérieure par un robinet
e et portant un ajutage qui permet d'y fixer
une cuvette c et un tube gradué d. Cette
éprouvette est fermée à sa partie inférieure se
terminant par deux tubes. L'un d'eux est courbé
en m et y détermine brusquement le calibre
de sorte manière a été beaucoup plus étroit
vers n que vers p; ce n'est un tube en
caoutchouc qui réunit l'éprouvette b
au tube à combustion. ^{du} second tube s'adap-
te une tube de jointure de caoutchouc qui
le relie à une boule q. Enfin cette boule est
elle-même réunie par un long tube de caout-
chouc à une seconde éprouvette a contenant
de la potasse.

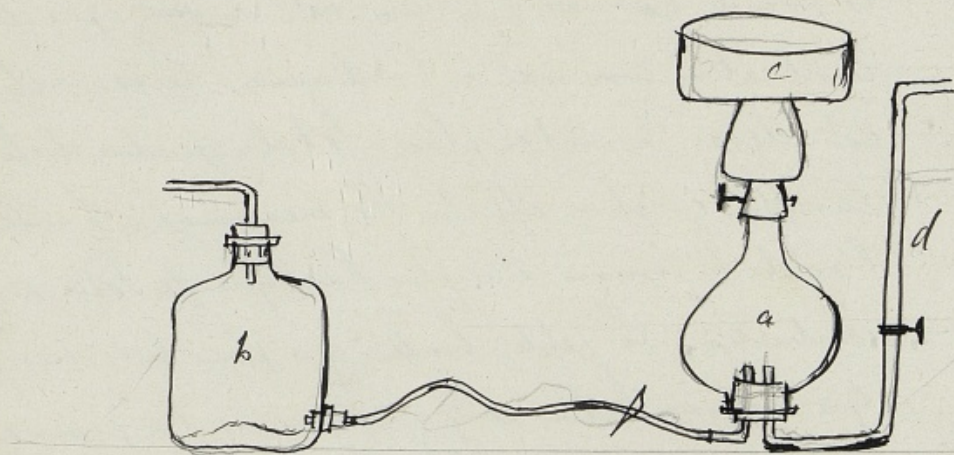
Le tube absorbant est fermé en m par une goutte
de mercure. Pour remplir la l'éprouvette b de
potasse on ouvre le robinet e et on abaisse
le niveau de a. Puisque l'éprouvette b est

gaz sur la potasse.

Rember au lieu de recueillir les gaz absorbés sur le mercure ~~de appareils~~ fait usage du dispositif suivant. (Comptes-rendus. T. 74. p. 683) Il place entre le tube abducteur et le tube gradué qui doit servir au mesurage une poche en caoutchouc de sulfure. Cette poche est formée de deux disques soudés par leurs bords recuit avant l'expérience quelques grammes de soude caustique destinée à l'absorption de l'acide carbonique. On l'adapte au tube abducteur lors que le gaz recueilli dans des pochettes semblables a été recueilli exempt d'air et entièrement absorbable. Pendant le cours de l'opération la pochette reste plongée dans l'eau afin d'éviter toute fuite par osmose. La combustion achevée, il suffit d'agiter quelques instants jusqu'à ce que le gaz

simple: on referme le robinet l .
On donne l'air par l'acide carbonique puis
b étant plein de potasse on le réunit au tube
à combustion; on observe si tout le gaz est abor-
bé par la potasse. Si cela est on fait après la
combustion comme à l'ordinaire. Lorsqu'elle
est achevée on met en place le tube gradué et la
cuvette c et on effectue le mesurage. Le robinet
 l ne doit jamais être plus haut que le tube à
combustion; la petite boule q a pour but de retenir
que quelques bulles de gaz ne viennent à passer, en
enfin la présence de la goutte de mercure sert
à empêcher le contact direct entre la potasse
de l'éprouvette et l'acide carbonique du tube
abducteur, elle s'oppose ainsi à l'ascension
de la potasse dans ce dernier.

Cet appareil devenant maintenant plus facile
que le précédent à manipuler de même de l'emploi
de la cuve à mercure et de la manipulation du



