Zeitschrift: Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Physiologie, hygiène, bactériologie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Physiologie, Hygiene, Bakteriologie

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 1 (1908-1923)

Heft: 3: Variations avec l'âge dans la teneur de quelques organes en phosphore total et en divers corps phosphorés

Artikel: Variations avec l'âge dans la teneur de quelques organes en phosphore total et en divers corps phosphorés

Autor: Maurice, Henri

Kapitel: I: Dosage du phosphore dans les recherches biologiques

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-306687

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

CHAPITRE Ier

Dosage du phosphore dans les recherches biologiques.

---

§ 1

L'incinération par voie sèche, en vue du dosage du phosphore dans les organes et dans les tissus, présente des difficultés bien connues. Ces difficultés sont particulièrement grandes quand il s'agit de brûler des tissus très riches en graisses et lipoïdes (comme le tissu nerveux), ou encore des extraits éthérés. W. GLIKIN[1] dit qu'on obtient des résultats inexacts quand on combure avec le carbonate de soude et le salpêtre, à cause de l'impossibilité de bien mélanger la substance grasse et le mélange oxydant.

Notre attention fut donc attirée par la méthode alcalimétrique d'ALBERT NEUMANN[2], dans laquelle la substance est soumise à l'incinération en milieu acide. Nous fîmes l'essai de cette méthode en nous servant d'une sosolution de phosphate de soude contenant exactement 0,2 gr. de P^2O^5 par 100 cm^3, à laquelle nous ajoutions, selon les indications de NEUMANN, 10 cm^3 du mélange acidulé pour chacun de nos dosages. (Le mélange acidulé est composé de parties égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentrés.)

---

[1]) W. GLIKIN. *Biochem. Zeitschr.*, IV, 235–244; 1907.

[2]) NEUMANN. Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Verasch.) u. vereinf. Bestimmung v. Fe, PO^4H^3, HCl u. anderer Aschenbestandteile unter Benutzung dieser Säuregemischverasch. *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, XXXVII, 115; 1902–03.

Solution titrée de phosphate de soude. — On doit faire une solution contenant 1,0094 % de phosphate de soude ($Na^2 H PO^4 + 12 H^2O$). Mais, comme ce sel est très hygrométrique, on ne peut, par simple pesée, obtenir avec certitude une solution exactement titrée. On procède donc de la manière suivante[3] :

On prend environ 12 gr. de sel et on les dissout dans un litre d'eau distillée. On évapore 50 cm³ de cette solution, on calcine le résidu et on pèse le pyrophosphate de soude obtenu.

On calcule alors, à l'aide de la valeur trouvée, la quantité d'eau qu'il faut ajouter à la solution en sachant que 50 cm³ de solution de phosphate de soude à 1,0094 % doivent fournir 0,1875 gr. de pyrophosphate de soude après évaporation et calcination.

Méthode de NEUMANN. — En voici brièvement la description :

La substance organique est soumise à l'incinération en milieu acide (mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique de densité 1,4), et on ajoute au produit de l'incinération la quantité d'eau distillée nécessaire pour avoir de 150 à 160 cm³ de liquide.

Après addition de 50 cm³ de nitrate d'ammonium à 50 % on chauffe entre 70 et 80° et on verse dans la liqueur 40 cm³ de molybdate d'ammonium à 10 %. — (40 cm³ de molybdate suffisent pour 60 milligrammes de $P^2 O^5$.) On agite énergiquement le précipité, on laisse reposer un quart d'heure et on filtre par décantation. Les filtres doivent être sans cendres, minces, d'un rayon de 5 à 6 centimètres et préalablement refroidis avec de l'eau glacée. Dans la filtration on s'arrange de telle sorte qu'il n'y ait qu'une très faible quantité de précipité entraîné sur le filtre. Le précipité demeuré dans le ballon ainsi

---

[3]) HOPPE-SEYLER's *Handbuch der physiol. und pathol. Chemischen Analyse,* 423; 1903.

