

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 42 (1916)

Artikel: Sur l'emploi du bleu de méthylène comme réactif dans l'analyse chimique et application du procédé à la recherche et au dosage des perchlorates dans le salpêtre du chili
Autor: Monnier, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-743287>

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: 09.02.2026

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

SUR L'EMPLOI
DU
BLEU DE MÉTHYLÈNE
COMME RÉACTIF DANS L'ANALYSE CHIMIQUE
ET APPLICATION DU PROCÉDÉ A LA RECHERCHE ET AU DOSAGE
DES PERCHLORATES DANS LE SALPÊTRE DU CHILI

PAR

A. MONNIER

Si on ajoute, à la dissolution aqueuse d'un persulfate alcalin, quelques gouttes d'une solution de bleu de méthylène, le liquide prend une coloration rose, due à la formation d'un précipité qui se dépose lentement. Par réflexion, ce précipité prend une fluorescence verte ; examiné au microscope, on constate qu'il est formé par des aiguilles transparentes, violettes, à reflets vert-bronze. Ce corps est une combinaison peu soluble de la matière colorante avec l'acide persulfurique ; calciné sur une lame de platine, il laisse un léger résidu donnant les réactions des sulfates.

Les perchlorates donnent une réaction analogue, mais le précipité présente une teinte violette, moins rose que le précipité de persulfate ; chauffé sur la lame de platine, il se décompose brusquement, avec déflagration, ce qui permet encore de le différencier du précipité obtenu avec les persulfates.

Il convient d'opérer à froid, car les précipités sont solubles dans l'eau bouillante ; de plus, en maintenant l'ébullition, les perchlorates se décomposent avec dégagement de l'oxygène et la liqueur se décolore.

Si la solution à examiner ne renferme que des traces de perchlorates et de persulfates, la réaction ne se produit que lentement; après un repos de quelques heures, il se forme sur les parois du tube à essais de longues aiguilles violettes à reflets verts.

Cette réaction très sensible pourra être utilisée avantageusement pour la recherche de ces acides, à condition qu'ils ne se trouvent pas en présence de composés susceptibles de précipiter la matière colorante. Nous avons constaté, en effet, que d'autres sels formaient également, avec le bleu de méthylène, des combinaisons insolubles ou peu solubles. Parmi ceux-ci, il faut mentionner en premier lieu les *iodures*, qui produisent, dans les solutions pas trop diluées, un précipité d'iodhydrate.

Par contre, les fluorures, chlorures, hypochlorites, chlorates, bromures, bromates, iodates et periodates ne réagissent pas sur le colorant. Il en est de même des acides du soufre, des nitrites, nitrates, phosphates, borates, perborates, carbonates, percarbonates, etc.

Le bleu de méthylène ne donne pas de précipité dans les solutions aqueuses diluées de *chromates neutres*; mais, en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique dilué, il se produit immédiatement un précipité rose, à reflets bronzés. L'addition d'acide transforme le chromate neutre en *bichromate*, qui forme avec la matière colorante une combinaison insoluble. La même réaction a lieu avec des solutions aqueuses, même très diluées, de *bichromates alcalins*. Un phénomène analogue se produit avec les vanadates: les solutions diluées d'*orthovanadates* ne réagissent pas, tandis que si on transforme les orthovanadates en *métavanadates*, en acidulant le liquide, il se produit un précipité bleu foncé volumineux.

Les *molybdates* et *tungstates* alcalins donnent également des précipités bleu foncé.

En résumé, les sels des acides suivants en solutions diluées donnent un précipité par addition d'une dissolution de bleu de méthylène :

Acide iodhydrique, précipité bleu foncé à reflets vert bronzé.

» perchlorique, » violet » »

Acide persulfurique, précipité violet rose à reflets vert bronzé.

» bichromique,	»	»	»	»
» permanganique,	»	»	»	»
» ferricyanhydrique,	»	violet	»	»
» métavanadique,	»	bleu foncé sans reflets.		
» molybdique,	»	»	»	
» tungstique,	»	»	»	

La solution de bleu de méthylène pourra, dans certains cas particuliers, servir à la recherche et à la caractérisation de certains de ces acides. On pourra, par exemple, employer ce réactif pour les recherches suivantes :

ferricyanures dans les ferrocyanures ;

iodures dans les iodates ou periodates ;

persulfates en présence des autres acides du soufre ;

perchlorates dans les chlorates ou autres acides du chlore, etc.