Appareil de W. Hanko

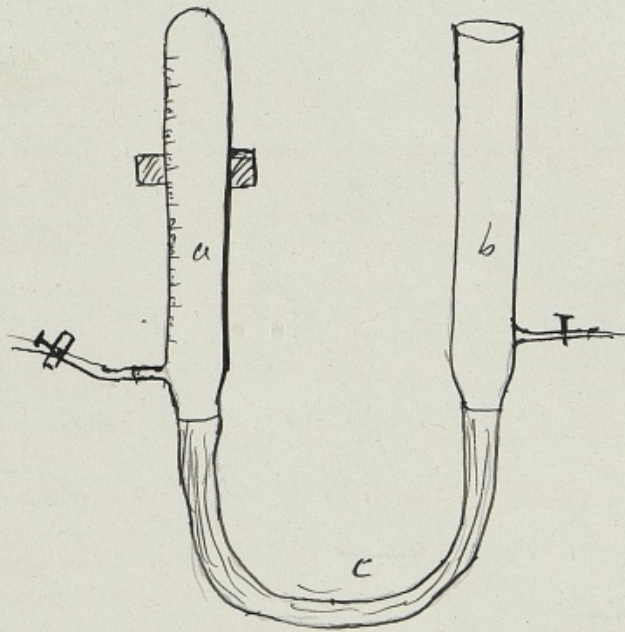
ne diminue plus de volume. La mesure
du gaz s'effectue en ouvrant la poche sur
l'eau de manière à laisser tomber la sonde,
on fait ensuite pénétrer le gaz dans le tube
gradué et on fait la lecture.

Remarquons que l'appareil de Kessler ne dis-
pense pas ainsi que les deux précédents du
mesurage du gaz ^{sur} dans une eau chargée de
sonde. ~~sonde~~

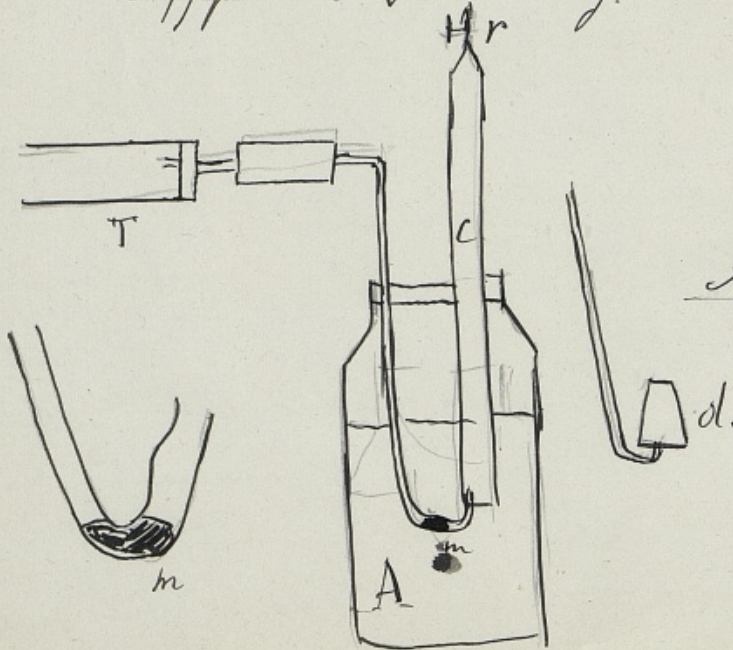
W. Hanko (Berichte. I. 17. p. 481) emploie pour
recueillir l'azote l'appareil représenté ci-contre.

En b est un flacon dans lequel se trouve de
la potasse caustique et qui sert à remplir
l'éprouvette b. Le gaz dégagé par la combus-
tion arrive par le tube d. En c est une cuvette
qui peut recevoir un tube gradué dans lequel
on transvase le gaz pour le mesurage à la
fin de l'opération.

Pulchowski recueille l'azote dans le tube gradué



Appareil de Lulchowsky.



Appareil de Glinzki

qui doit servir au mesurage. Ce tube a
est rattaché par un tube en caoutchouc
à un second tube ouvert à ses deux
qui sert à le remplir de potasse.
M. Hinshelwood (Berichte, 1884, p. 1347) se sert
d'un flacon de 1/2 litre environ
dont la partie inférieure contient de la potasse.
Un tube c muni d'un robinet à sa partie
supérieure plonge dans ce flacon et reçoit
les gaz venant du tube à combustion T
par l'intermédiaire d'un tube absorbant
dont la partie inférieure contient un index de
mercure qui s'oppose à l'ascension
de la potasse dans le tube. Le mode
d'opérer diffère des précédents en ce que,
la combustion achevée, on enlève le tube
c à l'aide d'un support et construit ad
hoc, pour le transporter sur la cure à eau

afin d'effectuer le mesurage.

Ajoutons en dernier lieu que M^r. Johnson
et Jenkins (American Chem. Journal. 1. 4, 42)
ont proposé d'aspirer les gaz du tube à combus-
tion à l'aide d'une trompe qui les trans-
porterait dans l'appareil à mesurer.

Chapitre II

La méthode de Will et Warrentrupp et ses perfectionnements

Elle qui elle a été conçue par ses auteurs la méthode de Will et Warrentrupp consistait à brûler la matière organique en présence d'un excès de chaux sodée, l'ammoniaque dégagée était recueillie dans un tube à bords particuliers que l'on appelle tube de Will et qui contenait de l'acide chlorhydrique. Après absorption de toute la vapeur ammoniacale mise en liberté, l'acide chlorhydrique était évaporé avec du bichlorure de platine; on reprenait par un mélange d'alcool et d'éther. Le tout séché convenablement à l'étuve donnait du chloro-platinaté d'ammoniaque dont il ne restait plus qu'à évaporer le poids, la teneur en azote de la substance s'en déduisait aisément.