que celui qui se trouve sur le filtre sont lavés avec de l'eau glacée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide au papier de tournesol. Le filtre est alors introduit dans le ballon avec la masse principale du précipité. On ajoute environ 150 cm^3 d'eau distillée et on agite énergiquement pour déchirer le filtre et en répartir les fragments dans tout le liquide. Le précipité jaune est alors dissout dans une solution de $NaOH$ n/2 mesurée dans une burette graduée, en agitant continuellement le ballon jusqu'à ce que le liquide soit complètement incolore. On ajoute ensuite un excès de 5 à 6 cm^3 de solution de $NaOH$ n/2 et on chauffe le liquide 15 minutes environ jusqu'à complète élimination de l'ammoniaque. On s'assure que la vapeur d'eau qui s'échappe du ballon ne contient plus d'ammoniaque au moyen d'un papier de tournesol rouge. Après refroidissement complet du liquide, on le rougit fortement au moyen de VI à VIII gouttes de phénolphtaléine et l'excès d'alcali est mesuré au moyen d'acide sulfurique n/2. Il ne reste plus qu'à retrancher du nombre de centimètres cubes de $NaOH$ n/2, le nombre de centimètres cubes de SO^4H^2 n/2. La différence multipliée par 1,268 donne la quantité de P^2O^5 en milligrammes. Voici la réaction de ce titrage :

$$2\,(NH^4)^3PO^4.\ 24\,MoO^3.\ 4\,HNO^3 + 56\,NaOH = 2\,Na^2HPO^4 + 24\,Na^2MoO^4 + 4\,NaNO^3 + 32\,H^2O + 6\,[NH^3].$$

Comme le montre le tableau suivant, les résultats obtenus ne répondirent pas à notre attente ; les chiffres trouvés étaient trop forts.

P^2O^5 introduit en milligrammes	P^2O^5 trouvé en milligrammes	Différence %
25	25,7	+ **2,8**
25	25,6	+ **2,4**
30	30,8	+ **2,7**
30	30,7	+ **2,3**

Au moment où nous terminions ces essais, J. P. GREGERSEN[4] publiait un article sur la méthode de NEUMANN qu'il venait de perfectionner.

Pour lui, les valeurs trop fortes souvent trouvées sont dues à l'action de l'anhydride carbonique de l'air sur la solution titrée de soude n/2. Quel que soit le soin apporté à la préparation de cette dernière, l'anhydride carbonique s'y introduit peu à peu pendant l'agitation, le repos et les autres phases du dosage. — Aussi, en retitrant au moyen de SO^4H^2 n/2, on remarque nécessairement une disparition plus rapide de la coloration rouge que lorsque la liqueur est privée de CO^2.

L'auteur étudie ensuite l'influence exercée sur le dosage par différents volumes d'acide sulfurique, de solutions de nitrate d'ammonium et de molybdate d'ammonium ainsi que par le volume total du liquide, et arrive à formuler diverses recommandations parmi lesquelles nous relevons celle-ci : « Pour le titrage on ajoute un petit excès d'acide « sulfurique n/2 (1 cm^3 à 1,5 cm^3). On élimine CO^2 par « le chauffage, on laisse refroidir et on retitre avec « Na OH n/2. »

L'auteur donne ensuite les résultats qu'il a obtenus et termine en soutenant que la méthode de NEUMANN, avec les perfectionnements qu'il y a apportés, est préférable à toute autre pour le dosage de petites quantités de phosphore pouvant ne pas dépasser un milligramme.

En examinant les documents analytiques sur lesquels est basée cette conclusion, on constate que, si les déterminations sont entièrement satisfaisantes pour des quantités supérieures à 2 milligrammes, elles sont, par contre, très erronées pour des quantités moindres.

Voici les résultats obtenus par GREGERSEN pour les petites quantités. — Les différences en pour cent qui figurent en regard des valeurs trouvées ont été calculées par nous.

---

[4]) J. P. GREGERSEN, Ueber die alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach A. NEUMANN. — *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, L. III, 453; 1907.

