

ANNALES ET REVUE  
DE  
CHIMIE ANALYTIQUE



# ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie

ET

## REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois

DIRECTEUR :

**C. CRINON**

*Directeur du Répertoire de pharmacie*

COLLABORATEURS.

BERTIAUX.  
N. BOTTER.  
CAMPREDON.  
H. CORMIMBOEUF.  
DEJONGHE.  
ED. DELLE.  
A. DOMERGUE.  
CH. FRANCHE.

GESCHWIND.  
ED. GOUTAL.  
HUTIN.  
KOHN-ABREST.  
P. HUCHET.  
G. A. LE ROY.  
MAGNIER de la SOURCE  
MALVEZIN.

MANGET.  
MENOZZI.  
MESTRE.  
DE MOLINARI.  
MONTPELLIER.  
PELLET.  
PEYTOUREAU.  
PORTES.

POZZI-ESCOI.  
DE ROCHEFONTAINE.  
SELLIER.  
SIDERSKY.  
TRILLAT.  
P. TRUCHOT.  
VICARIO.  
WOLFF.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

**X. ROCQUES**

*Chimiste-expert des Tribunaux de la Seine,  
Ancien chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.*

VINGT-DEUXIÈME ANNÉE . DOME VINGT-DEUXIÈME

PARIS

20, BOULEVARD RICHARD-LENOIR, 20

1917

## ERRATA

---

Page 44, 21<sup>e</sup> ligne, au lieu de : « *ou 10 cc. de solution d'acide sulfurique par litre* » lire : « *ou 10 cc. de solution renfermant 100 gr. d'acide sulfurique par litre* ».

Dans le numéro de septembre 1917, dans la formule placée au milieu de la ligne dans la page 186, au lieu de :  $x = T \times \frac{V}{\sqrt{3}}$ , lire :

$$x = T \times \frac{V}{\sqrt{1}}.$$

### TRAVAUX ORIGINAUX

---

#### **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,**

par M. A. MONNIER.

Si l'on ajoute à une solution 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-bronzé. 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 d'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, peut être utilisée avantageusement pour la recherche de ces sels, 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 forment également, avec le bleu de méthylène, des combinaisons insolubles ou peu solubles. Parmi ceux-ci, il convient de men-

JANVIER 1917.

tionner en premier lieu les *iodures*, qui produisent un précipité d'iodhydrate dans les solutions qui ne sont pas trop diluées,

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'HCl ou de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  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, par acidulation du liquide, on transforme les orthovanadates en *métavanadates*, 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 solution de bleu de méthylène :

Acide iodhydrique,	précipité bleu foncé à reflets vert bronzé.
» perchlorique,	» violet » »
» persulfurique,	» violet rose à reflets vert bronzé ».
» bichromique,	» » » »
» permanganique,	» » » »
» ferricyanhydrique,	» violet » »
» métavanadique,	» bleu foncé sans reflets.
» molybdique,	» » » »
» tungstique,	» » » »

La solution de bleu de méthylène peut, dans certains cas particuliers, servir à la recherche et à la caractérisation de certains de ces acides. On peut, par exemple, l'employer 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 peut 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 traite la solution par l'oxyde d'argent humide, qui précipite l'iode à l'état d'iodure d'argent, et l'on effectue la réaction sur le liquide filtré.

La recherche de ces acides doit se faire de préférence sur leurs sels alcalins ou alcalino-terreux, condition qu'il est facile de réaliser dans l'analyse et qui présente de l'importance, certains sels et métaux lourds réagissant avec le bleu de méthylène : le *chlorure mercurique*, par exemple, qui donne un volumineux précipité violet ; les *chlorures aurique, platinique et iridique*, qui donnent des précipités bleu foncé, dûs vraisemblablement à la formation de chloraurates, 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 p. 100 de nitrate de soude et une assez forte proportion de chlorure de sodium. Il contient en outre de petites quantités de chlorure de magnésium, de sulfate de magnésie, de sulfate de chaux et d'iodate de sodium ; enfin, on y constate toujours la présence du 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 a constaté que ceux-ci renfermaient de 0,14 à 6,79 p. 100 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 p. 100 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 avec le soufre, les mélanges de perchlorates et de soufre étant 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.

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

Le nitrate qui avait 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 Beyerslein (1), qui est d'une exécution délicate ; elle consiste à ajouter à la solution 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 microscope la formation de cristaux de perchlorate de rubidium colorés en rouge. D'après les auteurs, ce procédé permettrait de déceler 0,2 p. 100 de perchlorate.

Pour le dosage de l'acide perchlorique, Blattner et Brasseur (2) opèrent de la manière suivante : sur une première prise d'essai, on dose le chlore des chlorures à l'aide d'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  $AzO^3H$  dilué, et l'on dose le chlore total par la solution argentique. De la différence entre les deux résultats, on déduit la teneur en perchlorate.

Gilbert (3) opère un peu différemment :

1° On dissout 25 gr. de salpêtre dans 250 cc. d'eau ; on prélève 50 cc. de la solution, et l'on dose le chlore au moyen de la solution N/10 de nitrate d'argent.

2° 25 gr. de salpêtre sont mélangés avec 2 gr. 5 de peroxyde de manganèse, et le mélange est chauffé pendant 1 heure à  $540^{\circ}$  ; la masse calcinée est dissoute dans 250 cc. d'eau ; sur 50 cc. de solution, on dose le chlore à l'aide de la solution argentique. La différence du nombre de cc. de solution N/10 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 existant, car elle est d'une

(1) *Zeits. f. analyt. Chemie*, t. XXXVII, p. 501, et *Bull. Soc. chimique*, t. XXII, p. 43.

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

(3) Post et NEUMANN, *Traité d'analyse*.

grande sensibilité et d'une exécution facile et rapide ; elle ne demande qu'une manipulation très simple et 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 p. 100 ;

2° Une solution titrée de perchlorate de potasse à 0,4 p. 100.

On pèse exactement 5 gr. du salpêtre à examiner, qu'on dissout dans l'eau ; on filtre dans un flacon jaugé de 100 cc. ; on prélève alors dans un tube à essais 20 cc. de cette liqueur, correspondant à 1 gr. 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 immédiatement 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 est devenu d'un bleu d'autant plus pâle que la proportion de perchlorate est plus élevée. C'est sur cette propriété que nous avons établi une 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 cc. 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, afin d'avoir un mélange dont la composition se rapproche de celle du liquide à examiner.

On verse alors dans chaque tube, au moyen d'une pipette bien calibrée, 1 cc. de la solution de bleu de méthylène ; 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 du nitrate en perchlorate est de 0,2 à 0,3 p. 100.

On prépare alors une nouvelle échelle avec une série de tubes dont la teneur en perchlorate varie entre 2 et 3 milligr. ; 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 p. 100, on effectue l'essai sur 20 cc. d'une solution à 10 p. 100 du salpêtre à analyser.

Si le nitrate à examiner renferme plus de 0,5 p. 100 de perchlorate, on fait l'essai sur 0 gr. 50 de substance ; s'il en renferme

plus de 1 p. 100, on opère sur 0 gr. 25, ramené au volume de 20 cc.

On a mentionné la présence d'iodure dans certains nitrates bruts ; 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.

---

### **Intoxication arsenicale industrielle. Recherche de l'arsenic dans les phanères (cheveux, poils),**

par M. G. MEILLÈRE (1).

Lorsque des ouvriers, travaillant dans une usine de produits chimiques, éprouvent des symptômes imputables à une intoxication, il est parfois difficile de rapporter à leur origine exacte les accidents observés, surtout quand ces derniers ont une forme aiguë. En pareil cas, en effet, le traumatisme domine, et le toxique n'a pas le temps d'imprimer à l'affection une allure bien déterminée portant en quelque sorte la signature de l'élément nocif. On est réduit en ce cas à rechercher si les sujets ont conservé, de leur contact avec les toxiques, une imprégnation quelconque de leur organisme susceptible d'être décelée par un essai toxicologique. C'est ainsi qu'on soumet à l'analyse, en particulier, les excrétiens et les déjections (urine, fèces) qu'on peut récolter. Nous avons montré, au cours de nos recherches sur le saturnisme professionnel, qu'on peut obtenir un renseignement plus précis en analysant les phanères (cheveux, poils) faciles à prélever chez tous les sujets (2). Les cheveux et les poils sont, en effet, des organes d'élimination, comme M. le professeur Armand Gautier l'a démontré à propos de l'arsenic ; ils sont, en outre, des organes fixateurs des poussières, buées et vapeurs, plus aptes que la peau à cette fonction spéciale ; ils subissent, en outre, de la part des sécrétions sudorales et sébacées chargées d'éléments toxiques, une véritable teinture. C'est, en somme, la résultante de ces divers modes d'imprégnation qu'on met à profit en analysant les phanères dans le but qui nous

(1) Communication à la Société de pharmacie, séance du 7 juin 1916.

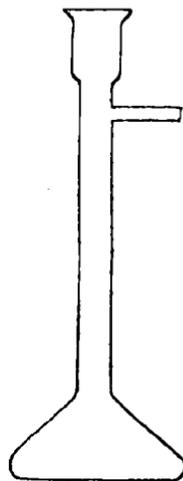
(2) G. MEILLÈRE. Localisation des poisons métalliques dans les phanères et les organes kératiniques (*Société de Biologie*, 18 octobre 1962).

occupe, c'est-à-dire pour la mise en évidence d'une protection imparfaite des ouvriers.

Dans le cas de l'arsenic, un faible prélèvement de cheveux ou de poils (2 gr. environ) est suffisant. La destruction s'opère par la méthode azotosulfurique en vase clos (1), bien supérieure à toutes les autres méthodes, surtout pour une substance aussi difficile à détruire. Les 2 gr. de cheveux sont donc introduits dans un matras à long col en verre dur, avec 3 à 5 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  exempt d'arsenic. Un dispositif, constitué essentiellement par une ampoule ou une allonge à robinet, permet d'introduire goutte à goutte dans l'essai de l'acide nitrique pur. Les affusions lentes de ce dernier acide sont continuées jusqu'à ce que, son introduction étant un instant suspendue et l'essai étant chauffé jusqu'à émission de vapeurs de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , le liquide demeure incolore. On se rappellera que la destruction ne s'opère que dans une liqueur concentrée, maintenue au voisinage du point d'ébullition de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . L'essai ainsi conduit consomme le minimum de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et d' $\text{AzO}^3\text{H}$  purs.

La destruction étant opérée, on laisse refroidir le matras; on ajoute avec précaution 20 cc. d'eau pour détruire les composés azotosulfuriques qui gêneraient ultérieurement la formation de l'hydrogène arsénié; on fait bouillir pour éloigner les vapeurs nitreuses et pour chasser ensuite la majeure partie de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; on reprend encore une fois par un peu d'eau, dont l'affusion ne doit plus provoquer la formation de vapeurs nitreuses, et l'on introduit peu à peu le liquide acide dans un appareil de Marsh fonctionnant depuis quelques instants, en se servant, à cet effet, d'un petit entonnoir ou d'une ampoule à robinet fixée sur le flacon.

On a avantage à employer, pour les essais de ce genre, un petit matras en verre soufflé, à atmosphère très réduite, de 12 à 13 centim. de hauteur sur 5 à 6 centim. à la base, dans lequel on introduit 7 gr. environ de zinc pur. Le zinc pur étant fourni généralement en grosse grenaille, c'est-à-dire sous une forme où le métal offre le minimum de surface active, on lamine ce zinc en le fondant dans



(1) G. MEILLÈRE. Le saturnisme, étude historique, physiologique, clinique et prophylactique. Paris, 1903, O. Doin — Note : *l'Académie de Médecine*, 1906. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 16 février 1914, p. 162.

un creuset ou dans une petite capsule, et en le projetant de 20 à 30 centim. de hauteur sur des carreaux de faïence; on découpe ensuite très facilement au ciseau les disques minces ainsi obtenus. L'activation de ce zinc se fait au moyen d'une solution étendue de chlorure de platine, ou en fondant le zinc avec une petite quantité d'un métal étranger non arsenical (aluminium, plomb, cuivre), ou bien encore en combinant les deux méthodes pour obtenir un dégagement d'hydrogène bien régulier.