La première modification importante qu'on lui

ait apportée fut celle de M^r Pélignot. Le réservoir
remplie l'acide chlorhydrique du tube de
Woll par de l'acide sulfurique qu'il tâte
avant et après l'opération. Lors balayé
l'ammoniacale restant au fond de tube
à la fin de la combustion. M^r Pélignot in-
dique de plonger au fond du tube de l'acide
de oxalique qui dégage un mélange
d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.
L'acide carbonique est absorbé par le soude
contenu dans le tube chaux sodée; ce
même soude se transforme en carbonate avec
dégageant d'hydrogène au contact de
l'oxyde de carbone, de telle sorte, qu'en dernier
terme, le tube se trouve balayé par un
courant d'hydrogène. M^r Beris remplace
l'acide oxalique par l'oxalate de chaux, qui
ne dégageant pas d'eau permet à l'opérateur

d'éviter le froissement et la chauffe et la
rupture du tube qui peut en être la conséquence.
Siège de cette manière la méthode ne s'
applique pas également bien à tous les cas.
Elle cesse particulièrement de donner
de bons résultats quand la substance en question
se trouve à l'état d'acide azotique ou de
composé nitreux; même lorsqu'il s'agit d'azote
nitrique organique ou ammoniacal elle
donne toujours des résultats un peu faibles.
Cette méthode a été l'objet de critiques
nombreuses et de ~~de~~ que nous allons énumérer.
Les essais de perfectionnement qu'on a
cherché à lui apporter ont surtout pour but
de lui permettre d'être applicable dans les
^{cas} ~~cas~~ exceptionnels signalés plus haut.
Seegen et Nowak (Zeitschrift. 12. p. 316)
on fait une série d'essais parallèles en me

de vérifier par le dosage de l'azote total
à l'aide du procédé de Horwak si la
méthode de Will et Warentropp est ap-
plicable aux substances albuminoïdes. Ils
ont constamment trouvé des résultats trop
élevés par la méthode de Horwak, trop
faibles par le procédé de Will et Warentropp
qu'ils trouvent inapplicable à cette classe
particulière de corps.

Mürker et Abesser (Archiv. für Physiol.
9. 8. p. 191) ont renouvelé ces essais en opé-
rant sur des substances d'égal teneur
en azote, le sulfate d'ammoniacal et
l'asparagine, mais dans lesquels l'azote
se trouve à des états différents. Ils ont
de même reconnu que la méthode de
Will et Warentropp donne des résultats
constamment trop faibles.

Dans l'esprit de beaucoup d'autres cette erreur trouve sa cause dans la décomposition d'une légère quantité d'ammoniaque en azote et hydrogène au contact de la chaux sodée portée au rouge.

L'erreur relevée par Märcker et Albers est de 0,30 par p. 100 de la quantité totale d'azote. Ils ont d'ailleurs reconnu qu'après l'aide de la méthode de Seyen et Horvák, l'erreur changeait de sens et que l'on trouvait 0,30 p. 100 d'azote en trop; mais dans ce cas l'erreur est plus constante que dans le premier et les auteurs ont par Märcker et Albers ont proposé d'y remédier empiriquement en faisant une correction proportionnelle à cet excès d'azote sur tous les dosages.

Seyen et Horvák d'accord en cela avec

plusieurs autres chimistes avaient dit que
l'addition d'un corps riche en hydrogène
rend un peu plus élevés les résultats
obtenus à l'aide de cette méthode. Minkler
et Abeser affirment n'avoir rien observé
de semblable; ils disent aussi que le
passage d'un courant d'hydrogène pen-
dant toute la durée de l'opération ~~est~~
conseillé par Lehmann ne donne pas de
meilleurs résultats.

Ritthausen est revenu sur ce point et
indique la méthode suivante pour doser
l'azote dans les albuminoides (Zeitschrift. t. 19. p. 269)
Il conseille de n'opérer que sur de la
matière en poudre très-fine; le mieux serait
d'après lui de dissoudre les matières protéi-
ques dans l'eau et de les précipiter par
l'alcool absolu qui laisse les substances

un état de porosité particulier; on peut aussi
se servir d'une bonne lime et râper la matière.
La quantité de chaux sodée doit être qua-
rante fois plus grande que celle de la matière
et sera encore augmentée s'il se trouve du
mercure dans l'essai. Il se sert du chlorure
de platine pour doser l'ammoniaque.

Seegen et Nowak avaient adressé une objection
à cette manière d'opérer. Le chlorure de platine
serait décomposé en vertu par les produits
qui passent à la distillation en même
temps que l'ammoniaque; et par là il se
formerait ainsi de l'acide chlorhydrique
que la filtration éliminerait et le poids
du chloroplatinate ^{obtenu} serait trop peu
élevé.