Cette réaction pourra surtout rendre de grands services pour caractériser la présence de perchlorates dans les nitrates et particulièrement dans le salpêtre du Chili. Si l'on veut rechercher les perchlorates dans un mélange renfermant des iodures, on traitera la solution par de l'oxyde d'argent humide qui précipite l'iode comme iodure d'argent, et on effectuera la réaction sur le liquide filtré.

La recherche de ces acides devra se faire de préférence sur leurs sels alcalins, ou alcalino-terreux, condition qui est facile à réaliser dans l'analyse, et qui présente de l'importance, certains sels et métaux lourds réagissant avec le bleu de méthylène :

Le *chlorure mercurique* donne un volumineux précipité violet.

Les *chlorures aurique, platinique et iridique* donnent des précipités bleu foncé, dûs vraisemblablement à la formation de chloroaurates, chloroplatinates et chloroiridates de la matière colorante.

Recherche et dosage colorimétrique des perchlorates dans le salpêtre du Chili

Le salpêtre du Chili ordinaire forme des cristaux confus, d'un blanc sale, un peu terreux, contenant environ 95 % de nitrate

de soude et une assez forte proportion de chlorure de sodium. Il contient en outre de petites quantités de chlorure et de sulfate de magnésie, de sulfate de chaux et d'iodate de sodium; enfin, on y constate toujours la présence de perchlorate de potasse.

Sjollema⁽¹⁾, dans une étude relative à l'action nocive qu'exerce parfois le nitrate de soude sur les cultures de céréales, attribue cette action défavorable à la présence des perchlorates. En effectuant l'analyse de plusieurs échantillons de salpêtre du Chili, il constata que ceux-ci renfermaient de 0,14 à 6,79 % de perchlorate de potasse, et que ce sel était très inégalement réparti dans la masse des nitrates.

Wagner indiqua plus tard qu'une teneur en perchlorate de potasse de 0,8 % dans le salpêtre peut exercer une action défavorable sur la végétation du seigle.

D'autre part, la présence d'une proportion un peu élevée de perchlorate dans les nitrates peut offrir des dangers dans la fabrication des poudres de mines, lors du malaxage du nitrate avec le charbon et surtout le soufre; les mélanges de perchlorates et de soufre sont très sensibles à la friction et au choc.

Nous avons eu l'occasion de constater dans une poudrerie les dégâts causés par la déflagration d'un mélange de nitrate de soude brut et de soufre, survenue pendant le malaxage sous les meules. Le nitrate qui a causé cet accident contenait une assez forte proportion de perchlorate de potasse.

La recherche et le dosage des perchlorates dans le salpêtre du Chili offrent donc une réelle importance, au point de vue agricole et industriel, et plusieurs méthodes ont été proposées pour le dosage de ce sel; mais on ne connaît pas, jusqu'à présent, de réaction qualitative sensible et caractéristique, si ce n'est la méthode de recherche microchimique de Frésenius et Beyerlein⁽²⁾, qui est d'une exécution délicate; elle consiste à ajouter à la dissolution du sel à examiner un peu de chlorure de rubidium et de permanganate de potasse. En portant une goutte de la liqueur sur un porte-objet, on peut observer au micros-

¹⁾ *Ann. agronomiques*, t. XXIII, p. 328.

²⁾ *Zeits. Anal. Chemie*, t. XXXVII, p. 501, et *Bull. Soc. chimique*, t. XXII, p. 43.

cope la formation de cristaux de perchlorate de rubidium, qui sont colorés en rouge. D'après les auteurs, ce procédé permettrait de décèler 0,2 % de perchlorate.

Pour le dosage de l'acide perchlorique, Blattner et Brasseur⁽¹⁾ opèrent de la manière suivante : sur une première prise d'essai, on dose le chlore des chlorures par une solution titrée de nitrate d'argent. D'autre part, on mélange le sel à analyser avec 10 à 15 fois son poids d'oxyde de calcium pur ; le mélange, introduit dans un creuset de platine, est calciné pendant 15 minutes ; la masse refroidie est traitée par l'acide nitrique dilué et on dose le chlore total par la solution argentique. De la différence entre les deux résultats, on déduit la teneur en perchlorate.