On dispose, à la suite du flacon en verre soufflé, une petite allonge dans laquelle on tasse d'abord quelques brindilles de zinc laminé, sur lesquelles les buées acides réagissent et perdent l'arsenic qu'elles ont pu entraîner; on termine avec un peu de coton hydrophile sec, qui retient les dernières traces d'humidité; le gaz passe ensuite dans un tube en verre vert entouré de clinquant, puis dans un flacon ou dans un verre à pied contenant un peu de solution étendue de nitrate d'argent, qui retient l'hydrogène arsénié non décomposé dans le tube en verre vert et renseigne sur la rapidité du dégagement.

Même en prenant toutes ces précautions, et en réglant le dégagement à raison de 20 ou 30 bulles au maximum par minute, l'ensemble de l'opération dure à peine une demi-journée. On peut simplifier la caractérisation de l'arsenic en employant le réactif Bougault, ou en suivant la technique indiquée dernièrement par M. Carles (1) pour la recherche de l'arsenic dans les sels alcalins. Mais l'appareil de Marsh donne seul une évaluation quantitative, puisqu'il permet d'apprécier, par comparaison, les dépôts du centième au dixième de milligramme, par pesée directe, les dépôts de l'ordre du milligramme, comme ceux que nous avons obtenus en traitant les cheveux d'ouvriers exposés aux vapeurs arsenicales.

---

### **Caractérisation de l'urotropine,**

PAR M. P. CARLES.

L'urotropine ou hexaméthylène-tétramine est un médicament de plus en plus employé, du moins dans certaines contrées françaises. Non seulement on la prescrit dans diverses affections des voies génito-urinaires, mais plus encore dans le traitement de la fièvre typhoïde ou de ses diverses modalités bien mises en relief au cours de la guerre actuelle. Les propriétés fortement antiseptiques de l'un des composants de ce médicament en sont la cause.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 116.

On sait, en effet, que c'est par l'union de l'ammoniaque avec la formaldéhyde que le produit est constitué, et l'on estime qu'il se dissocie dans le système circulatoire avec régénération des composants.

Dans la situation actuelle, les pharmaciens, qui ont le devoir de s'assurer d'abord de l'identité de l'urotropine et ensuite de sa pureté, n'ont que de rares et vagues jalons pour effectuer cette vérification.

Comme caractères chimiques d'identité, Crinon rappelle, dans sa *Revue des médicaments nouveaux*, que 0 gr. 10, chauffés avec autant d'acide salicylique et 5 cc. d'acide sulfurique, donnent une coloration rouge-carmin.

Nous y ajouterons : lorsque, dans une solution aqueuse d'urotropine au vingtième, on ajoute le 1/4 environ de solution d'hypobromite de soude et ensuite assez d'acide chlorhydrique étendu pour saturer l'excès d'alcali du réactif, il se forme un précipité jaune-serin ou soufre doré selon l'excès de l'acide.

La réaction suivante permet de contrôler sa pureté :

L'urotropine étant formée par l'union de deux composants volatils, dont l'un est l'ammoniaque, il devenait probable qu'elle était susceptible de se volatiliser au feu sans résidu. C'est, en effet, ce qui arrive lorsqu'on la chauffe *progressivement* dans une capsule de platine ou de porcelaine ou même sur une simple feuille de mica.

Cependant, si l'on agit trop brusquement ou sur une masse trop grande, il peut arriver qu'il reste un résidu noir tenace, mais qui ne résiste pas à la chaleur prolongée à l'air. Bref, un produit pur disparaît entièrement par la chaleur suffisamment prolongée à l'air.

La présence d'une proportion même faible de chlorures, de sulfates et autres sels fixes semble incombustibiliser une forte proportion de charbon et, cette fois, il faut chauffer davantage à l'air pour dégager les impuretés minérales.

Si l'on dissout 1 gr. de matière dans 20 gr. d'eau distillée, on obtient une solution incolore, limpide, neutre au tournesol, qui, après acidulation franche par l'acide nitrique, ne précipite séparément ni par le nitrate d'argent, ni par le chlorure de baryum.

Comme, par ce temps de guerre, beaucoup de ces médicaments nous viennent de l'étranger, il n'est peut-être pas inutile de signaler les réactions précédentes à ceux qui ont la charge de les vérifier avant de les accepter et de les introduire dans la thérapeutique.

## Sur la destruction totale des pentoses au cours de la fermentation alcoolique,

par M. H. PELLET.

L'arabinose et le xylose sont universellement considérés comme infermentescibles. Ayant eu l'occasion d'étudier de près la composition des mélasses, nous avons cherché à baser sur cette propriété une méthode de dosage des pentoses dans leurs mélanges avec les sucres fermentescibles, saccharose, raffinose, glucose, lévulose ou mannose.

Nous avons d'abord procédé à des essais préliminaires, en étudiant l'action de différentes levures sur des quantités connues d'arabinose ou de xylose, mélangés ou non à du saccharose ou de la mélasse, de façon à voir si, après la fermentation, on retrouve bien les pentoses ajoutés.

En opérant dans les conditions ordinaires indiquées pour obtenir une bonne fermentation des mélasses de betterave, c'est-à-dire avec une solution renfermant par litre 200 gr. de mélasse 90 à 100 gr. de saccharose et 5 à 10 gr. de levure, additionnée de 1 à 2 gr. d'arabinose ou de xylose et maintenue à la température de 28°-32°, il y a toujours une perte de pentoses s'élevant de 10 à 20 p. 100 de leur dose initiale, lorsque la fermentation est terminée, c'est-à-dire après 48 à 60 heures, temps au bout duquel le dégagement de gaz carbonique cesse d'être sensible.

Des faits analogues ont déjà été signalés par Cross et Tollens (1), également en présence de sucres fermentescibles, mais la perte de pentoses observée par ces auteurs est assez faible, à peine de l'ordre de grandeur de celle que nous venons de signaler. Nous avons constaté que, en modifiant les conditions de l'expérience, on peut la rendre beaucoup plus considérable et même totale. C'est ce qui arrive notamment si l'on poursuit l'opération ci-dessus décrite, sur le même liquide, toujours maintenu à 28°-32°, en y ajoutant chaque jour 5 gr. de levure neuve, haute ou basse; dans ces conditions, les pentoses restant continuent à diminuer, si bien qu'après 3 ou 4 jours il n'en reste plus trace.

Les pentoses disparaissent aussi complètement lorsqu'on opère de la même façon avec des solutions d'arabinose ou de xylose purs, additionnées seulement des matières nutritives, minérales et azotées, qui sont nécessaires pour entretenir la vitalité de la levure.

Il est donc impossible d'effectuer un dosage, même approxi-

(1) *Chem. Centralblatt*, t. 1, 1911, p. 834; *Bull. Assoc. chim. de sucrerie*, 1911-1912, p. 710.

matif, des pentoses préexistant. Mais, comme on vient de le voir, l'attaque progressive de ces composés est à la fois fonction du temps et de la quantité de levure présente; il en résulte qu'en modifiant la composition du mélange indiqué plus haut, ainsi que la durée de l'expérience, on doit pouvoir changer l'allure du phénomène. C'est, en effet, ce qui a lieu, la vitesse de fermentation des hexoses croissant beaucoup plus vite avec la quantité de levure mise en œuvre que celle de destruction des pentoses.

En employant les proportions indiquées il y a déjà longtemps par M. Nolhant, à savoir : 50 gr. de levure pressée ordinaire par litre de solution contenant 100 gr. de mélasse, soit 45 à 50 gr. de sucres fermentescibles, la fermentation du sucre est ordinairement complète au bout de 24 heures, et alors les pentoses, s'il y en avait, se retrouvent en totalité dans la vinasse résiduelle.

Il en est de même lorsqu'on applique le même mode opératoire à des solutions de saccharose pur ou additionné de pentoses; si le sucre est pur, il ne reste pas trace de matières réductrices après 24 heures; s'il a été mélangé d'arabinose ou de xylose, le résidu réduit comme réduiraient l'arabinose ou le xylose employés s'ils étaient seuls. La levure, même à haute dose, ne les attaque donc pas pendant ce temps, qui pourtant suffit à la fermentation totale du sucre ordinaire; ce n'est que plus tard, si l'on prolonge l'expérience, qu'on les voit diminuer à leur tour peu à peu, jusqu'à disparaître d'une manière complète.

A ce sujet, nous ferons remarquer que, lorsqu'on emploie, pour doser les pentoses par réduction, notre méthode de chauffage à 63°-65° (température du liquide intérieur), méthode à laquelle M. Maquenne a fait allusion dans son remarquable travail sur le dosage des réducteurs en présence d'un excès de saccharose (1), il ne suffit pas, comme lorsqu'on opère sur du sucre interverti ou ses composants, de chauffer pendant 10 minutes. Les pentoses réduisant beaucoup moins vite que les hexoses, à cette température, la chauffe doit alors être prolongée pendant une demi-heure.

A l'appui de ce que nous venons de dire, nous citerons les exemples suivants :

1° Solution d'arabinose pur à 2 gr. par litre. Après 24 heures de digestion avec 50 gr. de levure, on retrouve exactement les 2 gr. de sucre employé; après 48 heures, le liquide n'en renferme plus que 1 gr. 05; après 72 heures, l'arabinose a complètement disparu.

2° Solution de mélasse additionnée de 1 gr. d'arabinose, compa-

(1) *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 145.

rée à une solution également concentrée de mélasse seule ; 50 gr. de levure comme ci-dessus. Après 24 heures, la solution sans arabinose ne renferme plus qu'une très faible quantité d'inverti, qui, défalquée de la somme des réducteurs trouvés dans le liquide à arabinose, donne pour ce dernier 1 gr. 024, c'est-à-dire à très peu près le chiffre théorique ; après 36 heures, la perte en arabinose est de 37,5 p. 100, et, après 48 heures, la solution ne réduit plus : le pentose a été complètement détruit.

Cette dernière expérience est relative à la mélasse de betterave ; elle montre qu'il faut attendre pendant 24 heures pour décomposer les sucres fermentescibles sans toucher aux pentoses. Avec la mélasse de canne, qui fermente plus rapidement que celle de betterave, les choses ne se passent plus tout à fait de la même manière : au bout de 24 heures, il y a déjà une perte sensible de pentoses. Il faut, dans ce cas, arrêter l'opération après 6 ou 12 heures, au plus, alors qu'il existe encore dans le liquide un peu de sucre non fermenté.

Cette observation est importante, car elle montre que, lorsqu'on veut rechercher les pentoses en présence d'une quantité notable de sucre ordinaire par voie de fermentation, il ne faut pas trop prolonger celle-ci, sous peine de décomposer une partie plus ou moins grande du pentose cherché. La vitesse de cette décomposition est d'ailleurs variable avec la composition du liquide et notamment avec sa richesse en sucres fermentescibles.

Grâce à cette nouvelle méthode de recherche, nous avons pu nous assurer que la mélasse de betterave ne contient pas de pentoses en proportion appréciable et que la mélasse de canne renferme un principe réducteur certainement différent de l'arabinose et du xylose, car les levures n'ont absolument aucune action sur lui, quelles que soient la quantité de ferment employé et la durée de son action. Il s'agit sans doute là du *glucose*, découvert par Alberda van Ekenstein et déjà signalé par ce savant dans les dites mélasses.