Kittmann affirme n'avoir jamais rien
constaté de semblable et prétend que

cette réduction ne peut se produire si l'oxydation est bien conduite.

Cependant Seegen et Nowak en dosant l'azote dans du sucre qui n'en contenait que des traces ^{en} ont trouvé 0,71% d'après le poids du chloroplaté platine laissé par le grillage du chloroplatinate obtenu.

Kilthausen admet pour expliquer cette anomalie que le chaux sodée contenait une certaine proportion d'acide azotique et que cet acide s'était partiellement transformé en ammoniacque par la combustion. Kilthausen conseille d'essayer pour une première combustion la chaux sodée que l'on emploie.

D'après beaucoup de chimistes, l'acide chlorhydrique sortant après la combustion des traces de carbures et il est indispensable de n'ajouter le réactif platinique qu'après

que l'évaporation est déjà ^{assez} avancée.
On évapore à siccité après addition du résidu
et on obtient ainsi le chloroplatinate à
l'état de précipité cristallisé. Il est bon
de contrôler le chiffrage trouvé en ~~en~~ pesant
le résidu de platine laissé par le grillage.

Pellet (Bulletin de la Société chimique (2) 1876, 14)
pense que l'addition de sucre n'est applica-
ble que lorsque la substance en contient
pas de azote à l'état de combinaison oxygénée.
Dans le cas contraire, la proportion de azote
converti en ammoniacque vaill avec la propor-
tion de matière hydrogénante, sucre ou fécu-
le employé.

Plusieurs auteurs se sont occupés de cette question
de l'efficacité de l'addition de sucre conseil.
On pour la première fois par Makris (Leitchriff.
fur an. chem.) (1876) p. 249. Euhn et Kornberg
40

la recommandent également; toutefois ils ont eu
de cette précaution en dosant les sels am-
moniacaux par la méthode de Mill et
Wawtrapp et elle leur a donné des résultats
excellents. Le sucre qu'ils ajoutent a été
purifié par cristallisation dans l'alcool.
On a soigné à employer de autres substances
que le sucre et la fécula. Plusieurs méthodes
que nous allons résumer sont basées sur la
^{production}
~~formation~~ dans le tube à combustion d'un
dégagement de hydrogène sulfuré ou de
gaz des marais.

P. A. Grette (Berichte der Deutsche Chem.
XV. p. 1557 et 1558) produit du hydrogène
sulfuré dans le tube à combustion en chauffant
du xanthate de potasse avec la
chaux sodée. L'azote se dégage à l'état
d'ammoniaque. Il a expérimenté sur

méthode à l'aide du sulfité pur, et
à obtenu 15,8% p. 100 d'azote c'est à dire
presque la quantité théorique.

D'après von Kessig. (Repert. analyt. chem. 1875)
cette méthode ne serait applicable qu'à un
petit nombre de cas et ne pourrait servir,
par exemple, à doser l'azote des nitrates
mélangés à des matières organiques, dans
le verre par exemple.

J. Kuffle (Journal of the Chemical Society, 39
p. 87) a imaginé la méthode suivante.

On mélange la substance avec parties égales
de soufre et de charbon de bois pulvérisés.

On fait d'abord par un mélange intime
et bien sec de 21 gr. d'hyposulfite de soufre
et de 18 gr. de chaux sodée. Cette chaux
sodée a été préparée avec de la chaux de
marbre. On introduit 5 grammes de

Le mélange au fond du tube à combustion,
la substance déjà mélangée comme il a été
dit plus haut avec du soufre et du charbon
est incorporée dans 30 gr. du même mé-
lange. Enfin on remplit le tube avec de
la chaux sodée ordinaire. Cette méthode,
d'après son auteur convient au dosage de
l'azote dans les composés nitrés, le salpêtre,
les nitroprussiates, l'acide picrique etc.

Fasbender et von Koenig ont trouvé cette
méthode déficiente pour doser l'azote des
composés nitrés en présence de matières conte-
nant de l'azote organique. C'est un dé-
faut qu'elle partage avec la méthode de
Lyebe, tout en étant moins commode-
ment réalisable que cette dernière.

M. Antony Guyard a proposé le dosa-
ge de l'azote sous toutes ses formes dans

les corps organiques à l'aide de la méthode
de Will et Warentrap. Son procédé de dosage
repose sur le fait qu'en présence du gaz
des marais et de la chaux sodée, au rouge,
les oxydes d'azote libérés, ou combinés aux
alcalis ou aux matières organiques sont
complètement transformés en azote. Le
mode opératoire qu'il a adopté est le suivant:
on mélange intimement 5 grammes d'
acétate de soude préalablement desséché
avec 45 gr. de chaux sodée; 1 gr. de
ce mélange est placé au fond d'un tube
à combustion afin de balayer les gaz am-
moniacaux à l'aide d'un courant de formine.
On effectue le mélange de 4 à 5 décigram-
mes de la substance azotée avec 35 à 40
grammes de chaux sodée active et on
introduit le tout dans le tube à combustion.

que l'on achève de remplir avec de la
chaux sodée ordinaire.

