

Mode opératoire:

A 1 cm³ de la solution de dextrine résiduelle **5**, on ajoute 1 cm³ de la solution de β -amylase à examiner (activité entre 0,5 et 1,0 mgr. de maltose). Simultanément on fait un essai à blanc en mélangeant 1 cm³ de **5** avec 1 cm³ d'eau. Ces deux solutions sont laissées pendant 6 heures à 25°. On ajoute alors à chacune d'elles 2 cm³ de réactif **2** et on détermine la valeur de réduction comme ci-dessus. En absence d' α -amylase, ces deux solutions donnent la même valeur de réduction. Une quantité de 0,01% d' α -amylase donne par contre déjà une différence (voir tableau).

Laboratoires de chimie inorganique et
organique de l'Université de Genève.

49. Le dosage semi-quantitatif de l'ion sulfurique (SO₄²⁻) dans les eaux naturelles

par P. E. Wenger, D. Monnier et I. Hoffmann.

(22 XII 47)

Ce travail fait partie des recherches que nous avons entreprises sur les dosages semi-quantitatifs au moyen de réactifs sensibles et sélectifs et dont nous avons donné le principe dans des publications précédentes¹⁾²⁾³⁾.

Cette méthode se prête particulièrement bien à l'analyse des ions SO₄²⁻ dans les eaux naturelles, étant donné la faible quantité de sulfates qu'elles renferment (1 à 1000 mgr./l). Les dilutions que l'on effectue pour déterminer la limite de perceptibilité sont relativement peu importantes ce qui permet d'obtenir des résultats présentant une précision satisfaisante. Les ions étrangers s'y trouvent le plus souvent en très faibles concentrations, aussi ne produisent-ils, dans la plupart des cas, que des perturbations insignifiantes. Signalons enfin qu'une fois la limite de perceptibilité obtenue, l'emploi de la balance n'est plus nécessaire. Il est même possible d'établir la méthode sans pesée aucune, en partant d'une eau minérale de composition connue.

Cette méthode est très rapide. Dans les conditions les moins bonnes, elle peut s'effectuer en 15 minutes, lorsque la limite a été déterminée et la formule établie.

¹⁾ P. E. Wenger, D. Monnier et A. Piguet, *Helv.* **29**, 1698 (1946).

²⁾ P. E. Wenger, D. Monnier et Y. Rusconi, *Anal. Chim. Acta* **1**, 190 (1947).

³⁾ P. E. Wenger, D. Monnier et Y. Rusconi, *Helv.* **30**, 1636 (1947).

Choix du réactif.

Les réactifs doivent être aussi sélectifs que possible, afin de ne pas interférer avec les ions étrangers contenus dans les eaux naturelles. La réaction doit présenter en outre une bonne visibilité et une sensibilité suffisante. La littérature n'offre malheureusement pas un grand choix de réactifs susceptibles d'être utilisés pour l'analyse semi-quantitative de l'ion $\text{SO}_4^{''}$. Les seuls possibles, à notre point de vue, sont :

- 1^o permanganate de potassium-chlorure de baryum (adsorption violette);
- 2^o acide rhodizonique (coloration violette);
- 3^o nitrate mercurique (coloration jaune).

La réaction qui fait appel au permanganate et au chlorure de baryum nécessite pour être suffisamment sensible une centrifugation qui augmente sensiblement la durée de l'analyse. Or, dans le cas particulier, notre but essentiel est d'obtenir les résultats aussi rapidement que possible.

Nous avons porté notre choix sur le nitrate mercurique bien que moins sélectif que le rhodizonate, car ce dernier a le grand inconvénient d'être actuellement très difficile à obtenir.

Préparation du réactif.

On ajoute à 20 cm³ d'eau distillée renfermant 1 cm³ d'acide nitrique concentré ($d = 1,4$), du nitrate mercurique jusqu'à saturation.

Détermination de la limite de perceptibilité.

Solution étalon: on dissout 1,006 gr. de SO_4Na_2 , 10 H₂O dans l'eau distillée de façon à obtenir 100 cm³ de solution. Cette dernière renferme donc 3 gr. d'ions $\text{SO}_4^{''}$ par litre.