Phosphore introduit en milligrammes	Phosphore trouvé en milligrammes	Différence %
2,35	2,38	+ 1,2
2,35	2,38	+ 1,2
2,35	2,36	+ 0,4
1,17	1,20	+ 2,5
1,17	1,23	+ 5,1
1,17	1,23	+ 5,1

Nous ne pouvions donc songer à employer la méthode de NEUMANN pour les faibles prises d'essai dont nous avons parlé dans l'introduction, sans nous exposer à des erreurs de plus de 5 %.

D'ailleurs au moment où GREGERSEN publiait son article nous avions déjà expérimenté la méthode de WOY en la modifiant quelque peu en vue des recherches physiologiques. — Les résultats obtenus étaient excellents, même en présence de moins de 1 milligramme de phosphore et pour des milieux abondamment chargés de divers éléments minéraux. Nous arrêtâmes donc notre choix sur la méthode de WOY adaptée aux recherches physiologiques. En voici la description détaillée.

§ 2

Nous traiterons successivement les points suivants :

A. — Destruction de la matière organique.

B. — Dosage proprement dit à l'état d'anhydride phosphomolybdique d'après WOY.

C. — Influence des sels sur la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium.

A. — Destruction de la matière organique.

Elle s'effectue par l'action combinée des acides sulfurique et nitrique à chaud. Cette technique, avec quelques variantes de détails, a été notamment recommandée par GAUTIER pour le dosage de l'arsenic, et par LA-

PICQUE[5] pour le dosage du fer. — Elle a été généralisée depuis par NEUMANN[6].

Nous avons adopté le mode opératoire employé par LAPICQUE. — En voici la description empruntée presque textuellement à ses mémoires :

La substance dans laquelle on se propose de doser le phosphore est introduite dans un ballon (matras ovoïde) en verre dur, de 125 cm^3 de capacité.

S'il s'agit d'un liquide, de sang par exemple, le ballon est préalablement taré et on pèse par différence le liquide introduit. On ajoute alors de l'acide sulfurique à 66° Baumé en qualité variable selon le poids de l'échantillon et la nature de la matière à incinérer. — Il faut compter de 0,5 à 1 $^1/_2$ cm^3 (1 cm^3 en moyenne) d'acide par gramme de tissus frais. — Il est recommandable de diviser les tissus en petits fragments et de les laisser macérer quelques heures dans l'acide. — Pour les petites prises d'essai, cette dernière précaution est superflue. On place alors le ballon dans une position telle que le col soit incliné sur un support métallique au-dessus d'un bec Bunsen, comme s'il s'agissait de procéder à un dosage de l'azote total d'après la méthode de Kjeldahl. On chauffe doucement de façon à éviter toute projection au dehors.

Certaines substances, les graisses et les lipoïdes par exemple, s'oxydent très difficilement et donnent naissance à une mousse envahissante qui menace à chaque instant de s'échapper par le col. Pendant cette période critique il faut chauffer avec beaucoup de ménagement en prenant le ballon par le col avec une pince en bois ; on l'agite constamment et on l'écarte souvent du feu pour s'assurer de l'état de son contenu.

La matière organique se dissout en fournissant un liquide d'aspect goudronneux. — L'eau étant vaporisée, on

---

[5]) LAPICQUE. Sur le dosage du fer dans les recherches physiologiques *Thèse (Faculté de médecine, Paris)*; 1895.

[6]) NEUMANN, *(loc. cit.)*.

chauffe un peu plus de façon à amener l'acide sulfurique à une température voisine de l'ébullition, ce qu'on reconnaît à ce que l'atmosphère du ballon, d'abord chargée d'épaisses vapeurs blanches, est redevenue limpide. Toute la surface interne du ballon, y compris la partie inférieure du col, est alors mouchetée d'éclaboussures noirâtres. Saisissant le ballon au moyen de la pince en bois, on l'enlève du support et on le laisse un peu refroidir ; puis, le maintenant toujours incliné, on y fait tomber de l'acide azotique pur et concentré au moyen d'un flacon compte-gouttes. — Il y a une vive réaction avec dégagements abondants de vapeurs nitreuses.