La méthode de M. Guyard donne de moins
bons résultats en général que les deux pré-
cédentes. Cela tient à ce que dans les circons-
tances où il opère la transformation de
l'azote en ammoniacque n'est que partielle
surtout quand cet azote est à l'état
d'acide azotique.

M. Houzeau a publié tout récemment
une méthode dans laquelle il utilise
à la fois le principe de la méthode de
Kuffe et celui de la méthode de A. Guyard.
Le mélange salin qu'il emploie (Comptes
rendus. 1888, p. 1448) s'obtient en faisant
fondre dans leur eau de cristallisation
50 gr. d'acétate de soude et 50 gr. d'
hyposulfite de soude ordinaire. Le mélange

réprouvé est finement pulvérisé et conservé dans des flacons bouchés.

On introduit 2gr. du mélange salin dans un tube à combustion en verre ou en fer, ce mélange a été additionné auparavant de son poids de chaux sodée. On pèse 0gr 5 de la matière à analyser réduite en poudre fine et on l'incorpore intimement à 10 ou 15 gr. du mélange salin pulvérisé, le tout est de nouveau mélangé à 10gr. de chaux sodée en poudre fine.

On introduit le tout dans un tube à combustion que l'on remplit de chaux sodée comme à l'ordinaire.

Le mélange placé au fond du tube remplace l'oxalate de chaux et dégage quand on le calcine environ 200 centimètres cubes de gaz inerte.

La combustion s'effectue comme à l'ordinaire
d'avant en arrière. L'ammoniaque dégagé
est absorbé ^{dans} un tube à bords de
Mill par de l'eau légèrement teinte par quel-
ques gouttes de tournesol. La neutralisation
se fait au fur et à mesure de la dissolu-
tion à l'aide d'une burette verticale à robinet
qui pénètre dans le tube de sorte qu'il doit
être droit au lieu d'être incliné comme à
l'ordinaire. Le mélange de l'acide lithé et
de l'ammoniaque se fait automatiquement
par le dégagement du gaz.

D'après l'auteur cette méthode est d'une
grande exactitude et d'une exécution très ra-
pide: une analyse ne demanderait que
quarante-cinq minutes.

Goldberg (Zeitschrift für an. chem. ^{21. p. 248}) se sert d'un
mélange producteur d'hydrogène composé

de chaux sodée et de sulfure d'étain et
additionné de 5 à 10% de soufre. Cette
le poids lui a permis de faire des dos-
ages exacts d'azote dans les composés
nités et azotés. Pour les composés diazi-
ques la méthode est inapplicable.

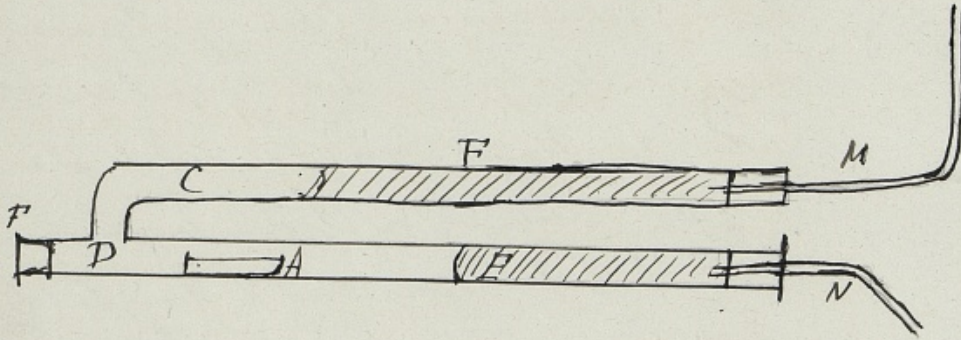
Des modifications nombreuses ont été appor-
tées au tube qui sert à l'absorption de
l'azote dégage dans la méthode
de Mill et Monentrapp, ~~Kalsh~~ et a proposé
elles ont en général pour but de permettre
à l'opérateur d'effectuer le tirage de l'aci-
de dans le vase même où s'est opérée l'absorp-
tion.

Chapitre III

Exposé de quelques nouvelles méthodes.

Nous plaçons sous ce titre quelques méthodes nouvelles qui se distinguent complètement de celles de Furnas et de Mill et Warrington. Parmi ces méthodes, les unes ont pour but le dosage seul de l'azote, les autres peuvent servir à doser tous à la fois le carbone, l'hydrogène et l'azote dans les matières organiques; nous nous occuperons d'abord des premières.

M. Gouven (Landwirtschaftliche Versuchsstationen, t. XXVIII) a fait breveter un procédé de dosage de l'azote dans lequel l'azote est converti en ammoniaque sous l'influence de la vapeur d'eau chauffée à haute température dans un tube de fer. 50



Cube de Grouven.

