

molybdoso-molybdique en agitant, à plusieurs reprises (une dizaine de fois environ) pendant une heure exactement, de contact, et entre 18 et 20 degrés, un mélange de 15^{cc.} de réactif S. M. dilué au quart et de 0 gr. 30 de tournures de cuivre, le tout contenu dans un petit flacon d'une vingtaine de grammes, se bouchant à l'émeri.

Au bout du temps prescrit, on décante, dans un autre petit flacon, le liquide devenu jaune brunâtre et qui constitue le réactif cherché.

On l'emploie à la dose de VI gouttes pour 5^{cc.} de solution phosphorique (ou arsénique) et on porte le tout à l'ébullition, pendant une douzaine de secondes, pour obtenir la réaction céruléo-molybdique. Ce réactif doit être renouvelé toutes les semaines.

On bien — et cette pratique a l'avantage de fournir des réactifs d'une conservation très longue — on commence à réduire complètement une certaine quantité (30^{cc.} par exemple) de réactif S. M. dilué au quart, en le laissant en contact avec 0 gr. 50 à 0 gr. 60 de tournures de cuivre.

Au bout de quelques heures, durant lesquelles on aura agité plusieurs fois le liquide et le métal contenus dans un flacon presque plein, le liquide molybdeux, jaune-brunâtre — un des éléments du réactif complet — est prêt. On le conservera, sans le décarter, en le laissant constamment avec le cuivre résiduel.

Pour l'emploi, on en met III gouttes par essai de 5^{cc.} et on ajoute, au mélange, VI à VII gouttes de réactif S. M. étendu au quart (second élément du réactif molybdoso-molybdique).

L'ébullition du mélange est prolongée, comme il est indiqué plus haut, durant une douzaine de secondes pour réaliser la réaction cherchée.

IV. Préparation des étalons colorimétriques.

1° On prépare, à l'avance, 100^{cc.} de solutions aqueuses de phosphate disodique contenant des doses de ce sel correspondant à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 milligrammes de P²O⁵ par litre et obtenues en diluant, convenablement, une solution mère renfermant, par litre, 5 gr. 042 de phosphate disodique pur et non effleuri, ce qui correspond, pour ce même volume d'un litre, à 1 gramme d'anhydride phosphorique P²O⁵.

Toutes ces solutions phosphoriques, aussi bien les liqueurs mères que les dilutions, seront conservées à l'abri des moisissures

— dans leur flacon respectif dûment étiqueté — par addition d'un petit fragment de camphre⁸⁾.

On choisit, ensuite six tubes de verre le plus blancs et le plus semblables possible, d'environ 15 à 16 millimètres de diamètre intérieur, par exemple, et dans lesquels un même volume d'eau s'élèvera à la même hauteur.

On les marque avec une toute petite étiquette portant, respectivement, les chiffres: 2, 4, 6, 8, 10 et 12.

Ils sont destinés à recevoir les liquides colorés étalons. Ces derniers s'obtiennent très rapidement et à froid, quand on emploie le chlorure stanneux comme réducteur du réactif S. M. en mettant, dans les six tubes, 5^{cc} des solutions phosphoriques titrées correspondant au numéro respectif de chacun de ces récipients et ajoutant du réactif S. M. et du chlorure stanneux selon les conditions indiquées au paragraphe III.

Quand on veut utiliser les autres techniques, dans un tube un peu plus important que les précédents (de 18 millimètres de diamètre intérieur avec 18 centimètres de hauteur) et choisi tel pour éviter les projections lors de l'ébullition des liquides qu'il devra contenir, on introduit d'abord 5^{cc} du liquide titré à 2 milligrammes de P^2O^5 , par litre, puis soit VI gouttes de réactif molybdoso-molybdique, soit III gouttes de réactif molybdeux et VI gouttes de réactif S. M. dilué au quart, soit enfin XII gouttes de ce dernier réactif et une petite quantité de tournures de cuivre (de 5 à 20 centigrammes et plus suivant les cas — voir paragraphe III).

On porte à l'ébullition en agitant constamment le liquide, le tube étant tenu avec une pince de bois.

Ce point obtenu et sans cesser de brasser⁹⁾, en quelque sorte, le liquide, en secouant de haut en bas, un peu obliquement et d'une manière constante, le récipient qui le contient, on continue l'ébullition dans l'air chaud surmontant la flamme, durant à peu

⁸⁾ Avec les liquides titrés précédents, dilués au dixième, on réalise des solutions à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 dixièmes de milligramme de P^2O^5 , par litre. Ces dernières servent, surtout pour le titrage de liquides extrêmement peu concentrés en ions PO^4 tels que les eaux potables pour lesquelles l'emploi du chlorure stanneux est à recommander.

⁹⁾ Ce brassage et cette agitation sont essentiels à la constance de l'opération. Toute autre technique, en particulier celle du chauffage des liquides, à l'aide du bain-marie, ne fournit que des résultats beaucoup moins fidèles.

près une douzaine de secondes — en l'absence de cuivre métal — en comptant 1, 2, 3, etc. jusqu'à 12, à la cadence approchée de la seconde sexagésimale. Avec le cuivre en tournures, on prolonge l'ébullition pendant 30 secondes. Cela fait, on verse le liquide, devenu bleu, dans le tube étalon marqué du chiffre 2 et en outre, d'un trait à l'encre correspondant, depuis le fond, à un volume de 5^{c.c.}. Quand ce liquide est devenu froid, on ajoute suffisamment d'eau pour que son niveau supérieur atteigne le trait de jauge de 5^{c.c.}.

On opère de même avec les solutions à 4, 6, 8, 10 et 12 milligrammes de P²O⁵, par litre. Finalement, les six tubes étalons contenant chacun 5^{c.c.} de liquides bleus de teintes croissant, du N^o. 2 au N^o. 12, d'une manière très régulière et qu'on distingue fort aisément les unes des autres soit directement, soit plus facilement encore au bloc de Walpole, sont bouchés et gardés pour les comparaisons ultérieures. Si l'on a soin de les additionner d'un petit fragment de cuivre en tournures, ces étalons se conservent pendant plus d'un mois sans que leur couleur initiale change d'une manière sensible.

V. Applications céruléo-molybdimétriques au cas du Phosphore.

Micro-dosage extemporané de l'ion phosphorique.

1^o Dans les vins et les autres boissons fermentées.

La détermination quantitative de l'ion phosphorique dans les vins, malgré l'intérêt qu'elle peut présenter: identification d'échantillons; repérages de vins d'un cru donné, suivant les années de récolte; falsifications, par addition d'acide phosphorique, pour hausser la somme acide-alcool; addition de phosphate de chaux à la cuve avant ou après vinification, etc., n'est pas de pratique courante.

La raison en est dans la lenteur, la minutie, en un mot la difficulté relative de cette opération par les méthodes ordinaires qui, toutes, nécessitent l'emploi d'un volume assez considérable de liquide et la destruction préalable de sa matière organique. La céruléo-molybdimitrie permet de résoudre cette question en quelques minutes, en opérant directement sur le vin et en n'employant pas plus de 2 à 3 gouttes de ce liquide, par opération.