Il faut que le contenu du ballon soit assez refroidi pour que le contact de l'acide azotique avec l'acide sulfurique ne donne pas lieu à une explosion qui pourrait entraîner des pertes ; d'autre part il ne faut pas que l'acide sulfurique soit trop refroidi, car alors la réaction ne se produirait pas bien. On ajoute goutte à goutte l'acide azotique tant que la réaction se produit, puis on replace le ballon sur le feu. Généralement la liqueur qui s'était éclaircie par l'action de l'acide azotique jusqu'à la couleur rouge brunit de nouveau. On recommence alors comme la première fois, puis une troisième, une quatrième s'il le faut, jusqu'à ce que finalement la liqueur ne présente plus qu'une teinte jaune verdâtre très claire qui ne se modifie pas par un chauffage prolongé. Par refroidissement, la liqueur doit devenir complètement incolore.

La combustion est alors terminée. A l'acide parfaitement refroidi on ajoute avec précaution et par petites portions, en mélangeant chaque fois, 25 à 30 cm^3 d'eau distillée, et on porte à l'ébullition pendant quelques instants. — Cette opération vise un double but :

1° chasser les dernières traces d'acide nitrique et de vapeurs nitreuses ;

2° dissoudre le précipité qui a pu se former.

B. — Dosage proprement dit du Phosphore à l'état d'anhydride phosphomolybdique d'après Woy. [7]

La méthode que nous allons décrire est celle de WOY que nous avons adaptée, grâce à quelques modifications, aux recherches spéciales que nous voulions faire. Ces modifications, nous nous efforcerons de les indiquer au fur et à mesure de la description.

Le résumé assez détaillé que nous donnons de la méthode de WOY a pour but d'en faciliter l'emploi aux lecteurs et surtout aux physiologistes de langue française, en les dispensant de recourir au travail original très étendu.

Nous étudierons successivement :

1° *Le principe de la méthode;*
2° *La première précipitation;*
3° *La seconde précipitation;*
4° *L'emploi du creuset de Gooch pour recueillir le précipité;*
5° *La calcination du précipité;*
6° *Le calcul des résultats.*

1° *Principe de la méthode.* — Quand des liqueurs contiennent de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique en proportion moléculaire exacte, soit une molécule de P^2O^5 pour 24 molécules de MoO^3, il faut pour la précipitation totale de l'acide phosphorique une quantité déterminée d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium. La liqueur doit renfermer 5 % de ce dernier produit. Il ne favorise pas seulement la réaction, il est absolument nécessaire. Quant à l'acide nitrique, la liqueur doit en contenir abondamment. En effet, d'après HUNDESHAGEN [8], la précipitation de 1 gr. de P^2O^5 exige la présence de 11,6 gr. de NO^3H. Un excès d'acide nitrique allant jusqu'à 37,5 gr. ne produirait aucun trouble, mais un excès

---

[7]) WOY, *Chemiker Zeitung,* XXI, 442–444 et 469–473; 1897.
[8]) HUNDESHAGEN. *Zeitschr. f. analyt. Chem.,* 141, XXVIII; 1889.

plus considérable décompose le précipité de phosphomolybdate d'ammonium et peut donner lieu à sa complète disparition. Cette dernière action de l'acide nitrique est neutralisée par un excès de molybdate : 1 gr. de molybdate d'ammonium paralyse l'influence de 55,7 gr. d'acide nitrique. En revanche, un excès de molybdate d'ammonium exige l'emploi d'un excès d'acide nitrique : Pour 1 gr. de molybdate en excès, il faut 0,53 gr. d'acide nitrique en plus.

La précipitation est d'autant plus rapide et complète, jusqu'à un certain point, qu'elle s'effectue à une température plus élevée.

2° *Première précipitation.* — Voici d'après Woy les réactifs nécessaires :

a) Molybdate d'ammonium :

Solution à 3 %
1 cm³ précipite 0,001 gr. de P^2O^5.

b) Solution de nitrate d'ammonium :

Nitrate d'ammonium	340 gr.
Eau	Q.S. pour 1 litre.

c) Solution d'acide nitrique, contenant 25 % de NO^3H : (poids spécifique 1,153).

d) Liquide de lavage :

Nitrate d'ammonium	200 gr.
NO^3H (D. = 1,40)	160 gr.
Eau	Q.S. pour 1 litre.