On conçoit que si l'hydrogène naissant
provenant de la dissociation de l'eau ren-
contrée de l'azote porté à une température de
vie il puisse y avoir combinaison. L'azote
de l'eau doit se faire de manière qu'il y ait
toujours ^{un très-grand} excès de hydrogène sur la pro-
portion de azote libre. Les volumes indiqués
par l'auteur ont de 200 volumes de vapeur
d'eau pour 50 volumes de hydrogène,
acide carbonique, oxyde de carbone, et un
volume d'ammoniacque gazeux.
L'eau dont l'écoulement est réglé arrive par
le tube M dans ^{un} tube en fer dont la partie
F est remplie de pierre ponce. Ce tube
en fer est ouvert en C et se joint en D à un
second tube en fer dans lequel
on place la nacelle qui doit contenir la
matière à analyser. En E se trouve a

que l'auteur appelle la masse de contact;
c'est une masse poreuse constituée par
un mélange à parties égales de tourbe, de
chaux et d'argile à ciment; le tout est
pêtri, lavé et calciné. C'est dans cette
masse que s'effectue la transformation
de l'azote en ammoniacque; la pierre poreuse
du tube supérieur sert, et après l'auteur,
à la décomposition de l'eau en ses éléments.
L'ensemble des deux tubes est disposé dans
un fourneau qui donne la température
de la fusion du cuivre. L'ammoniacque
produite se rend dans un tube à bords
rempli d'eau que l'on titre ensuite.
L'auteur dit que sa méthode donne des
résultats toujours un peu supérieurs à
la méthode par le chaux sodée. Il est
évident d'ailleurs que son procédé est

industriel et recuit d'une application
difficile dans un laboratoire.

Un procédé analogue a été proposé par
Wagner, mais celui-ci porte la matière
à haute température dans un courant
d'hydrogène; les conditions thermiques
de l'expérience sont moins favorables à la trans-
formation de l'azote en ammoniac que
que l'hydrogène n'y est pas à l'état
naissant et qu'il n'y est pas mélangé et à
de l'oxygène apte à développer une action
destructive sur la matière. Wagner a pu
également dans des tubes de fer forgé.

Pflüger a décrit en collaboration avec
Finckler et Oppenheim une méthode
pour le dosage simultané du carbone
de l'hydrogène et de l'azote. La combustion
est effectuée dans un tube à l'aide

de un mélange de bichromate de potasse
et d'oxyde de cuivre. ~~Les~~ vapeurs des
gaz sont aspirés ~~et la~~ ~~passage~~ dans un
récepteur ^{dans lequel le vide a été fait.} où arrivent seuls la vapeur d'acide
de carbonique et l'azote; la vapeur d'eau
absorbée en route par le chlorure de calcium
est évaluée en poids. L'azote et l'acide car-
bonique sont évalués volumétriquement.
Le mode de combustion présente un défaut
grand qui a été signalé il y a fort longtemps
par Leliqu. Il se forme du sesquioxide
de chrome pâteux et chaud, dur et résistant
à froid qui peut envelopper la matière
et occasionner des erreurs et dont le moyen
du défaut est de donner lieu à la perte
du tube après chaque analyse. Enfin
au rouge, le bichromate de potasse dégage
~~de~~ de l'oxygène libre qui entraîne

deux erreurs dans le mesurage des gaz
L'usage y a été l'auteur conseille d'élever
peu la température pendant le ~~course~~ com-
mencement de l'expérience. A la fin lorsqu'une
certaine quantité d'oxyde de cuivre a été
réduit, on chauffe davantage; alors, d'
après l'auteur, la totalité de l'oxygène
dégagé est absorbée par le cuivre.

Grerichs (Leibschiff. p. 117. 9. 17) opère dans
le même but la combustion avec l'oxyde
de mercure qu'il emploie en quantité
pesée. Il fait le vide dans le tube et
le chauffe ensuite; la combustion dure
plusieurs heures. Il ferme à la lampe; il
le chauffe pendant plusieurs heures; on
vient ensuite la pointe à une trompe
qui transporte les gaz dans un tube

quantités ou ils ont mesurés volumétriquement.
L'eau est absorbée avec l'anhydride phospho-
rique, l'acide carbonique par un alcali, ce
qui reste est de l'azote. (Zeitschrift. 9. 18. p. 120)

Hempel. (Zeitschrift. für analyt. Chem.) T. XVII
p. 409.) propose de chauffer la matière
à analyser dans le vide barométrique
produit par une machine à mercure. On
absorbe l'eau par le chlorure de calcium
et l'acide sulfurique, l'acide carbonique
par le chaux et on mesure l'azote à l'état
libre.

L'emploi du vide rend toutes ces méthodes
particulièrement incommodes et justifient
la préférence que les chimistes accordent au
dosage séparé de l'azote.