La détermination s'effectue selon la méthode indiquée dans les articles précédents (loc. cit.), et dont voici le schéma général: 10 cm³ de la solution étalon ont été portés à 1000 cm³ par addition d'eau distillée (solution A). Dans le premier godet d'une plaque de touche, nous avons introduit une goutte de cette solution et 9 gouttes d'eau distillée, dans le second godet, 2 gouttes de solution et 8 gouttes d'eau distillée... jusqu'au 10^e godet qui renfermait 10 gouttes de solution. Dans chaque godet, nous ajoutons une goutte de nitrate mercurique. La limite de perceptibilité est obtenue dans le godet 2. Comme vu précédemment, ce résultat ne peut être complètement satisfaisant, c'est pourquoi nous avons repris la même détermination jusqu'à ce que la limite soit obtenue dans un godet voisin de 10, ce qui augmente la précision.

Nous avons donc effectué une nouvelle détermination sur une solution 4 fois plus concentrée et obtenu la limite dans le godet 8.

La valeur obtenue nous a permis de calculer la limite de perceptibilité en grammes d'ions $\text{SO}_4^{''}$ pouvant être décelés par le nitrate mercurique, ou en d'autres termes la quantité d'ions $\text{SO}_4^{''}$ en grammes que renferme le godet limite; soit pour notre réactif

$$2,10 \times 10^{-6} \text{ gr.}$$

Remarque: Cette limite ne peut être considérée comme une valeur absolue. Chaque analyste devra la déterminer, elle ne sera valable que pour lui-même et dans les conditions où elle aura été établie.

Etablissement de la formule.

S'il consulte les travaux précédents, le lecteur pourra se rendre compte, qu'une fois la limite obtenue, les résultats peuvent se lire directement sur les tables établies. Dans le cas particulier, nous proposons une formule par laquelle on obtient les résultats en grammes de $\text{SO}_4^{''}$ par litre d'eau minérale.

$$[\text{SO}_4^{''}] = \frac{L \times 1000 \times V}{P \times N \times G}$$

L = nombre de gramme de $\text{SO}_4^{''}$ renfermé dans le godet limite
(dans notre cas, $2,10 \times 10^{-6}$ gr.)

V = volume (en cm^3) auquel on a dilué la prise initiale P

N = numéro du godet dans lequel on obtient la limite

P = prise initiale d'eau minérale (en cm^3)

G = volume de la goutte (dans notre cas $0,035 \text{ cm}^3$)

Exemple de calcul.

Pour effectuer l'analyse de l'eau d'Henniez, nous en avons pris 50 cm^3 et complété ce volume à 100 cm^3 avec de l'eau distillée. La coloration jaune apparaît dans le 8^e godet.

$$[\text{SO}_4^{''}] = \frac{2,1 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 \cdot 100}{50 \cdot 8 \cdot 0,035} = 0,015 \text{ gr./l.}$$

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats d'analyses que nous avons faites de diverses eaux minérales. A ces valeurs, nous avons ajouté celles données par les maisons respectives. On peut se faire ainsi une idée de la précision et de la rapidité que présente la méthode que nous proposons et de l'intérêt qu'elle peut avoir dans le contrôle des eaux naturelles.

Tableau I.

Nom	P	V	N	Trouvé (en $\text{SO}_4^{''}$ gr./l.)	Donné (en $\text{SO}_4^{''}$ gr./l.)
Arkina . .	3	100	4	0,510	0,431
Eptinger .	1	100	8	0,750	0,694
Henniez .	50	100	8	0,015	0,0113
Mühlbräu .	1	200	7—8	1,600	1,641
Sprudel .	1	100	3—4	1,71	1,662
Meltinger .	1	200	9	1,33	1,391
Romana .	25	100	6—7	0,037	0,035
Eau du lac .	1	20	5	0,07	0,063
Hermance	10	100	7	0,085	0,0849

Laboratoires de chimie analytique et de microchimie, Université, Genève.