La solution sulfurique des cendres représente un volume de liquide variant ordinairement entre 45 et 50 cm³. La liqueur est versée dans un verre de Bohême de la contenance de 400 cm³ environ. Les parois du ballon sont rincées avec 10 cm³ d'eau distillée, puis on neutralise avec une solution d'ammoniaque. On ajoute 30 cm³ de solution de nitrate d'ammonium ainsi que la quantité convenable d'acide nitrique.

Voici d'après TREADWELL[9] la proportion que l'on doit observer entre les diverses solutions par rapport à certaines quantités de P^2O^5.

P^2O^5	Molybdate d'ammonium	Nitrate d'ammonium	NO^3H
0,1 gr.	120 cm³	30 cm³	19 cm³
0,01 »	15 »	20 »	10 »
0,005 »	15 »	20 »	10 »
0,002 »	10 »	15 »	5 »
0,001 »	10 »	15 »	5 »

Remarque. — Nous avons constaté que ces proportions ne peuvent s'appliquer qu'aux solutions de phosphate purs, ainsi qu'il ressortira de notre étude sur l'influence des sels.

Disons de suite que, dans nos dosages physiologiques où nous nous trouvions en présence de quantités de P^2O^5 variant entre 2 milligr. et 15 centigr., nous sommes toujours arrivé à une précipitation totale en employant pour les petites quantités 20 cm³ d'acide nitrique à 1,153 et 30 cm³ de molybdate, et pour les plus grandes, 25 cm³ d'acide nitrique et 40 cm³ de molybdate, avec, dans tous les cas, 30 cm³ de nitrate d'ammonium.

Si on se rapporte au tableau précédent on constate qu'il eut été suffisant d'employer pour les plus petites quantités 5 cm³ d'acide nitrique. De nombreuses expériences nous ont convaincu que cette quantité est absolument insuffisante pour un milieu souillé par le sulfate d'ammonium et les autres sels des cendres. (voir p. 142).

La solution de nitrate d'ammonium ainsi que l'acide nitrique, avant d'être ajoutés dans le verre de Bohême à la solution sulfurique des cendres neutralisée par l'ammoniaque, servent à rincer le ballon. La liqueur est chauffée jusqu'à ébullition.

Dans un second verre de Bohême, on chauffe en même temps et jusqu'à l'ébullition la quantité de molybdate né-

---

[9]) TREADWELL, *Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie*, II, 330; 1907.

cessaire et on verse cette solution de molybdate dans la solution de phosphate, lentement, en filet mince. WOY se sert pour cette opération d'un entonnoir à robinet rodé. Nous nous sommes contenté, pour guider le jet du liquide, d'un agitateur en verre et nous nous sommes bien trouvé de cette simplification.

Le phosphomolybdate d'ammonium s'isole instantanément et totalement.

Le verre de Bohême est agité pendant une demi-minute environ ; on laisse reposer et on filtre au moyen d'un filtre dur N° 575 de Schleicher & Schüll (Dürren), reposant sur un cône de platine.

La filtration se fait à la trompe. — Etant donnée la facilité du précipité jaune à traverser les filtres, même les plus durs, nous avons chaque fois, ainsi que le recommande NEUMANN, lavé le filtre avec de l'eau aussi froide que possible pour resserrer les pores du papier.

Le précipité resté dans le verre est ensuite lavé avec 50 cm^3 de liquide laveur chaud et on filtre de nouveau par décantation après refroidissement.

Remarque. — Dans cette première précipitation nous préférons le filtre de papier durci au creuset de Gooch employé par WOY pour les motifs que voici :

Quand il s'agit de dosages physiologiques où l'on ne connaît souvent que d'une manière très approximative la teneur en phosphore des substances, ou parfois même on ignore totalement l'ordre de grandeur, il peut se faire que la précipitation n'ait pas été complète. Il nous a donc paru nécessaire dans chaque cas de prélever dans deux tubes à essais quelques cm^3 de liqueur de filtrat ; dans l'un nous ajoutions de l'acide nitrique, dans l'autre du molybdate et nous portions à l'ébullition. Ainsi nous nous assurions que la précipitation était totale.