Chapitre IV

Application aux engrais des méthodes de dosage de l'azote.

La terre végétale et les engrais contiennent de l'azote à trois états différents; ammoniacal, organique et nitrique. Il y a intérêt pour le cultivateur à connaître non seulement la quantité totale d'azote enfermée dans un engrais ou dans un sol, mais aussi quelle quantité s'y trouve sous chaque forme; d'après les expériences de M. Boussingault « les seuls agents capables d'agir immédiatement sur la plante en apportant de l'azote à son organisme, paraissent être les nitrates et les sels ammoniacaux ». L'azote organique constitue d'après cela, une sorte de réserve qui n'interviendrait qu'après transformation

en azote nitrique ou ammoniacal.
Le dosage de l'azote total dans un engrais
s'effectue avec rigueur par la méthode
de Dumas, mais la longueur du procédé
et l'inconvénient de son emploi ont fait
songer à le remplacer par la méthode
à la chaux sodée. Celle qu'elle a été ima-
ginée par Will et Warentroppe elle a un
peu ~~en~~ ^{peu} ~~au~~ ~~cas~~ ~~de~~ ~~son~~ ~~usage~~ aux dosages d'en-
grais; si l'on veut effectuer le dosage
partiel de l'azote ammoniacal et organique
ce n'est qu'en l'absence d'azote nitrique
dont une certaine quantité passerait à l'
état d'ammoniacal sous l'action de la
chaux sodée; comme d'autre part cette
transformation n'atteindrait qu'une par-
tie de l'azote nitrique, le dosage de l'azote
total serait de même impossible.
M^r Lellé (Bulletin Soc. chim. 1876, t. 2, p. 4)

a cherché à réunir à ces ingrédients
en additionnant la matière à analyser
de une certaine quantité de sucre ou de
féculé. Il conseille d'effectuer intimement
le mélange de l'engrais et du sucre,
pour cela on ajoute à la substance le sucre
et quelques antimites, cubes d'eau; on fait
dissoudre puis on sèche à l'étuve après
y avoir introduit une certaine quantité de
silice sèche précipitée qui facilite la des-
siccation. L'auteur ajoute que sa méthode
ne saurait convenir à doses élevées des
nitrates sales. M. Rémond conseille d'ajouter
une proportion de sucre égale à six fois
le poids de la nitrate existant dans l'en-
grais, proportion évaluée approxima-
tivement d'après la quantité de matière
soluble. Le procédé de M. Rémond est, on

le soit identique au précédent. Les deux
appellent un danger lorsque la proportion
de nitrate contenue dans le engrais est
considérable: c'est de détonner si l'on chauffe
se trop brusquement ou que le mélange
avec la suie n'est pas assez intime.
Les méthodes de Gutz et de Kuffel ont
du même été essayés pour le dosage
de l'azote total dans le engrais; elles
n'ont en général fourni que des résul-
tats defectueux. Les méthodes n'ont paru
réussir que dans les circonstances particu-
lières où s'étaient placés leurs auteurs;
celles-ci opéraient toujours la combustion
avec des espèces chimiques définies, des
corps nitrés seuls; et même lorsque les
matières en expérience étaient choisies
parmi les plus réfractaires à la méthode

de Will et Warentkapp elle leur ont servi de bons résultats. Il s'est trouvé en général qu'appliquées au dosage de l'azote total dans les engrais elle ont toujours été en défaut; c'est du moins le résultat des expériences de Gaslander, von König, Greifus, etc.

M^r Greifus Antony Guyard dose l'azote ammoniacal et cyanogène par la chaux sodée d'après Will et Warentkapp. L'azote total par sa méthode (chaux sodée et acétate de soude). Ce différend donne l'azote combiné à l'oxygène. Enfin, l'azote total est dosé de la même manière avec une portion de matière prise de comparés nitreux par l'action de l'acide acétique. En admettant que le deuxième et le troisième résultat dosé donneraient de bons résultats, il est

certain que dans un grand nombre de cas le premier dosage sera defectueux.

