

<b>Zeitschrift:</b>	Archives des sciences physiques et naturelles
<b>Herausgeber:</b>	Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
<b>Band:</b>	4 (1922)
<b>Artikel:</b>	Conditions pour le dosage des nitrates par la méthode Dewarda et méthode acidimétrique nouvelle par la séparation des nitrates et des nitrites
<b>Autor:</b>	Wenger, P. / Thomis, G.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-742029">https://doi.org/10.5169/seals-742029</a>

### 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:** 21.02.2026

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

### Séance du 6 juillet 1922.

P. WENGER et G. THOMIS. — *Conditions pour le dosage des nitrates par la méthode Dewarda et méthode acidimétrique nouvelle pour la séparation des nitrates et des nitrites.*

Au cours d'une étude critique des méthodes de dosage des nitrates, nous avons précisé les conditions optima de la méthode DEWARDA. Le principe de la méthode consiste à réduire le groupe  $\text{NO}_3$  en  $\text{NH}_3$  en solution alcaline au moyen de l'alliage Dewarda (cuivre 50; aluminium 45; zinc 5) puis à distiller ensuite et recueillir l'ammoniac dans une solution titrée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Or la quantité de l'alcali, de l'alliage, du nitrate, la durée de l'opération, la température, influent sur les résultats et notre étude nous permet de préciser ces divers points. Voici dans quelles conditions il faut opérer:

Introduire 0,5 gr de nitrate en solution dans le ballon à distiller, puis  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution de soude caustique à 35 %,  $5 \text{ cm}^3$  d'alcool, mélanger, ensuite glisser 2,5 gr d'alliage Dewarda et relier l'appareil avec le réfrigérant à boules qui le met en relation avec la togie qui doit recevoir l'ammoniac dans  $30 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique  $\frac{\text{N}}{5}$ .

Laisser 10 minutes au repos; l'hydrogène se dégage et la température monte jusqu'à  $60^\circ$ . Ensuite chauffer de façon qu'en une demi-heure la température monte jusqu'à  $95^\circ$ . La distillation commence; on chauffe plus fortement et au bout d'un quart d'heure la réaction est terminée.

Après avoir rincé le réfrigérant, on titre dans la togie l'acide sulfurique en excès par une solution de soude caustique correspondante, ce qui par le calcul habituel donne la quantité d'ammoniac dégagé, d'où le % du nitrate.

Si l'on observe les conditions relatives des différents réactifs indiquées ci-dessus, l'opération dure une heure environ et les résultats sont théoriques.

La méthode Dewarda est applicable également aux nitrites et aux mélanges nitrates + nitrites.

N calculé	N trouvé	% du chiffre théorique
0,236	0,2363	100,12 %
0,478	0,47804	100,00 %
0,500	0,500	100,0 %
0,500	0,5001	100,02 %

Cette dernière constatation nous a donné l'idée de rechercher une méthode acidimétrique simple permettant de doser les nitrites, en présence des nitrates, une fois que le mélange des deux aurait été déterminé par la méthode de Dewarda.

Nos recherches nous ont amené à la méthode suivante:

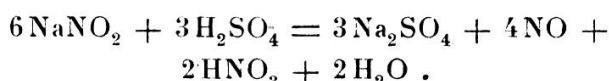
Décomposer, dans la solution contenant les deux sels, le nitrite au moyen d'acide sulfurique, déterminer ensuite la teneur en nitrite par la quantité d'acide employée, suivant le rapport:

$$\frac{\text{NaNO}_2}{\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{X}{n \cdot t}$$

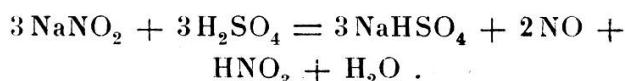
n = nombre de cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

t = titre de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ce rapport, vérifié par de nombreuses expériences nous amène à la représentation de la réaction au moyen de l'équation suivante:



On admet généralement comme équation de décomposition:



Mais en solution diluée, le radical bisulfate (HSO<sub>4</sub>) n'est pas stable et passe à l'état de sulfate (SO<sub>4</sub>)<sup>1</sup>, d'où une quantité double de nitrite par rapport à la quantité d'acide sulfurique.