Il peut arriver aussi, surtout quand la quantité d'acide nitrique a été mesurée trop parcimonieusement, que la sédimentation se fasse mal. Le précipité jaune offrira alors un aspect laiteux, il adhérera aux parois du verre et traversera facilement le filtre le plus dur.

En toute hypothèse de précipitation incomplète ou défectueuse, il faut pouvoir recueillir sans perte la totalité du filtrat. Cela ne serait pas toujours facile avec le creuset de Gooch, étant donnée la façon dont il est monté. La bague de caoutchouc, en effet, peut avoir été plus ou moins imprégnée par le filtrat et n'est guère facile à laver.

3° *Deuxième précipitation.* — Nous étudierons :

a) son utilité ;
b) son exécution.

a) Son utilité. — Le précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium possède d'après HUNDESHAGEN la composition suivante :

$$(NH^4)^3 PO^4, 12 Mo O^3, 2 NO^3H, H^2O.$$

Il ne contient jamais plus d'acide molybdique qu'il n'est indiqué dans la formule, mais il est toujours plus ou moins souillé par de petites quantités de métaux présents, même quand on n'a affaire qu'à des phosphates d'alcali. Il est donc nécessaire de le purifier par une seconde précipitation. Si cette précaution est nécessaire dans le cas de solutions de phosphates purs, elle l'est a fortiori quand il s'agit d'un milieu fortement souillé par le sufate d'ammonium et tous les sels des cendres. On serait peut-être tenté de croire qu'une seule précipitation suffit quand on a affaire à de très petites quantités. En opérant sur un et deux milligrammes de P^2O^5 avec une seule précipitation, WOY a obtenu d'assez bons résultats. Mais il s'agissait d'une solution de phosphate de soude exempte de toute impureté et d'ailleurs, l'erreur atteignait déjà 1,5 et 2 $^0/_0$ *en excès*. Nous nous sommes rendu compte qu'en présence de sulfate d'ammonium l'erreur en excès atteint un chiffre beaucoup plus élevé si on s'en tient à une précipitation unique. Le fait est suffisamment mis en lumière par le tableau suivant. — On a opéré dans les deux cas sur 1 cm³ d'une solution titrée de phosphate de soude contenant exactement 2 milligrammes de P^2O^5 soit 0,873 mgr. de phosphore à laquelle on

ajoutait 5 cm³ d'acide sulfurique à 66° Baumé neutralisés par l'ammoniaque.

Phosphore introduit en mg.	Anhydride Phosphomolybdique correspondant en gr.	trouvé en gr.	Différence %
	a) **une seule précipitation**		
0,873	0,0507	0,0631	+ **24,4**
0,873	0,0507	0,0614	+ **21,1**
	b) **double précipitation**		
0,873	0,0507	0,0505	— **0,4**

On voit de quelle nécessité est la seconde précipitation dans les dosages physiologiques.

b) Comment se pratique la seconde précipitation. — Le précipité de phosphomolybdate d'ammonium demeuré au fond du verre de Bohême après la filtration, ainsi que celui qui se trouve sur le filtre, sont dissous dans 10 cm³ d'ammoniaque à 8 %. On ajoute 20 cm³ de solution de nitrate d'ammonium et 30 cm³ d'eau distillée. Ces deux derniers liquides sont versés sur le filtre afin de le laver et ainsi tout le phosphomolybdate d'ammonium dissous se trouve réuni dans le verre. On ajoute alors de 1 à 2 cm³ de solution de molybdate d'ammonium, on chauffe au voisinage de l'ébullition et on précipite au moyen de 18 à 20 cm³ d'acide nitrique chauffés à la même température. (Nous faisons remarquer que cette quantité d'acide nitrique que nous employons n'est pas supérieure à celle que les auteurs indiquent.)

Le précipité se dépose de nouveau très rapidement. Il ne reste plus qu'à le recevoir dans un creuset de Gooch pour le transformer par calcination en anhydride phosphomolybdique.