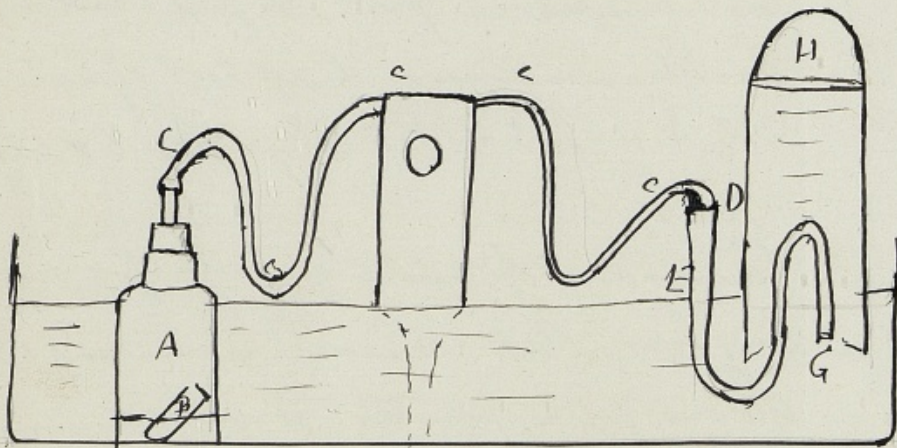
M. Greffus a donne récemment (bulletin de la Soc. Chim. 1883, t. 9, p. 267) une methode qui permet de doser l'azote total et l'azote sous chacune de ses formes dans les engrais; cette methode est basee sur le deplacement de l'acide azotique par l'acide sulfurique. L'engrais on introduit dans une capsule de verre et un gramme d'acide sulfurique d'engrais auquel on ajoute de l'acide sulfurique concentree de maniere a le bruler completement. On chauffe sur un bruleur de Bunsen. Lorsque la dissolution est complete et que l'acide sulfurique commence a evouer des vapeurs on laisse refroidir. L'engrais ne contient plus alors d'azote nitrique; la dissolution retient l'azote

organique et l'azote ammoniacal à l'état
de sulfate d'ammoniaque. On sature
par de la craie pulvérisée de manière à
à rendre le mélange sec et pulvéulent.
Ce mélange soumis à la combustion suivant
la méthode de Will et Warentrop donne
l'azote organique et l'azote ammoniacal.
Le dosage de l'azote nitrique se fait par
une nouvelle opération, par la méthode
de Schloesing c'est-à-dire en évaluant
le bioxyde d'azote provenant de la
décomposition du nitrate par une dis-
solution bouillante de chlorure ferreux.
La somme des quantités d'azote obtenues
par les deux opérations concordait avec le
résultat du dosage effectué d'après la
méthode de Dumas.
M^r Waczy Masalski a proposé d'^{utiliser} appli-
quer au dosage de l'azote dans les engrais

L'action de l'hypobromite de soude sur les
sels ammoniacaux. Cette action a été étudiée
succinctement par Knapp, Meissner et Fauconnier.
En présence d'un excès de soude l'hypobromite
de soude agit comme tout le reste
des sels ammoniacaux, d'après l'équation
$$2 \text{A}_2\text{H}^3 + 3 \text{Na Br O}^2 = 3 \text{Na Br} + 3 \text{H}_2\text{O}^2 + 2 \text{A}_2$$

Fauconnier a démontré que la présence
de glucose était nécessaire pour empêcher
qu'une petite quantité d'azote ne passe
à l'état d'acide azotique. Le glucose
empêche la formation des nitrates sans
toutefois réduire ceux qui existent préalable-
ment dans la liqueur.

Navy Masulski a fondé sur cette réaction
une méthode azotométrique analogue
à celle dont on fait usage pour les dosages
d'urée.



Appareil de Wary Massalski

Voici l'appareil qui il a imaginé à effet.
Dans une cuve à eau plonge un flacon à
longue ouverture, bouché avec un bouchon
de caoutchouc percé par un tube de déga-
gement. Dans le flacon on introduit 100 à
80 centimètres cubes d'hydrogène de m^{tr}.
Dans le gobelet B on met soit la substance
pesée additionnée de 3 centimètres cubes de
solution de glucose à 2 g. par litre.
soit cinq centimètres cubes d'une solution
de 5 g. du corps à analyser dans cent
centimètres cubes de liquide glycosé.
Un tube en caoutchouc c.c.c., contenu
par un support placé derrière la cuve
à eau fait communiquer le flacon A avec
un tube en verre D; le tube abducteur
est doublement recouvert; cette dernière
précaution a pour effet d'empêcher l'eau
de pénétrer dans le tube et de mainte-
nir les gaz en A à une pression supérieure

à la pression atmosphérique.

On agite le flacon A en ayant soin de le replonger dans l'eau après chaque agitation. Le mesurage de l'azote se fait en établissant comme à l'ordinaire l'égalité de niveau dans l'éprouvette et dans la cure.

Il est à remarquer que cette méthode ne'est applicable qu'aux sels ammoniacaux contenus dans les engrais; encore faut-il les supporter de l'acide sulfurique de toute nature organique.

~~En~~ Les autres matières azotées qui leur peuvent rencontrer dans les engrais se comportent d'une manière très-diverse sous l'influence de l'hypobromite de soude. Déjà, par exemple, les uns tout leur azote, les autres une partie, d'autres ne dégagent rien.

~~Et plus cette méthode réussit avec un appareil~~
~~ambulant (peut-être même comme les appareils)~~

Malgré ces objections, qui n'exigent
qu'un appareil simple et peu coûteux,
et dont l'application est simple et
convenable, il me semble que
ce procédé pourrait se voir rendre des ser-
vices pour le dosage de l'azote
dans les engrais.

M. Bawter