Quels sont maintenant les produits de cette pseudo-fermentation des pentoses ? Ces corps sont-ils purement et simplement utilisés par la levure pour sa nutrition, comme le pensent Cross et Tolleus, ou sont-ils transformés par elle en produits non réducteurs plus simples ? C'est ce que de nouveaux essais pourront seuls nous apprendre.

Actuellement introuvables dans le commerce, l'arabinose et le xylose que nous avons employés dans ces recherches ont été mis gracieusement à notre disposition par M. Maquenne ; nous sommes heureux de pouvoir lui en exprimer ici nos plus sincères remerciements.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Procédé pratique pour la détermination du degré chlorométrique des hypochlorites.** — M. COMTE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 octobre 1916). — M. Comte propose un procédé simple et rapide pour la détermination du degré chlorométrique des hypochlorites, procédé adapté aux moyens dont disposent les pharmaciens aux armées.

*Hypochlorite de chaux.* — On pèse 10 gr. de cet hypochlorite, qu'on délaie dans un litre d'eau ; on agite à plusieurs reprises ; on laisse reposer, et l'on décante ; on verse alors, dans un verre à expérience, 10 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième, puis 10 cc. d'acide acétique ou chlorhydrique au dixième, et enfin 10 cc. de la solution de l'hypochlorite à titrer ; on verse alors, à l'aide d'une burette graduée, une solution N/10 d'hyposulfite de soude ; on arrête l'affusion lorsque la teinte jaune est très atténuée ; on ajoute à ce moment quelques gouttes d'empois d'amidon, et l'on recommence à verser goutte à goutte la solution d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration complète.

Pour obtenir le degré chlorométrique français, on multiplie le nombre de cc. de solution d'hyposulfite employés par le facteur 11.20 ; le degré français indique le nombre de litres de chlore actif par kilogr. d'hypochlorite de chaux.

Pour avoir le degré anglais ou centésimal, c'est-à-dire la quantité en poids de chlore actif dans 100 parties d'hypochlorite, on multiplie le nombre de cc. de solution d'hyposulfite de soude par le facteur 3.55, ou encore on multiplie le degré français par le coefficient 0.318.

*Extrait de Javel.* — Pour déterminer le degré chlorométrique de l'extrait de Javel commercial, on l'additionne de 9 parties d'eau ; on prend 10 cc. de cette solution, qui représentent 1 cc. d'extrait pur ; on calcule ensuite le titre chlorométrique en grammes par litre d'extrait en multipliant le nombre de cc. de solution décimale d'hyposulfite de soude par le facteur 3.55.

*Solution de Dakin.* — Pour titrer cette solution, on opère comme pour l'extrait de Javel, mais sans la diluer avant le titrage. Lorsque cette solution est au titre prescrit de 0.5 à 0.6 p. 100 en poids de chlore actif, le volume de solution N/10 d'hyposulfite de soude employée est de 14 à 17 cc. pour 10 cc. de solution de Dakin.

Pour obtenir le taux centésimal de chlore actif, on doit multiplier par le facteur 0.0355 le nombre de cc. de solution d'hyposulfite employés.

**Action de la lumière sur l'eau iodée et l'iodure d'amidon en solution aqueuse.** - M BORDIER (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 21 août 1916). — D'après l'auteur, l'eau iodée n'est pas une véritable solution ; l'iode s'y trouve à l'état colloïdal, c'est-à-dire à l'état de particules ultra-microscopiques. Il en est de même pour l'iodure d'amidon en solution aqueuse.

Les rayons solaires exercent une action sur ces deux pseudo-solutions ; pour le prouver, on verse dans 1 litre d'eau 40 gouttes de teinture d'iode au dixième ; on agite après la chute de chaque goutte, et l'on obtient de l'eau iodée de couleur jaune-brun, contenant 18 milligr. d'iode.

Pour l'iodure d'amidon, on laisse tomber 3 gouttes de teinture d'iode dans un litre d'eau additionnée d'un peu d'empois d'amidon fraîchement préparé ; la solution obtenue est d'un beau bleu.

Si ces deux solutions, enfermées dans des flacons en verre blanc, sont exposées à la lumière, elles se décolorent au bout de quelques heures. Si l'on ajoute des traces d'iode à la solution d'iodure d'amidon décolorée, la couleur bleue reparait.

Si l'on ajoute de l'empois d'amidon à l'eau iodée décolorée, il ne se forme aucune couleur bleue.

L'iodure d'amidon et l'eau iodée sont deux préparations qui, à cause de la facilité avec laquelle elles se décolorent sous l'influence de la lumière, permettent de constater que le verre jaune, dont on se sert en pharmacie, ne protège pas ces deux préparations contre l'action de la lumière. Les modifications que produit la lumière sont dues évidemment aux rayons photochimiques du spectre. Quant à l'explication du phénomène, on peut supposer que les particules d'iode à l'état colloïdal sont chargées d'électricité et se comportent comme de gros ions ; par suite, les propriétés chimiques de ces particules électrisées ne sont pas exactement identiques à celles de l'iode libre. Or, les rayons violets et ultra-violetes produisent des effets d'ionisation qui, à la longue, enlèveraient aux particules d'iode colloïdal leurs charges électriques ; ces particules, ainsi déchargées, acquerraient des propriétés chimiques qu'elles n'avaient pas auparavant. Elles pourraient alors se combiner avec l'hydrogène de l'eau pour former de l'acide iodhydrique.

Avec l'iodure d'amidon, les choses se passeraient exactement de la même façon.

Dans l'un et l'autre cas, en effet, la réaction des solutions devient acide après leur décoloration.

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Innovations dans l'analyse des eaux potables.** — M. TORQUATO GIGLI (*Annali di Chimica applicata*, 1916, vol. V, p. 75). — L'auteur a eu à choisir les déterminations quantitatives permettant de fixer dans le moins de temps possible la physionomie d'un nombre assez considérable d'échantillons d'eaux ; dans ses recherches, il a introduit quelques innovations d'ordre vraiment pratique.

L'une des plus utiles est la détermination de l'alcalinité. Wartha, dans l'interprétation des résultats de sa méthode, qui est une modification de celle de Pfeiffer, ne tient pas compte des bicarbonates alcalins.

L'auteur, dans son procédé, se base sur les faits suivants :

1<sup>o</sup> L'alcalinité d'une eau potable est due aux carbonates de calcium et de magnésium, et peut être aussi aux carbonates alcalins.

2<sup>o</sup> Lorsqu'une eau contenant de la chaux et de la magnésie à l'état de bicarbonate est portée à l'ébullition pendant 12 minutes dans un récipient muni d'un tube réfrigérant à reflux, la chaux se précipite après refroidissement, tandis que la magnésie reste en solution.

3<sup>o</sup> L'alcalinité de l'eau filtrée après cette ébullition et après refroidissement est due au carbonate de magnésium et aux carbonates alcalins.

L'alcalinité totale est déterminée sur 100 cc. d'eau au moyen de HCl N/20 en présence du méthylorange (2 gouttes de solution aqueuse à 1/1000). Cette alcalinité, due à l'ensemble des carbonates existant dans l'eau, est exprimée en CaCO<sup>3</sup> en multipliant par 0,025 le nombre de cc. obtenus.

On mesure ensuite 100 cc. de l'eau à examiner ; on fait bouillir pendant 12 minutes au réfrigérant ascendant ; on refroidit ; on filtre ; on lave CaCO<sup>3</sup> avec très peu d'eau distillée et bouillie, et, dans le liquide froid, on titre avec HCl N/20. Dans cette opération, il faut faire une correction due à l'attaque du verre à l'ébullition. Il faut donc établir une fois pour toutes l'alcalinité acquise par 100 cc. d'eau distillée bouillie pendant 12 minutes au contact du verre employé. Pour le verre d'Iéna, l'auteur a trouvé 0 cc. 24 d'HCl N/20. Le nombre de cc. de HCl employés pour la neutralisation, diminué de la correction du verre, est calculé en CaCO<sup>3</sup> : c'est l'alcalinité permanente. La différence entre les deux alcalinités donne l'alcalinité temporaire, c'est-à-dire la chaux provenant du bicarbonate qui se précipite par l'ébullition.

Ce dernier nombre peut aussi s'appeler *dureté temporaire*, les

deux premiers chiffres après la virgule (centigrammes) devant coïncider avec la dureté temporaire déterminée, en degrés français, avec la solution de savon selon Boutron et Boudet.

Ces déterminations sont très rapides et servent à définir les caractères d'une eau. L'alcalinité totale fait en outre connaître la quantité de  $\text{CO}_2$  ou d'ions  $\text{CO}_3$  existant dans l'eau à l'état de carbonates neutres.

Il est bon de noter que la neutralisation en présence du méthylorange peut varier avec les expérimentateurs ; avec un peu de pratique, elle est constante pour un même expérimentateur. Il convient d'employer des burettes graduées en dixièmes ou en vingtièmes de c. cube, à divisions assez espacées pour permettre d'apprécier le centième de c. cube.

L'auteur a constaté que la dureté temporaire, déterminée avec le savon, concorde souvent assez mal avec l'alcalinité temporaire : ce fait provient de l'influence perturbatrice des sels de magnésie dans la détermination de la dureté. Les eaux riches en magnésie donnent, avec le savon, une mousse abondante, mais qui tombe rapidement et induit facilement en erreur.

Une autre détermination intéressante est celle de la *résistance électrique*. Grâce à elle, on peut déceler les moindres variations d'une eau, qui correspondent, dans certains cas, avec les dangers de contamination. Le Dr Bonmartini a étudié la corrélation qui existe entre le résidu fixe et la résistance électrique. Suivant qu'on adopte la constante de Lévy et Henriet ou celle de Kohlrausch, l'expression du résidu fixe est  $\frac{686.488}{R}$  ou  $\frac{75.000}{R}$ .

D'après le Dr Bonmartini, le résidu fixe, calculé d'après la première formule, est presque toujours supérieur à celui qu'on trouve par pesée ; à plus forte raison, celui qu'on trouve avec la constante de Kohlrausch est-il trop élevé. D'après les déterminations de l'auteur, moins nombreuses que celles de Bonmartini, le résidu fixe calculé est, au contraire, un peu faible, même par rapport au résidu desséché à  $180^\circ$  ; les différences sont en général très faibles. D'après les observations du Dr Bonmartini, vu la relation qui existe entre la résistance et la quantité de silice, il faut tenir compte de celle-ci, si elle est élevée, lorsqu'on calcule le résidu en fonction de la résistance électrique.

L'auteur détermine en outre la résistance électrique de l'eau bouillie et filtrée, qu'il appelle *résistance permanente* : elle est naturellement plus grande que la *résistance totale*. On peut calculer, d'après la résistance permanente, au moyen de la constante de Lévy et Henriet, le résidu de l'eau bouillie et filtrée. La différence entre les deux résidus calculés donne  $\text{CaCO}_3$  déposé par ébullition : le nombre ainsi obtenu doit concorder avec l'alcalinité (ou dureté) temporaire.

L'auteur a toujours trouvé ainsi un peu moins que le chiffre

de l'alcalinité temporaire, apparemment parce que la résistance électrique permanente est légèrement diminuée par la solubilité du verre.

L'auteur dose le chlore par la méthode de Mohr, avec le nitrate d'argent N/20. Il a cherché à doser volumétriquement les sulfates ; la méthode de Treadwell, à la benzidine, bonne et rapide pour des quantités assez élevées de sulfate, ne pourrait s'appliquer aux eaux qu'après concentration : on peut alors s'en tenir à la précipitation par le chlorure de baryum et à la pesée du sulfate de baryum formé.