4° *Emploi du creuset de Gooch.* — Rappelons que pour garnir le creuset de Gooch on se sert d'amiante spécialement préparée pour cet usage (de *Merck* ou de *Kahlbaum*). Après l'avoir finement divisée en l'agitant dans une fiole d'Erlenmeyer on garnit le fond du creuset d'une couche

de quelques millimètres d'épaisseur. — On place alors le disque en porcelaine et on ajoute assez d'amiante pour obtenir une filtration bien régulière. Nous n'insistons pas sur la nécessité de laver soigneusement le creuset de Gooch à l'eau distillée jusqu'à ce que cette dernière n'entraîne plus de particules d'amiante.

Le creuset est alors chauffé jusqu'au voisinage du rouge sombre dans un creuset de nickel dont le fond est garni de carton d'amiante ou d'un disque de porcelaine perforé, puis le creuset de Gooch est mis dans un exsiccateur, refroidi et taré.

On arrive à une plus grande précision en pesant le creuset dans une boîte de verre, car, malgré l'opinion de certains auteurs, l'amiante est jusqu'à un certain point hygrométrique.

Le creuset de Gooch taré est lavé à l'eau distillée. On fait repasser cette eau sur l'amiante jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de particules en suspension. Le produit de la seconde précipitation est alors filtré ; on lave le précipité demeuré au fond du verre avec du liquide laveur une ou deux fois, puis on le reçoit dans le creuset et on enlève les derniers restes de phosphomolybdate adhérant aux parois du récipient au moyen d'une baguette de verre coiffée de caoutchouc. Le balai de caoutchouc qui nous a paru le plus commode pour cette opération est celui qui affecte une forme aplatie, plus ou moins trapézoïde, présentant au milieu et dans presque toute sa longueur une ouverture tubulaire dans laquelle on enfonce l'agitateur. On peut tailler à volonté les deux ailes latérales et obtenir ainsi des surfaces de frottement allongées, très embrassantes avec lesquelles il est facile d'opérer vite et sans projections.

Le précipité est lavé avec du liquide de lavage jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration brune avec le ferrocyanure de potassium.

Pour la filtration à la trompe nous nous servons d'un robinet de verre à trois voies grâce auquel il est aisé de faire rentrer l'air dans le flacon et de rétablir le

vide à volonté. Quand le lavage du précipité est terminé, le creuset de Gooch est desséché avec soin à l'étuve à 100°. Il ne reste plus qu'à le calciner pour transformer le phosphomolybdate d'ammonium en anhydride phosphomolybdique.

5° *Calcination du précipité.* — Le creuset de Gooch, couvert d'un couvercle de creuset de porcelaine, est placé dans le creuset de nickel qui a déjà servi pour la confection du filtre d'amiante. On chauffe doucement d'abord afin d'éviter les projections, puis plus fort jusqu'au voisinage du rouge sombre. Le précipité jaune prend une coloration orangée qui, peu à peu, vire au bleu foncé. Quand tout le contenu du creuset présente cette teinte, l'opération est terminée ; on laisse refroidir le creuset de Gooch dans un exsiccateur et on pèse.

6° *Calcul des résultats.* — D'après MEINEKE[10] la formule de l'anhydride phosphomolybdique est la suivante :

$$24\,MoO^3, P^2O^5.$$

Ce corps renferme 3,946 % de P^2O^5, soit 1,723 % de phosphore.

C. — Influence des principaux sels constitutifs des cendres.

Puisque nos incinérations devaient s'effectuer par l'action combinée des acides sulfurique et nitrique et que la solution acide des cendres serait neutralisée par l'ammoniaque, il était naturel que nous nous préoccupions avant tout de l'influence du sulfate d'ammonium sur nos dosages.

Ce sel devait exister en quantité relativement considérable. — Dans chaque cas nous devions nous trouver en présence d'une valeur de 10 à 15 gr. WOY affirme qu'une telle quantité ne produit aucun effet nuisible. — Cela est vrai à condition de forcer la dose d'acide nitrique, comme d'ailleurs il l'a fait lui-même. Toutefois, comme il résulte du tableau ci-dessous, une valeur ne dépassant

---

[10]) MEINEKE. *Chemiker Zeitung*, XX, 108; 1896.

pas $^1/_{20}$ molécule ne produit aucun effet nuisible et ne nécessiterait pas une augmentation de la dose d'acide nitrique. Il n'en est pas de même pour une quantité supérieure. La précipitation est sensiblement retardée, le liquide prend un aspect laiteux et la différence *en moins* est notable si on ne force pas la dose d'acide nitrique.