Si l'on emploie un acide d'une concentration plus grande que la solution N/2, le rapport  $\frac{\text{NaNO}_2}{\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4}$  n'est plus exact, par suite probablement de l'existence simultanée de sulfate et de bisul-

<sup>1</sup> MOISSAN, Encyclopédie.

fate en solution, ce qui fait varier la quantité d'acide nécessaire pour une quantité donnée de nitrite. *D'où l'obligation d'opérer toujours avec une solution très diluée d'acide sulfurique.*

Pour indiquer la fin de la réaction, il fallait trouver un indicateur sensible au nitrite, mais ne réagissant pas avec le nitrate. Nous avons pris le réactif de GRIESS qui se prépare en dissolvant à chaud: 0,5 gr d'acide parasulfanilique ( $C_6H_4NH_2SO_3H$ ) avec 0,5 gr d' $\alpha$ -naphthylamine ( $C_{10}H_7NH_2$ ) dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré; une fois la dissolution achevée, on complète à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée. Ce réactif se colore en brun plus ou moins foncé en présence de nitrite.

Peu avant l'analyse, on humecte avec ce réactif un papier à filtrer que l'on sèche ensuite en évitant que la température ne dépasse 30°.

Pour effectuer l'analyse, on introduit dans un verre profond 100 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant de 0,02 à 0,3 gr de nitrite si l'on emploie pour titrer un acide N/10, ou de 0,03 à 0,6 gr de nitrite, si l'on opère avec un acide N/5.

On chauffe à l'ébullition et l'on fait passer un courant d'anhydride carbonique à travers la liqueur pour faciliter l'expulsion du bioxyde d'azote qui se produit à chaque adjonction d'acide sulfurique. Ce dernier est ajouté centimètre<sup>3</sup> par centimètre<sup>3</sup> et l'on prélève chaque fois, une goutte de la solution, au moyen d'une baguette sur le papier imbibé de l'indicateur jusqu'à ce que la coloration de ce dernier reste rose pâle. A ce moment l'opération est terminée et l'on peut calculer d'après la quantité d'acide employée le % en nitrite de la solution.

*Remarques :*

- 1) L'acide employé doit être très dilué:  $\frac{N}{5}$  ou  $\frac{N}{10}$ .
- 2) La fin de la réaction est délicate et il faut une certaine expérience pour l'apprécier exactement, c'est pourquoi on trouve quelquefois des résultats trop faibles.
- 3) L'avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle ne nécessite l'emploi que d'une solution de  $H_2SO_4$  qui peut servir également au dosage du mélange nitrate + nitrite par la méthode Dewarda.

NaNO <sub>2</sub> calculé	NaNO <sub>2</sub> trouvé	% du chiffre théorique
0,4526	0,4521	99,89 %
0,4375	0,4372	99,93 %
0,1230	0,1229	99,94 %
0,0246	0,02458	99,9 %

(*Travail du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.*)

P. WENGER et H. STEHLI. — *Sur une nouvelle méthode de dosage du mercure à l'état de calomel.*

Lorsqu'on se trouve en présence d'une solution contenant le mercure à l'état de ion mercurique, on utilise généralement l'acide phosphoreux pour précipiter le mercure à l'état de chlorure mercureux (calomel) pour le doser ensuite comme tel. Or suivant les conditions dans lesquelles on se trouve, la réduction va plus loin et l'on obtient finalement un mélange de calomel et de mercure métallique, ce qui a pour effet de fausser les résultats de l'analyse.

Les réactions d'induction, étudiées dans les phénomènes d'oxydation, de réduction, de précipitation, etc., nous ont donné l'idée d'employer comme réducteur l'acide oxalique en présence d'un inducteur, qui, dans le cas particulier est le permanganate de potassium.

Ces réactions d'induction, appelées par OSTWALD « gekoppelte Vorgänge » et déjà étudiées par un certain nombre d'auteurs, parmi lesquels nous pouvons citer KESSLER et CHILOFF se caractérisent par les indices suivants:

Deux réactions prenant part au même phénomène, dont l'une se fait avec une vitesse très faible et l'autre avec une vitesse très grande lorsqu'elles sont prises séparément, se font ensemble très rapidement.

Les constituants de la réaction rapide agissent donc comme accélérateurs vis-à-vis des constituants de la réaction lente.

Exemple: en solution diluée, l'acide tartrique semble ne pas être oxydé par l'acide chromique; par contre l'anhydride arsé-