H. C.

---

**Dosage de la gomme arabique.** — C. E. WATERS et J.-B. TUTTLE (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 577). — Les auteurs proposent la méthode suivante, qu'ils donnent comme très exacte et dans laquelle la gomme est dosée à l'état de composé cuivrique. Le réactif employé s'obtient en faisant dissoudre 50 gr. d'acétate de cuivre dans 1.000 cc. d'alcool à 50°. Les auteurs recommandent d'employer successivement, pour dissoudre le sel, des quantités d'eau et d'alcool telles que le mélange soit finalement à 50 p. 100 d'alcool. La solution de gomme à essayer doit en contenir environ 0,50 p. 100. On en mesure 50 cc., contenant ainsi environ 0 gr. 25 de gomme, et l'on y ajoute un égal volume d'alcool et 25 cc. de réactif cuivrique, en ayant soin d'agiter constamment ; on laisse le précipité se déposer ; on décante la liqueur surnageante, puis on lave, d'abord avec de l'alcool à 50° contenant de l'ammoniaque, puis avec de l'alcool à 70°, et enfin avec de l'alcool à 95° ; on recueille le précipité sur un filtre taré ; on le sèche à 105° jusqu'à poids constant ; on l'incinère dans un creuset de porcelaine, et l'on pèse les cendres obtenues. Ce poids, déduit de celui du précipité séché, donne la proportion de gomme. Il faut aussi tenir compte de la quantité d'humidité que celle-ci renferme naturellement ; les auteurs la déterminent par une dessiccation à 105° dans un courant d'hydrogène ; ils ne tiennent pas compte du potassium, ni du calcium, qui sont parties intégrantes de la gomme.

Ch. P.

---

**Dosage de l'alumine.** — M. W. BLUM (*Journ. amer. chem. Society*, 1916, p. 1282). — A la suite d'une étude détaillée, l'auteur recommande la méthode suivante : la solution contenant le sel d'aluminium (environ 0,10 d'alumine) est traitée par 5 gr. au moins de chlorure d'ammonium pour 200 cc. de solution ; on ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de méthylorange à 0,2 p. 100, et l'on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition.

Une solution d'ammoniaque diluée est introduite goutte à goutte, jusqu'à virage jaune ; on fait bouillir pendant 1 à 2 minutes, et l'on filtre immédiatement ; le précipité est lavé avec

une solution chaude à 2 p.100 de chlorure ou d'azotate d'ammonium.

On emploie un creuset de platine pour l'incinération ; on chauffe à la soufflerie pendant 5 minutes ; on couvre immédiatement, et l'on introduit dans un exsiccateur.

On pèse dans le creuset couvert.

L'addition d' $\text{AzH}_3$  à l'eau de lavage n'est pas à conseiller.

P. T.

**Dosage de l'acétone en présence d'alcool éthylique.** — M. JITENDRANATH RAKSHIT (*The Analyst*, 1916, p. 245). — L'échantillon à examiner, contenant environ 0 gr.05 d'acétone, est versé dans une fiole de 750 cc. ; on ajoute 300 cc. d'eau de chaux récemment préparée ; on place sur le col de la fiole un bouchon de caoutchouc très peu enfoncé, puis on chauffe vers 35° ; on ajoute goutte à goutte 5 cc. de solution d'iode N/5 ; on agite pendant 5 minutes ; on ajoute 5 nouveaux cc. d'iode ; on agite encore pendant 5 minutes, et cette manœuvre est répétée jusqu'à ce qu'on ait ajouté 40 cc. de solution d'iode. Cette addition graduelle est indispensable, car si elle était faite d'un seul coup, la réaction ne serait pas complète. Si, durant l'addition de l'iode, la coloration persistait après avoir agité, il serait nécessaire d'ajouter un peu d'eau de chaux.

Dix minutes après l'addition de la totalité de l'iode, on ajoute au mélange quelques gouttes de solution d'amidon ; on agite ; on ramène la fiole à la température ordinaire ; on additionne le tout de 15 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  normal, et l'excès d'iode est titré avec une solution d'hyposulfite de soude N/10 ; le nombre de cc. d'iode employés, multiplié par 0,00193, donne la proportion d'acétone.

Les résultats obtenus avec cette méthode sont relatés dans le tableau suivant :

Echantillons		Cent. cubes d'iode N/5 consommés	Acétone trouvée
gr.			gr.
0,020	acétone . . . . .	10,2	0,0197
0,025	» . . . . .	12,8	0,0247
0,045	» . . . . .	23,3	0,0450
0,050	» . . . . .	25,7	0,0497
0,050	+ 1 cc. alcool méthylique.	25,7	0,0497
0,050	+ 0 cc. 125 » éthylique .	25,9	0,0500
0,050	+ 0 cc. 500 » » .	26,1	0,0503
0,050	+ 0 cc. 750 » » .	26,4	0,0509
0,050	+ 1 cc. » » .	26,5	0,0510
0,050	+ 2 cc. 500 » » .	27,6	0,0532
0,050	+ 4 cc. » » .	28,9	0,0557
0,050	+ 5 cc. » » » .	29,8	0,0575

L'erreur due à l'alcool éthylique est légère. Une moyenne de 50 analyses a montré que 0cc. 8 de solution d'iode N/5 sont absorbés par 1cc. d'alcool éthylique, et, si l'on applique cette correction aux dernières analyses, la proportion d'acétone devient respectivement 0,0496, 0,0494, 0,0496 et 0,0498. Lorsque l'échantillon à analyser contient, pour environ 1 partie d'acétone, 100 parties d'alcool éthylique, les résultats ne sont pas aussi exacts, et la correction indiquée plus haut donne des résultats trop élevés en comparaison de la proportion d'acétone elle-même, mais lorsque la proportion d'acétone est de 1 partie pour 10 d'alcool, les résultats sont exacts et concordants. H. C.

**Chlorure de sodium pur.** — M. G. LOHMAN (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 181). — Ce produit est très difficile à obtenir chimiquement pur. Il renferme toujours de petites quantités de chlorure de potassium, qui peuvent aller jusqu'à 0,57 p. 100. Dans tous les échantillons examinés, la présence du potassium était visible à la flamme en employant un verre bleu. On peut doser le chlorure de potassium existant au moyen du chlorure de platine. A. D.

## BIBLIOGRAPHIE

**Conférences de chimie minérale**, par M. GUICHARD 1 vol. de 422 pages. (Gautier Villars, éditeur, 53, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 15 francs

Le présent ouvrage de chimie descriptive, s'appuyant sur les lois générales qu'il suppose connues du lecteur, se propose de tracer la monographie des principaux métaux.

Pour alléger cette description, l'auteur a laissé de côté certains détails qui se trouvent déjà dans les ouvrages de l'enseignement secondaire. Il ne s'est pas davantage attardé à résumer toutes les réactions analytiques des métaux, que les étudiants effectuent eux-mêmes au laboratoire, ni à décrire les appareils industriels qui sont dans des ouvrages spéciaux. De même, certains groupes de composés qui ne jouent pas, d'ordinaire, un rôle important dans la chimie des métaux, ont été sacrifiés.

Il a exagéré, à dessein, l'importance des alliages, des composés oxydés, sulfurés, chlorurés, car ce sont encore ces substances qui donnent à chaque métal sa physionomie particulière.

Il a donc insisté sur les combinaisons qui sont caractéristiques de chaque élément ou qui ont des emplois ou encore qui ont servi à appuyer quelque loi de la chimie.

Dans l'histoire d'un élément, quelques faits essentiels doivent avant tout frapper l'esprit et rester dans la mémoire.

Ainsi, le manganèse est d'abord remarquable par les transformations multiples et réciproques de ses nombreux oxydes. L'aluminium, au contraire, se retrouve toujours après de multiples transformations, sous la forme stable de son unique oxyde. L'or inoxydable se libère aisément de ses combinaisons. Le potassium, par contre, ne peut être obtenu libre que dans un très petit nombre de circonstances.

Ce serait donc donner une idée fautive des métaux que de vouloir faire leur description, toujours sur un même plan, très systématique, comme on doit le faire dans les ouvrages de renseignement.

L'ordre suivi doit laisser au lecteur l'impression que les dérivés d'un métal se tiennent comme les anneaux d'une chaîne, et il ne convient pas de les placer côte à côte, isolés les uns des autres.

L'auteur s'est donc attaché à rechercher une liaison entre tous les corps qui contiennent un même métal ; il a mis en évidence les réactions de transformation, autant que les corps eux-mêmes.

La dérivation des composés les uns des autres peut se faire, pour chaque élément de plusieurs manières, mais elle se fait le plus aisément suivant un certain ordre, à partir d'un composé naturel plus important que les autres. Cet ordre a été ici adopté.

La classification de Mendeleeff ne peut être suivie dans l'enseignement, son principe étant trop incertain, et elle ne constitue certainement pas la meilleure classification.

Le classement adopté dans ce livre est le suivant :

Les métaux alcalins, alcalino-terreux, magnésiens, les métaux du groupe du fer, forment une suite importante, où l'on voit se modifier progressivement les caractères, et qu'il a paru intéressant de conserver.

Viennent ensuite les métaux plus difficiles à classer : le groupe du cuivre, le plomb, les métaux du platine, l'or ; enfin les métaux métalloïdes, tels que le bismuth, le vanadium, l'étain, dont l'étude ne se trouve pas toujours développée dans les ouvrages sur les métalloïdes.

Quelques questions générales sont très importantes pour l'étude des métaux ; elles ont été exposées en divers chapitres ; telles sont l'étude des phénomènes de solidification des solutions ou des alliages, les verres, la catalyse, la classification.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

### DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 20, Boulevard Richard Lenoir, Paris, 11<sup>e</sup>.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris, 6<sup>e</sup>.

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 46, rue Claude Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.

L'Association des anciens élèves du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève nous prie de faire savoir qu'elle peut offrir des chimistes capables et expérimentés dans tous les domaines se rattachant à la chimie. — Adresser les demandes à l'École de chimie, à Genève.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Graphique permettant d'effectuer la réduction des volumes gazeux à 0° et 760 mm.

par M. Marcel RIGOTARD,

Ingénieur agronome. Chimiste principal au Laboratoire officiel  
de Casablanca.