Pour les dosages qui suivent nous avons employé 2 cm³ de notre solution titrée de phosphate de soude, soit **4,366 milligr.** de phosphore. On précipitait dans tous les cas au moyen de 20 cm³ de solution de molybdate, mais la quantité d'acide nitrique différait d'un essai à l'autre pour la première précipitation, le volume de solution de nitrate d'ammonium étant invariablement de 30 cm³ ; pour la seconde précipitation, on employait 18 cm³ d'acide nitrique et 1 cm³ de molybdate.

Poids de sel introduit			Poids d'Anhydride phosphomolybdique trouvé	Différence p 100	Acide Nitrique
			gr.		
$(NH^4)^2SO^4$	6,6	($^1/_{20}$ mol.)	0,2532	— **0,1**	10 c.c.
»	13,2	($^1/_{10}$ mol.)	0,2484	— **2,1**	10 »
»	13,2	($^1/_{10}$ mol.)	0,2528	— **0,2**	20 »
K^2SO^4	8,7	($^1/_{20}$ mol.)	0,2492	— **1,7**	10 »
Na^2SO^4	7,1	($^1/_{20}$ mol.)	0,2532	— **0,1**	10 »
$MgSO^4$	6,0	($^1/_{20}$ mol.)	0,2520	— **0,6**	10 »
NaCl	5,8	($^1/_{10}$ mol.)	0,2516	— **0,7**	10 »
$CaCl^2$	11,1	($^1/_{10}$ mol.)	0,2506	— **1,1**	10 »
$Fe^2(SO^4)^3$	0,04	($^1/_{10000}$ mol.)	0,2543	+ **0,4**	10 »
«	0,4	($^1/_{1000}$ mol.)	0,2420	— **4,5**	10 »
«	0,4	($^1/_{1000}$ mol.)	0,2515	— **0,8**	18 »

On voit d'après ce tableau que le sulfate de potassium ralentit, lui aussi, la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium. Il en est de même du sulfate de fer.

Quant au sulfate de sodium, au sulfate de magnésium et au chlorure de sodium, ils ne semblent exercer aucune influence notable.

Nous nous sommes, enfin, placé dans les conditions les plus défavorables de nos futurs dosages, c'est-à-dire en présence de 5 cm³ d'acide sulfurique neutralisés par

l'ammoniaque et nous avons obtenu d'excellents résultats pour des quantités de phosphore variant entre 21,830 mgr. et 0,873 mgr.

Dans tous les cas on a employé, pour la première précipitation, 18 cm³ de notre solution d'acide nitrique et un volume varié, indiqué dans chaque cas, de solution de molybdate d'ammonium ; pour la deuxième précipitation également 18 cm³ d'acide nitrique et 1 cm³ de molybdate.

Phosphore introduit en milligram.	Anhyd. Phosphomolybd.		Différence %	Molybdate d'ammoniaque cm³ de la solution
	correspondant en grammes	trouvé en grammes		
21,830	1,2670	1,2705	+ **0,29**	70
8,732	0,5068	0,5067	— **0,02**	30
4,366	0,2534	0,2539	+ **0,19**	20
1,747	0,1014	0,1016	+ **0,19**	20
0,873	0,0507	0,0505	— **0,4**	20

On voit que, dans aucune détermination, l'erreur n'atteint un demi centième ; elle reste généralement fort en dessous.

Ces déterminations montrent que les éléments minéraux physiologiques ne nuisent pas notablement à l'exactitude du dosage, à condition :

1° de forcer la dose normale d'acide nitrique ;
2° d'opérer toujours par double précipitation.

Ce sont là deux points essentiels que Woy n'avait pas mis suffisamment en relief et sur lesquels nous avons tenu à attirer tout spécialement l'attention.