Gilbert⁽²⁾ opère un peu différemment :

1° On dissout 25 grammes de salpêtre dans 250 cc. d'eau, on prélève 50 cc. et dose le chlore au moyen de la solution décimale de nitrate d'argent.

2° 25 grammes de salpêtre sont mélangés avec 2 gr. 5 de peroxyde de manganèse et le mélange est chauffé pendant 1 heure à 540°. La masse calcinée est dissoute dans 250 cc. d'eau ; sur 50 cc., on dose le chlore par la solution argentique. La différence du nombre de cc. de solution décime d'argent multipliée par 0,2772 donne la teneur centésimale en perchlorate de potasse.

D'autres méthodes ont été proposées, mais elles n'offrent aucun avantage sur celle de Gilbert, qui donne de très bons résultats.

La nouvelle méthode que nous allons décrire présente de sérieux avantages sur les procédés existants, car elle est d'une grande sensibilité et d'une exécution facile et rapide, ne demandant qu'une manipulation très simple, puisqu'elle permet de caractériser et doser les perchlorates par un seul et même essai.

Les réactifs nécessaires sont :

1° une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,3 %.

2° une solution titrée de perchlorate de potasse à 0,1 %.

¹⁾ *Bull. Soc. chimique*, 1898, t. XIX, p. 538.

²⁾ Post et Neumann, *Traité d'analyse*.

On pèse exactement 5 grammes du salpêtre à examiner, que l'on dissout dans l'eau ; puis on filtre dans un flacon jaugé de 100 centimètres cubes. On prélève alors dans un tube à essais 20 cc. de cette liqueur, correspondant à 1 gramme de substance, à laquelle on ajoute 1 cc. de la solution de bleu de méthylène. Si la quantité de perchlorate est élevée, il se produit de suite un précipité violet à fluorescence verte ; s'il n'y en a que des traces, il ne se produit pas de réaction immédiate, mais après un repos de quelques heures on constate sur les parois et au fond du tube, la formation de longues aiguilles cristallines à reflets vert bronzé. Après ce repos, la teinte s'est affaiblie et le liquide devient d'un bleu d'autant plus pâle que la proportion de perchlorate est plus élevée. C'est sur cette propriété que nous avons établi notre méthode de dosage colorimétrique.

On choisit une série de 5 tubes à essais de même diamètre dans lesquels on introduit respectivement de 1 à 5 centimètres cubes de la solution titrée de perchlorate de potasse. On ajoute de l'eau distillée dans chaque tube, de manière à amener le volume à 20 cc. exactement. Il est préférable de compléter le volume avec une solution de nitrate de soude chimiquement pur, pour se trouver dans les mêmes conditions que le liquide à examiner.

On verse alors dans chaque tube, au moyen d'une pipette bien calibrée, un centimètre cube de la solution de la matière colorante ; on agite et on laisse reposer du soir au lendemain, dans un endroit frais. On compare ensuite l'essai avec l'échelle colorimétrique ; si, par exemple, il vient se placer entre le deuxième et le troisième tube, la teneur de nitrate en perchlorate est de 0,2 à 0,3 %.

On prépare alors une nouvelle échelle avec une série de tubes dont la teneur en perchlorate variera entre 2 et 3 milligrammes ; la différence de teinte entre les tubes est suffisamment nette pour donner une grande approximation.

Si la teneur en perchlorate est inférieure à 0,2 %, on effectuera l'essai sur 20 cc. d'une solution à 10 % du salpêtre à analyser.

Si le nitrate à examiner renferme plus de 0,5 % de perchlorate, on fera l'essai sur 0 gr. 5 de substance ; s'il en renferme

plus de 1 %, on opérera sur 0 gr. 25, ramené au volume de 20 cc.

On a mentionné dans certains nitrates bruts, la présence d'iodures; nous ne l'avons pas constatée sur les nombreux échantillons que nous avons soumis à l'analyse. Cependant, si l'on avait à doser les perchlorates dans un sel renfermant des iodures, il faudrait éliminer l'iode par l'oxyde d'argent, avant d'effectuer l'essai.

Les autres impuretés qui peuvent se rencontrer dans le salpêtre du Chili, notamment les iodates et les periodates, sont sans action sur la solution de bleu de méthylène.