La formule qui donne le volume  $V_{0,760}$  à 0° et sous la pression de 760 mm. d'un volume  $V$  de gaz mesuré à la température  $t$  et sous la pression  $H$

$$V_{0,760} = V \left[ H \cdot \frac{1}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0,00367t} \right] \quad (1)$$

peut se mettre sous la forme générale :

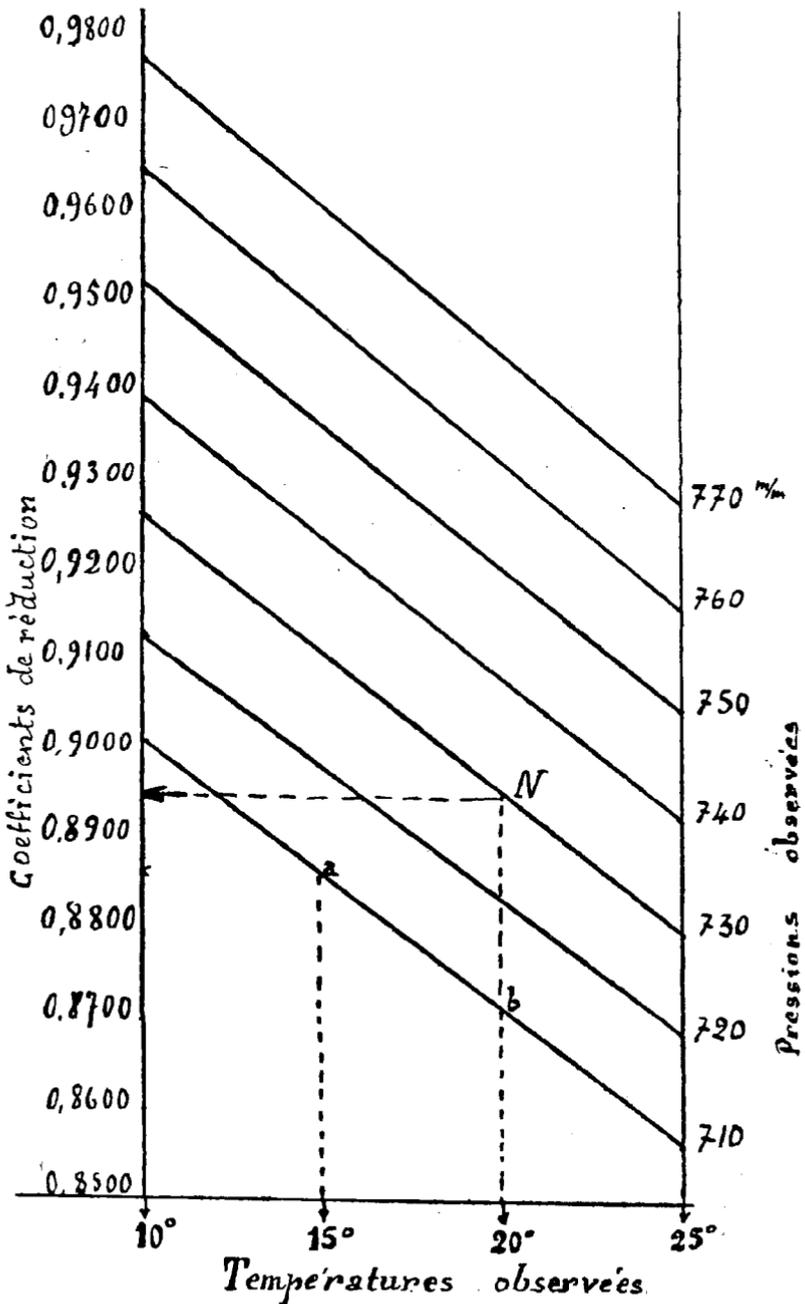
$$V_{0,760} = V \cdot f(t, p) \quad (2)$$

Soit  $n$  la valeur de la fonction  $f$  pour les valeurs  $t$  et  $p$  données par une observation, l'équation (2) a pour solution numérique  $Vn$  (le nombre  $n$  étant un *coefficient de réduction*). Or il est simple de dresser une table et, par suite, de construire un graphique donnant la valeur de  $n$  pour différentes valeurs de  $t$  et de  $p$ ; il suffira d'une seule multiplication pour obtenir immédiatement un volume de gaz dans les conditions normales de température et de pression.

Le tableau ci-dessous permettra de tracer aisément le graphique dont nous parlons et dont nous donnons un modèle à titre d'indication. Les lignes d'égale pression 710, 720 mm. peuvent être considérées comme des droites, dans des intervalles de température de 5°, sans erreur *appréciable* (1).

Nous conseillons d'utiliser du papier millimétré et de donner un intervalle de 20 millimètres entre chaque degré de température et de 50 mm. (en ordonnée) entre chaque unité de la 2<sup>e</sup> décimale du coefficient de réduction. Avec ces données, le graphique, dont les dimensions totales seront de 35 × 70 centim. environ, permettra d'apprécier le coefficient de réduction à deux unités près de la 4<sup>e</sup> décimale.

(1) En raison des dimensions restreintes du graphique joint à notre note, les lignes d'égale pression ont été représentées par une droite entre 10 et 25°.



*Coefficients de réduction (1).*

	710 millim.	720 millim.	730 millim. •	740 millim.	750 millim.	760 millim.	770 millim.
10°	0,9043	0,9138	0,9266	0,9393	0,9519	0,9647	0,9775
15°	0,8857	0,8981	0,9105	0,9230	0,9354	0,9480	0,9605
20°	0,8706	0,8828	0,8950	0,9073	0,9195	0,9318	0,9441
25°	0,8560	0,8680	0,8804	0,8922	0,9042	0,9162	0,9283

*Exemple.* — Supposons que le gaz, mesuré à la température de 20°, sous la pression de 730 mm. (corrections faites de la lecture barométrique et de la tension de la vapeur d'eau), occupe un volume de 50 cc. L'ordonnée passant par le point de l'abscisse = 20° rencontre l'isobare 730 en un point N correspondant au coefficient 0,8950, donc

$$V_{0,760} = 50 \text{ cc} \times 0,8950 = 44 \text{ cc. } 75$$

Les tables de Lunge, qui ont servi à établir ce graphique, donnent évidemment le même résultat, mais exigent qu'on effectue deux soustractions et deux proportions, ce qui demande un temps assez long et devient pénible lorsqu'on a une série de mesures à ramener par le calcul à 0° et à 760 millim.

### **Contribution à l'étude des oxalates alcalino-terreux,**

par M. W. OESCHNER DE CONINCK (2)

Au cours de recherches sur les oxalates, j'ai été amené à préparer quelques hydrates nouveaux, que je fais connaître ici :

*Hydrate d'oxalate de baryum*,  $2\text{C}^2\text{O}^4\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$ . J'ai mélangé, à la température ordinaire, une solution très étendue d'azotate de baryum avec une solution également très étendue d'acide oxalique pur. Cette dernière était en léger excès.

Le mélange a été fait le 18 juillet 1916. Le 18 août suivant, j'ai constaté qu'il s'était déposé, au fond de la fiole, un précipité blanc assez dense, ressemblant à l'hydrate  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ba}$ ,  $3\text{H}^2\text{O}$ , antérieurement décrit.

Ce précipité a été recueilli par filtration et lavé à l'eau glacée, jusqu'à élimination totale de l'acide oxalique; il a été ensuite séché au-dessus de l'acide sulfurique pendant plusieurs jours, et enfin analysé.

(1) On intercalera, sur le graphique, les isobares de 2 en 2 millim. de pression.

(2) Institut de Chimie, Université de Montpellier.

La formule est  $2\text{C}^2\text{O}^+\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$ .

Calculé :	Trouvé :
$\text{H}^2\text{O p. 100} = 10,69$	$10,62 - 10,73 - 10,61.$

Ce sel est décomposé par les acides minéraux forts et concentrés ; il est insoluble dans l'eau glacée et dans l'eau à  $12^\circ$ , légèrement soluble dans l'eau chaude, dans les acides formique et acétique concentrés. L'eau bouillante le décompose partiellement. Il est attaqué lorsqu'on l'abandonne pendant quelques jours au contact des alcalis, tels que la potasse, la soude, la lithine, l'ammoniaque.

*Oxalates de calcium.* Différents essais ont été faits pour l'obtention du sel  $2\text{C}^2\text{O}^+\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$ . Mais, même en me plaçant dans des conditions semblables, je n'ai obtenu que des mélanges, dans lesquels le *mono* et le *di*-hydrate,  $\text{C}^2\text{O}^+\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$  et  $\text{C}^2\text{O}^+\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ , paraissaient prédominer.

*Hydrate d'oxalate acide de strontium,*  $\text{C}^2\text{O}^+\text{Sr} + \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^+ + 3\text{H}^2\text{O}$ . J'ai obtenu ce sel en traitant une solution moyennement concentrée de chlorure de strontium par un volume d'HCl fumant, puis, par 3 volumes d'une solution concentrée d'acide oxalique.

Calculé :	Trouvé :
$\text{H}^2\text{O p. 100} = 16,89$	$16,82 - 16,90$

Ce sel est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude ; l'eau bouillante le décompose avec régénération du sel neutre  $\text{C}^2\text{O}^+\text{Sr} + \text{H}^2\text{O}$ .

### **Examen critique de la méthode de Lunge pour le dosage rapide de l'arsenic dans l'acide sulfurique,**

par M. J. B. PÉRÉGRIN.

Pour opérer de nombreux dosages industriels d'arsenic, la méthode classique est trop longue. Voici, en effet, les opérations qu'elle exige :

Précipitation de l'arsenic par  $\text{H}^2\text{S}$  ; lavage jusqu'à absence totale d'acidité ; dessiccation ; fusion de  $\text{As}^2\text{S}^3$  impur avec le flux oxydant ; reprise par l'eau ; acidulation nitrique légère ; neutralisation exacte (à l'hélianthine) par l'ammoniaque ; précipitation de  $\text{AsO}^+\text{Ag}^3$  ; filtration sur Gooch ; lavage jusqu'à absence totale de Ag ; dissolution subséquente de  $\text{AsO}^+\text{Ag}^3$  dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  étendu, et finalement titrage de Ag par la méthode de Charpentier-Volhardt.

Cet aperçu succinct donne une idée de la longueur du dosage.

Il faut à un chimiste exercé plusieurs jours pour exécuter quelques dosages de ce genre. Cela n'est pas industriel.

Nous avons adopté la méthode décrite par Lunge. Nous l'avons examinée avec soin et comparée avec la méthode « standard » décrite plus haut.

*Mode opératoire.* — 20 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 66 B<sup>é</sup> sont étendus à 50 cc. environ par addition d'eau ; on fait passer  $\text{SO}^2$  (1) durant 10 minutes à froid, puis  $\text{CO}^2$  durant 20 minutes à l'ébullition.

On constate, au préalable, que  $\text{HCl}$  et  $\text{CO}^3\text{Ca}$  qui servent à la préparation du  $\text{CO}^2$  sont exempts d'arsenic.

Généralement, au bout de 10 minutes d'ébullition, le liquide ne dégage plus d'odeur de  $\text{SO}^2$  ; néanmoins, il faut encore continuer pendant 10 à 15 minutes le passage de  $\text{CO}^2$  pour être absolument sûr de l'absence totale de  $\text{SO}^2$ .

Cela fait, on fait passer le contenu du bécber dans une capsule d'un litre ; on rince 3 fois ; on ajoute du bicarbonate de soude pur par petites pincées avec une spatule jusqu'à neutralisation complète. Un excès de ce sel ne gêne pas (2).

On ajoute alors de l'iode N/20, en présence d'empois d'amidon, que nous préférons n'ajouter que lorsqu'on approche de la fin de la réaction.

Dans ces conditions, 1 cc. d'iode N/20 correspond à 2 milligr. 47 d'acide arsénieux ou à 1 milligr. 88 d'arsenic.

*Examen des résultats obtenus par cette méthode, comparative-ment avec la méthode pondérale.* — Il est évident que, si les pyrites étaient, même légèrement, antimonieuses et stannifères, le précipité contiendrait les 3 sulfures ; on risquerait donc d'avoir une surcharge sur l'arsenic, mais elle serait généralement faible.

Dans les acides que nous avons examinés et qui étaient préparés avec des pyrites d'origine espagnole, nous avons trouvé de 0 gr. 0002 à 0 gr. 0004 d'arsenic dans l'acide 66°.

La méthode volumétrique de Lunge donne des chiffres plutôt un peu faibles, mais, une fois le coefficient de réduction établi, cette méthode est très satisfaisante.

(1)  $\text{SO}^2$  est obtenu par l'action de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pur, exempt d'arsenic, sur du charbon de bourdaine dans un ballon de verre, ou mieux de silice fondue ; dans ces conditions,  $\text{SO}^2$  est absolument exempt d'arsenic, ce qu'il est facile de constater, car il ne doit exercer aucune action sur l'iode.

(2) Il importe d'employer du bicarbonate de soude chimiquement pur, qu'il est aisé de se procurer dans le commerce. Nous avons essayé l'emploi du carbonate de soude vendu par certaines maisons comme chimiquement pur ; or il réagissait sur l'iode et faussait les dosages. Nous n'employons plus que le bicarbonate pur.

## Examen critique de la méthode de Lunge pour le dosage rapide, par voie sèche, du soufre dans les résidus de grillage,

par M. J. B. PÉRÉGRIN.

La méthode indiquée par Lunge pour le dosage rapide du soufre des sulfures, dans les résidus de pyrites et de blends, est très intéressante, très rapide et suffisamment exacte pour des contrôles de fabrication.

Il importe néanmoins de l'examiner avec soin dans son mode opératoire et dans les réactions qui lui servent de base, afin d'éviter certains accidents qui peuvent se produire et qui faussent le dosage.

*Mode opératoire.* — On chauffe pendant 10 minutes, à l'aide d'une flamme de 3 centim. d'un bec Bunsen, dans un creuset de nickel, 3 gr. 20 du résidu finement pulvérisé (passé au tamis 120) avec 2 gr. de bicarbonate de soude pur ; on mélange intimement à l'aide d'un petit agitateur de verre à bout aplati ; lorsque les 10 minutes sont écoulées, on chauffe à pleine flamme du Bunsen, au rouge *très sombre* durant 20 minutes ; on doit éviter le frittage ; tout au plus peut-il se produire une légère agglomération (ce détail est très important).

Cela fait, on fait passer le contenu du creuset dans une capsule de 1/2 litre ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on épuise 4 fois à chaud par l'eau bouillante ; on lave 3 fois le filtre à plis ; on constate, si l'on a opéré conformément aux indications qui précèdent, que les derniers filtrats sont absolument exempts de bicarbonate de soude.

On a ainsi 700 à 750 cc. de liquide, qu'on titre avec HCl N/4 en présence de l'hélianthine ; soit  $a$  le nombre de cc. trouvé.

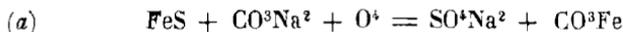
On a, d'autre part, titré le  $\text{CO}^3\text{NaH}$  (2 gr.) qui sert de témoin ; soit  $b$  le nombre de cc. d'HCl N/4 obtenu. Le calcul établit aisément que la teneur en soufre p. 100 est égale à  $\frac{b - a}{2}$ .

On arrive à faire ainsi de 20 à 30 dosages de soufre, et même davantage, avec deux opérateurs rapides.

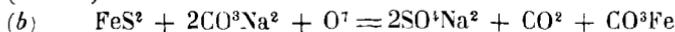
Examinons maintenant la valeur de cette méthode.

*Principe.* — On peut admettre, puisque le filtrat final ne contient pas de traces de sulfures alcalins (1) (même au nitro-prussiate), que les réactions peuvent être les suivantes :

(1)  $\text{FeS}$  est soluble dans  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  en solution et forme un liquide noir épais ; cela se produit surtout lorsqu'on surchauffe. Cette réaction accidentelle doit être évitée.



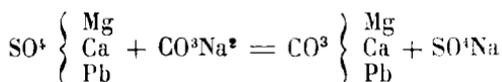
(restant)



La reprise par l'eau laisse sur filtre l'insoluble et un peu de  $\text{CO}^3\text{Fe}$  ou de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  ou de  $\text{FeO}$ .

Il est probable aussi que le faible chauffage du début a pour but d'éviter des pertes en soufre.

Les sulfates inexpugnables (Mg, Ca, Pb), ainsi que le  $\text{SO}^4\text{Ba}$  pouvant exister dans la gangue, ne peuvent réagir qu'après fusion d'après les formules suivantes :



mais elle ne peut se produire puisqu'on évite la fusion ; d'où il résulte que les sulfates en question sont inoffensifs.

*Conclusion pratique.* — D'une manière générale, on peut dire que cette méthode donne des résultats sensiblement moins élevés que l'attaque classique à l'eau régale ; il résulte d'une moyenne de plus de 2.000 essais pratiqués sous notre direction qu'on trouve, par exemple, de 1/4 à 1/3 en plus. Cet écart est à peu près constant.

En résumé, cette méthode, employée par les mêmes opérateurs, pratiquant le même mode de chauffage, pendant le même temps et dans des conditions identiques, est satisfaisante pour le contrôle de la fabrication. Elle présente en plus l'avantage d'être très rapide.

### **Dosage des charges dans les produits du caoutchouc,**

par M. J. B. PÉRÉGRIN.

L'incinération des produits manufacturés de l'industrie du caoutchouc, faite directement, est une méthode à rejeter, quelles que soient les précautions prises par l'opérateur.

Zn, Pb et Sb se trouvent, durant un temps appréciable, en présence de matières hydrocarbonées et de charbon. Il s'en volatilise donc une portion notable, ce qui fausse les résultats.

On peut obvier à cet inconvénient en émulsionnant les produits soumis à l'analyse, en poudre très tenue, avec des hydrocarbures lourds, sous des pressions élevées (15 à 20 kilos).

Cela fait, on procède par décantation ou mieux par filtration sous pression (Filtre Pontio), ou encore par essorage à l'aide

d'une turbine à grande vitesse (3.000 tours au moins par minute); on isole ainsi les charges, sans qu'elles soient pour ainsi dire altérées.

L'usage du pétrole lourd, bouillant au-dessus de 150°, est inefficace.

Weber (Carl Otto) dit à ce sujet (1) : « En ce qui concerne la  
« séparation du caoutchouc des matières minérales, Henriques  
« a proposé d'employer l'action dissolvante du pétrole bouillant  
« au-dessus de 150°.

« Néanmoins ce procédé est des plus mauvais, puisque ce sol-  
« vant attaque légèrement le caoutchouc seul.

« C'est pourquoi j'ai pensé à l'emploi de la nitrobenzine bouil-  
« lante, qui est un dissolvant plus puissant et qui produit des  
« solutions plus faciles à traiter que celles obtenues à l'aide du  
« pétrole.

« Mais ce dissolvant lui-même ne permet de dissoudre d'une  
« manière satisfaisante que les produits qui possèdent un coeffi-  
« cient de vulcanisation au-dessous de 4 p. 100, de telle sorte  
« que le nombre des produits, dans ce cas, étant très grand, le  
« dit procédé ne s'applique qu'à un nombre très restreint de  
« cas.... »

Il termine ainsi :

« Récemment, j'ai réussi à trouver, pour les échantillons à  
« haute vulcanisation, un dissolvant beaucoup plus efficace que  
« la nitrobenzine et le pétrole. Cette substance est l'alpha-nitro-  
« naphthalène.

« La rapidité avec laquelle ce corps dissout les mélanges vul-  
« canisés, possédant un coefficient de vulcanisation de 2 à 8 et  
« même 15, est absolument surprenante.

« Cette décomposition se produit de 170° à 180°.

« Alors que les solutions obtenues dans le traitement à la  
« nitrobenzine sont souvent très difficiles à traiter (les matières  
« minérales refusant de se déposer et formant souvent des solu-  
« tions impossibles à filtrer), au contraire, celles obtenues dans  
« le traitement à l'alpha-nitronaphthalène, après dissolution du  
« gel obtenu par le benzène et après un long dépôt, donnent des  
« filtrats absolument clairs. »

Suivent plusieurs pages explicatives du traitement sans qu'il soit nécessaire de recourir à une centrifugation.

On a préconisé aussi l'emploi de l'anisole, qui est capable de former à la longue des gels, à une douce température, avec la

(1) *Chemistry of India Rubber.*

gomme, ainsi qu'avec les factices et les brais, laissant ainsi un dépôt de charges inaltérées, qu'on peut séparer par centrifugation avec une très grande vitesse.

Le sulfure d'antimoine et le noir de fumée, qui sont les plus ténues d'entre les charges, arrivent ainsi à se séparer fort bien. Voici comment nous opérons :

On réduit à la râpe l'échantillon en une limaille grossière ; on en pèse 1 ou 2 gr. ; on ajoute 50 à 100 gr. d'anisol ; on chauffe à 100° durant 6 heures ; on agite à plusieurs reprises ; lorsque le caoutchouc a cessé de se gonfler (ce qui est long), on dilue avec un grand excès de benzine pure ; on attend pendant plusieurs jours et l'on centrifuge. Il ne se produit aucune décomposition qui puisse charbonner le caoutchouc.

Nous ne sommes pas partisan de l'emploi du salol, qui est très coûteux, ni du crésol, qui nous a donné des résultats médiocres.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Réaction pratique pour déceler l'acide picrique dans le sérum des malades atteints de pseudo-ictère.** — MM. CASTAIGNE et DESMOULIÈRES (*Académie de médecine*, séance du 31 octobre 1916). — Les moyens proposés jusqu'ici pour déceler la présence de l'acide picrique dans l'urine des soldats atteints de pseudo-ictère exigent un outillage et des connaissances spéciales.

MM. Castaigne et Desmoulières proposent une réaction pouvant être employée par les médecins avec un matériel rudimentaire. Après de nombreux essais, ils ont renoncé à effectuer la recherche sur les urines, et c'est sur le sérum du sang qu'ils opèrent. Par ponction veineuse ou par ventouses scarifiées, ils recueillent 15 à 20 cc. de sang, qu'ils additionnent du même volume de solution aqueuse d'acide trichloracétique au quart ; ils filtrent après agitation, et ils repassent sur le filtre jusqu'à obtention de liquide limpide ; en l'absence de l'acide picrique, ce liquide est toujours incolore ; si le liquide est un tant soit peu jaune, cette coloration est caractéristique de la présence de l'acide picrique.

On peut, pour plus de sûreté, faire la comparaison avec le sérum du sang pris sur un sujet normal ; on examine alors comparativement les tubes contenant les deux liquides en regardant de préférence dans l'axe des tubes ; on se rend compte ainsi de la moindre teinte jaune.

Si cet essai est positif, on peut alors en confirmer les résultats à l'aide des diverses réactions chimiques qui ont été proposées.

MM. Castaigne et Desmoulières ont constaté que, dans les cas d'ictère, même très foncé, dû à une maladie du foie ou des voies biliaires, la réaction du sérum est toujours négative, de même d'ailleurs que les réactions chimiques.

Dans plusieurs centaines d'essais de sérum pratiqués pour le dosage de l'urée dans le sang, MM. Castaigne et Desmoulières n'ont obtenu un liquide coloré en jaune que dans les cas où il y avait eu absorption d'acide picrique.

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Dosage du cuivre dans les minerais à basse teneur et dans les scories.** — M. F. O. HAWLEY (*Eng. and min. Journ.*, 1916, p. 307, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1916, p. 967). — *Scories.* — A 1 gr. de scorie, introduite avec un peu d'eau dans un vase conique, on ajoute 5 cc. d'un mélange formé de 1 partie de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , 1 partie d' $\text{AzO}^3\text{H}$  et 1 partie d'eau, puis 20 à 25 gouttes d'acide fluorhydrique; après ébullition, pour chasser les vapeurs nitreuses et le fluorure de silicium, on ajoute 10 cc. du mélange acide ci-dessus mentionné: on chauffe encore pendant quelques minutes; on refroidit, et l'on dilue avec 70 cc. d'eau; on neutralise avec  $\text{AzH}^3$ , dont on ajoute 10 cc. en excès, et l'on chauffe à 60-65°; on ajoute lentement une solution de cyanure de potassium, jusqu'à décoloration à peu près complète; 75 p. 100 environ du cuivre sont ainsi sous forme de cyanure; le liquide non filtré, en solution alcaline, est électrolysé avec une anode rotative de platine avec un courant de 0,25 amp. pendant environ 10 minutes, puis avec un courant de 0,50 amp. pendant 40 minutes, après quoi le courant est arrêté; le vase est alors enlevé et remplacé par un autre vase plein d'eau. Les électrodes sont ensuite immergées dans un volume semblable d'eau tiède contenant 7 cc. du mélange acide, et le courant est renversé de manière à redissoudre le cuivre déposé, ce qui demande 1 minute; on redresse alors le courant, et l'on dépose de nouveau le cuivre avec 0,6 à 1 ampère pendant 30 à 40 minutes.

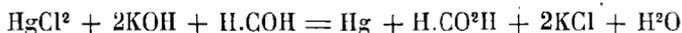
Finalement, la cathode est enlevée, rincée à l'eau distillée, puis à l'alcool, séchée et pesée.

*Minerais de cuivre.* — On décompose par  $\text{AzO}^3\text{H}$  et le chlorate de potassium, avec HCl, s'il est nécessaire, après quoi l'on ajoute 8 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , et l'on évapore jusqu'à fumées blanches; on ajoute alors 3 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  et 100 cc. d'eau, puis  $\text{AzH}^3$  et du cyanure de potassium.

La présence, dans le minerai ou dans la scorie, d'impuretés telles qu'antimoine, arsenic, bismuth, molybdène, sélénium, tellure, n'affecte pas les résultats.

P. T.

**Dosage du chlorure mercurique** — M. G. ADANTI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1916, p. 553). — La méthode indiquée par Utz est basée sur la réduction par l'aldéhyde formique en milieu alcalin :

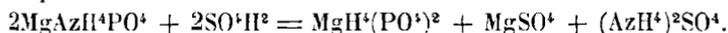


Une solution titrée d'iode, ajoutée en excès, transforme le mercure en iodure mercurique soluble. L'excès d'iode est titré par l'hyposulfite de soude.

*Mode opératoire.* — On introduit 1 gr. de sublimé ou une quantité déterminée de gaze ou de coton au sublimé dans une éprouvette de 250 cc. avec un peu d'eau et de chlorure de sodium ; on complète le volume ; on prélève 50 cc. de solution, à laquelle on ajoute 5 cc. de formol à 40 p. 100 et 10 cc. de potasse ou de soude à 33 p. 100 ; on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes, et on laisse refroidir ; la liqueur contenant le précipité noir de mercure réélué est neutralisée par l'acide acétique et filtrée ; le filtre est lavé, puis placé dans un verre avec son contenu, délayé avec 100 cc. d'eau et additionné de 20 cc. de solution N/10 d'iode ; par agitation, le mercure se dissout, et, dans la liqueur limpide, on titre l'excès d'iode à l'aide de l'hyposulfite de soude N/10

1 cc. de solution d'iode correspond à 0 gr. 01355 de chlorure mercurique. A. D.

**Dosage alcalimétrique de quelques métaux divalents sous la forme de leurs phosphates tribasiques.** — **Dosage volumétrique du cobalt et du nickel.** — MM. W. R. SCHOELLER et A. R. POWELL (*The Analyst*, 1916, p. 124). — L'analyse chimique des composés inorganiques tend de plus en plus à utiliser les méthodes volumétriques, plutôt que les méthodes gravimétriques, qui sont moins rapides. Stobba (1) avait indiqué une méthode pour le dosage de l'acide phosphorique basée sur la transformation du phosphate ammoniaco-magnésien en phosphate acide en présence d'un indicateur du groupe du méthylorange suivant l'équation :



Plus récemment Miles (2) a donné une méthode pour le dosage volumétrique du plomb. Les auteurs ont étudié un dosage alcalimétrique de quelques métaux capable de donner un phosphate tribasique du type général  $\text{M}''\text{AzH}^3\text{PO}^4$ , pouvant être obtenu sous forme cristalline, facilement filtrable et lavable.

*Magnésium.* — Ce métal est le seul qui ait toujours été séparé à

(1) *Zeitschr. f. analyst. Chemie*, 1877, 16, p. 100.

(2) *Journ. chem. Society*, 1915, 107, p. 988.

l'état de phosphate double répondant à la formule indiquée plus haut. Son dosage volumétrique évite de recourir à la calcination pour sa transformation en pyrophosphate. Au lieu de laver le précipité avec de l'ammoniaque diluée et de sécher le filtre et son contenu, les auteurs préfèrent déplacer avec de l'alcool à 50° l'ammoniaque provenant de la solution de lavage, mais en prenant soin d'enlever l'entonnoir contenant le précipité du vase dans lequel s'est faite la filtration et de le placer sur un autre vase contenant un peu d'eau acidulée, dans le but de prévenir une réabsorption des vapeurs ammoniacales par le filtre humide. Le précipité de phosphate ainsi traité est introduit, au moyen d'un jet de pissettes, dans un récipient convenable et titré directement avec une solution acide N/10 ou N/5 en présence de la teinture de cochenille; on peut aussi le dissoudre dans une quantité mesurée d'acide titré et déterminer l'excès de celui-ci avec une solution alcaline titrée, en employant comme indicateur le méthylorange ou mieux la teinture de cochenille.

*Zinc.* — Il est inutile d'énumérer tous les ennuis occasionnés pour le dosage de ce métal par les méthodes au ferrocyanure ou au sulfure de sodium. La détermination alcalimétrique du zinc a été décrite par Walker (1), et, quoique la précipitation à l'état de phosphate (2) demande un traitement préliminaire un peu plus compliqué que la méthode au ferrocyanure, c'est cependant la première qui est adoptée d'une façon plus générale.

*Cadmium.* — La seule méthode volumétrique qui ait été indiquée pour ce métal est la détermination, au moyen d'une solution de permanganate de potasse, de la proportion de sel ferreux produite par l'action du sulfure de cadmium sur une solution acide de sulfate ferrique. Ce mode opératoire, qui peut s'appliquer à beaucoup d'autres métaux, n'a trouvé aucune faveur dans les laboratoires métallurgiques. Par la méthode gravimétrique, le cadmium est pesé à l'état de sulfate.

Si l'on précipite une solution neutre de sulfate de cadmium avec un grand excès de phosphate d'ammoniaque, il se forme un phosphate de cadmium-ammonium qui se précipite sous forme de petits cristaux soyeux, lesquels peuvent être séchés à 105° et pesés directement ( $\text{CdAzH}^+\text{PO}_4 + \text{H}^2\text{O}$ ); on peut aussi calciner ce phosphate et le ramener à l'état de pyrophosphate.

Les auteurs dissolvent ce phosphate dans un acide titré, et, en raison du poids atomique très élevé du cadmium, ils préfèrent employer de l'acide N/10 (1 cc. = 0 gr. 00562 de Cd); l'excès d'acide est déterminé à l'aide d'une solution alcaline N/10 en présence de la teinture de cochenille, cet indicateur

(1) SETTON, *Volumetric Analysis*, 9<sup>e</sup> édition, 1904, p. 359.

(2) TREADWELL-HALL, *Analytical Chemistry*, Part. II, 3<sup>e</sup> édition, 1912, p. 140.

étant beaucoup plus sensible aux acides décinormaux que le méthylorange.

Les résultats obtenus sont bien concordants; cependant lorsque le cadmium est en grande proportion, il se produit, avec la cochenille, un effet de décoloration qui rend le point final assez difficile à saisir. Avec 0 gr. 10 de cadmium dans un volume de solution de 100 à 150 cc., la teinture de cochenille, au lieu de devenir violette, prend une teinte rouge pâle. Avec des proportions plus petites de cadmium, le point final est très aisément perceptible; il est donc nécessaire d'opérer avec une dose de cadmium inférieure à 0 gr. 10.

*Manganèse.* — La précipitation du manganèse à l'état de phosphate ammoniaco-manganique ne présente aucun avantage dans le cas du dosage de ce métal dans ses minerais; elle est au contraire intéressante pour l'analyse de ses sels. En traitant le précipité phosphatique comme il a été indiqué pour le cadmium, les auteurs ont trouvé des résultats un peu faibles; ils pensent que cela est dû à une légère perte provenant du lavage.

*Cobalt.* — La précipitation de ce métal à l'état de phosphate ammoniaco-cobaltique a été en premier lieu décrite par Dirwell (1). Les manières d'opérer ont été publiées par Clarke (2) et par Hope (3). Les auteurs ont remarqué que les propriétés du phosphate ammoniaco-cobaltique varient suivant le procédé employé. Clarke ajoute une quantité de phosphate d'ammoniaque égale à cinq fois le poids du cobalt et du nickel contenus, plus cinq parties d'HCl pour une partie de phosphate d'ammoniaque. Il ajoute ensuite de l'ammoniaque à la solution bouillante jusqu'à ce que le précipité soit redissous, et le liquide est ensuite agité pour précipiter le cobalt. Hope ajoute le même excès de phosphate d'ammoniaque, mais pas d'HCl. La solution bouillante est traitée par de l'ammoniaque étendue ajoutée goutte par goutte, avec une agitation continue, jusqu'à ce que le précipité amorphe de couleur bleue préalablement produit devienne rose. La différence essentielle entre les deux procédés tient surtout à la quantité d'ammoniaque ajoutée, et les propriétés des précipités obtenus diffèrent essentiellement comme le montre le tableau p. 34.

*Titration indirecte.* — La teinture de cochenille est le seul indicateur qui puisse être employé, car au-dessus de 0 g. 050 de cobalt, le méthylorange, en raison de la coloration rose de la solution, donne une fin de réaction indécise. Néanmoins, avec la cochenille, les résultats sont toujours trop élevés.

(1) *Chemical News*, 40, 268.

(2) *Chemical News*, 48, 267.

(3) BÉRINGER, *Textbook of Assaying*, 12<sup>e</sup> éd., 1910, p. 412.

Méthode de Clarke.	Méthode de Hope.
<p>Grains grossiers. Lilas foncé. Le précipité est généralement exempt de nickel, mais le filtrat contient toujours un peu de cobalt. Le précipité est lentement soluble dans l'acide N 5, lequel doit être ajouté en excès. Cet excès est ensuite déterminé (<i>Titrage indirect</i>).</p>	<p>Cristaux soyeux. Lilas pâle. Le filtrat est exempt de cobalt, mais le précipité contient toujours un peu de nickel. Le précipité est instantanément soluble dans l'acide N/5; on peut donc en faire le titrage directement.</p>

Les auteurs attribuent cette erreur en plus à l'action du cobalt sur l'indicateur; car ils ont observé qu'une addition de quelques gouttes d'une solution d'un sel neutre de cobalt à de l'eau distillée teintée avec de la teinture de cochenille produit une coloration rose foncé qui exige, pour disparaître, une goutte d'acide N/5. Toutefois, en titrant l'excès d'acidité, la coloration tourne au pourpre avant que la solution soit réellement alcaline. Toutes ces erreurs tendent donc à augmenter la proportion de cobalt, et, pour cette raison et aussi parce que le point final n'est pas aisément perceptible en présence d'une grande proportion de cobalt, les auteurs préfèrent la méthode directe décrite ci-après :

*Titrage direct.* — Le filtre contenant le précipité est déployé sur le bord d'un bécber; avec un peu d'eau, on fait tomber le précipité dans celui-ci; on laisse couler sur le filtre quelques gouttes de l'acide qui est employé pour le titrage, en en tenant compte bien entendu; on lave le filtre avec de l'eau, afin d'enlever l'acide en question; on jette le filtre devenu inutile, et l'on continue l'addition d'acide sur le précipité jusqu'à disparition de celui-ci (L'eau qui a servi à transporter le précipité dans le bécber et celle qui a été utilisée pour le lavage du filtre ne doivent pas donner un volume total supérieur à 30 cc.). Aucun indicateur n'est utile dans cette opération, car aussi faible que puisse être le précipité de phosphate, celui-ci communique une coloration lilas au liquide, et les moindres traces de celui-ci sont suffisamment visibles en raison de la lumière réfléchie sur les cristaux soyeux: de plus, on peut déterminer leur disparition à moins d'un dixième de cc. près, même en présence de fibres de papier. Ce procédé permet d'opérer sur une quantité assez importante de cobalt, à condition d'opérer sur la variété de phosphate instantanément soluble dans l'acide N/5. Si le précipité, qui est aisément contaminé par le nickel, contient une proportion trop importante de ce métal, on fait une seconde précipitation. Les résultats obtenus sont exacts.

*Nickel.* — Une méthode a été recommandée par Clarke (1) pour la séparation du nickel et du cobalt, basée sur la transformation du cobalt en sel de cobaltamine et la précipitation du nickel à l'état de phosphate ammoniaco-nickelique. Les auteurs ne recommandent point le dosage alcalimétrique de ce dernier composé, car il est beaucoup plus insoluble que les autres phosphates étudiés dans cette note, et, de plus, le dosage du nickel par la méthode de Moore au cyanure (2) est d'une exécution plus facile et donne des résultats aussi exacts; les auteurs cependant appellent l'attention sur le fait que, par précipitation du cobalt à l'état de phosphate ammoniaco-cobaltique, le filtrat faiblement ammoniacal contient le nickel, qui peut être déterminé par la méthode au cyanure sans autre manipulation; la seule précaution à prendre est de procéder immédiatement au titrage, car, dans ce filtrat, il se dépose graduellement un précipité d'un vert pâle très cristallin, pratiquement insoluble dans l'ammoniaque et contenant le nickel et l'acide phosphorique. Une fois formé, ce précipité exige un fort excès d'HCl pour se redissoudre; en additionnant cette solution d'ammoniaque en léger excès, on peut tirer le nickel de la manière usuelle.

La supériorité du procédé au phosphate sur toutes les autres méthodes, pour la séparation du nickel d'avec le cobalt, tient à ce que les deux métaux, une fois séparés, sont sous une forme convenable pour être dosés volumétriquement. Si une petite quantité de cobalt a échappé à la précipitation, ce qui provient de l'addition d'une trop grande proportion d'ammoniaque, on s'en aperçoit de suite en titrant le liquide contenant le nickel, car celui-ci prend un aspect noirâtre plus ou moins intense; la coloration du précipité de cobalt est aussi une indication sûre de sa contamination par le nickel; s'il est lilas clair, la séparation est parfaite; au contraire, si sa couleur est d'un rose sale, c'est qu'il contient du nickel et que, pour la séparation du cobalt, on a ajouté trop peu d'ammoniaque; dans ce cas, on redissout le précipité dans un peu d'acide, et on le reprécipite, ce qui ne demande que quelques minutes. Le poids atomique du nickel et celui du cobalt étant sensiblement les mêmes, on peut compter le nickel comme cobalt ou inversement.

Afin d'effectuer la précipitation dans de bonnes conditions, les auteurs ajoutent 5 gr. de chlorure d'ammonium et procèdent à deux précipitations du cobalt si cela est nécessaire.

Le cobalt est dosé volumétriquement par addition directe d'acide titré et sans indicateur. H. C.

(1) *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1896, 25, p. 866.

(2) *SUTTON, loco citato*, p. 251-252.

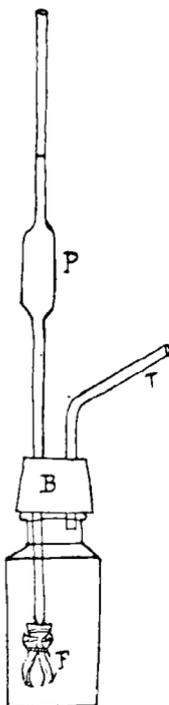
### Méthode rapide pour le dosage des matières grasses dans les substances pulvérulentes. —

M. S. B. PHILLIPS (*The Analyst*, 1916, p. 123). — Cette méthode consiste à agiter une quantité pesée de substance dans une quantité mesurée de dissolvant à la température du laboratoire et à déterminer la matière grasse dans une partie aliquote de la solution filtrée. Cette méthode est similaire en principe au procédé de Neumann, mais l'appareil employé dans le cas présent facilite beaucoup l'opération, car une analyse peut être faite en une heure, et cette rapidité dépend surtout de la faculté de pouvoir filtrer directement dans la pipette servant à mesurer.

Le dissolvant employé est le trichloroéthylène, composé qui a été recommandé par L. Gowling-Scopes ; il a l'avantage sur l'éther d'être peu volatil et, par suite, de rendre presque nulle l'erreur due à l'évaporation. La filtration est obtenue dans l'appareil par la pression de préférence à la suction, cette dernière causant toujours une perte par évaporation.

On fait usage de l'appareil que représente la figure ci-contre, et qui se compose d'une fiole en verre épais, à large ouverture, d'une contenance de 200 cc. environ, fermée par un bouchon B soigneusement ajusté, dans lequel sont fixés la pipette de mesure P et le tube de pression T. L'extrémité inférieure de la pipette porte un bouchon sur lequel est adapté le dispositif de filtration F, constitué simplement par deux doubles filtres ordinaires de 9 centim. de diamètre, ligaturés sur le bouchon et formant ainsi une sorte de cartouche de Soxhlet.

La substance est pesée dans un petit tube équilibré, et l'on en prend un poids contenant de 1 gr. 5 à 3 gr. 5 de matière grasse ; on transvase la substance dans la fiole, en enlevant, au moyen d'un peu de sable, les dernières traces qui pourraient rester dans le tube ; au moyen d'une pipette, on mesure 100 cc. exactement de trichloroéthylène, qu'on verse dans la fiole ; on replace le bouchon muni des accessoires précédemment indiqués ; on agite pendant quelques secondes, et l'on abandonne au repos pendant un quart d'heure environ ; au bout de ce temps, on applique la pression par le tube T jusqu'à ce que le liquide filtré atteigne le volume de 20 cc. ; cette quantité de liquide est placée dans une capsule tarée, qu'on chauffe sur un bain d'huile à 150°, jusqu'à élimination complète du dissolvant, ce qui demande environ une heure. Après refroidissement, on pèse le capsule.



La solution de matière grasse dans le dissolvant donne une augmentation de volume; c'est pourquoi il est nécessaire de multiplier le poids de matière grasse obtenu pour 20 cc. de solution par un facteur variable suivant la proportion trouvée. Les facteurs suivants ont été déterminés pour le dosage du beurre de cacao dans le cacao ou dans le chocolat.

Poids de matière grasse dans 20 cc. de solution	Facteur donnant la proportion p. 100 de matière grasse
0 gr. 300	5 gr. 040
0 350	5 055
0 400	5 085
0 450	5 100
0 500	5 110
0 550	5 122
0 600	5 133
0 650	5 148
0 700	5 165

La pression exigée pour la filtration correspond à 100 millimètres de mercure environ. H. C.

**Sur le salvarsan et le néosalvarsan.** — M. J. WEBSTER (*The Analyst*, 1916, p. 231). — Le salvarsan, 606 ou *kharsivan*, comme on l'appelle en Angleterre, et le néosalvarsan ou *néokarsivan* sont actuellement employés pour le traitement de la syphilis. Si l'on suit l'évolution de ces produits, on peut voir que le but des expérimentateurs a été de trouver un composé non toxique pour le malade, mais toxique pour le *spirochaetes pallida*; ces produits sont donc parasitotropiques et non organotropiques. L'expérience a prouvé que les composés arsenicaux dans lesquels l'arsenic est combiné avec un noyau benzénique sont ceux qui donnent les meilleurs résultats.

Le premier des composés de ce genre a été l'atoxyl ou par-amino-phénylarséniate de sodium  $AzH^2$ ,  $C^6H^4As$   $\begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow O \\ \swarrow O.Na \end{matrix}$ , qui, possédant une action fortement toxique sur les parasites, n'est pas complètement exempt d'une faible action organotropique; il possède une action manifeste sur le nerf optique, et, dans quelques cas, il peut amener la cécité complète.

Pour l'atoxyl, il est important de noter que la première formule de ce corps qui a été donnée était la suivante :

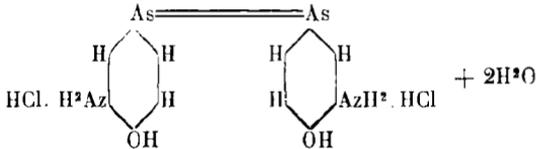
$C^6H^5$ ,  $AzHAS$   $\begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow O \\ \swarrow O.Na \end{matrix}$ , qui indiquait que le groupe amino était

directement lié à l'arsenic, mais il a été prouvé que cela n'était pas exact.

Le salvarsan ou 606 a été trouvé par Ehrlich et Bertheim. Ce

composé est le diamino-dihydroxy-arsénobenzène-dichlorhydrate ; il dérive de l'atoxyl ; il possède une très haute action parasitotrope, mais une très faible action organotrope ; son effet sur le nerf optique est peu sensible.

La formule du salvarsan avait été donnée au début comme la suivante :  $C^{12}H^{12}Az^2O^2As^2, 2HCl$ , contenant 34 p. 100 d'arsenic. Gaebel a montré que la formule correcte doit être  $C^{12}H^{12}Az^2O^2As^2, 2HCl + 2H^2O$ , ne contenant que 31,6 p. 100 d'arsenic. Cette formule développée est la suivante :



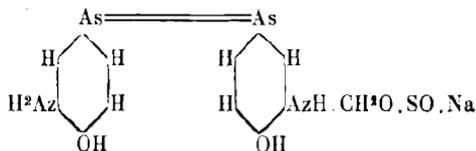
Le salvarsan peut être distingué des composés inorganiques de l'arsenic par les essais suivants : 1° L'hydrogène sulfuré ne donne aucun précipité avec le salvarsan, même après avoir été préalablement porté à l'ébullition avec HCl ; 2° La solution chlorhydrique de chlorure stanneux donne un précipité jaune, soluble à chaud et réapparaissant par refroidissement. tandis que, avec les composés inorganiques d'arsenic, ce réactif donne une coloration brune ou un précipité brun.

La molécule organique du salvarsan peut être mise en évidence par les réactions colorées données par ses dérivés diazoïques avec l' $\alpha$  naphtylamine ou la résorcine.

Le néosalvarsan produit les mêmes effets physiologiques et thérapeutiques que le salvarsan, mais il donne une solution neutre. Le salvarsan donne une solution acide, qui, avant l'injection, doit être neutralisée par la soude ; celle-ci donne au début un précipité qui se redissout par addition d'une plus grande quantité de ce réactif, ajouté en proportion juste suffisante pour obtenir une solution parfaitement limpide.

Pur l'introduction dans la molécule du salvarsan d'un radical sulfoxyméthylène, on obtient le néo-salvarsan, qui a la propriété d'être soluble dans l'eau, en donnant une solution neutre.

La formule du néosalvarsan est la suivante :



Par l'introduction d'un groupe nouveau dans le molécule, l'arsenic contenu n'est plus que les deux tiers de celui du salvar-

san, et; par conséquent, la dose correspondante à employer de néosalvarsan est de une fois et demi celle du salvarsan. H. C.

**Dosage de l'acide formique en solution et dans l'urine.** — M. O. RIESSER (*Zeit. Phys. Chemie*, 1915, p. 355, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1916, p. 962). — La solution (30 cc.) contenant l'acide formique (10 à 20 milligr.) est chauffée pendant 6 heures au bain-marie avec un grand excès d'une solution contenant 200 gr. de chlorure mercurique, 300 gr. d'acétate de sodium et 80 gr. de chlorure de sodium par litre.

Le mélange est refroidi, et, sans filtrer le calomel qui s'est formé, on le traite par 10 cc. d'une solution à 25 p. 100 d'IHCl, par un excès d'une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium (4 gr. de KI pour chaque 10 cc. de la solution de chlorure mercurique ajoutée à l'origine) et par un excès de solution d'iode N/10.

Le calomel est converti quantitativement en bichlorure de mercure selon l'équation



La solution limpide est alors titrée par une solution d'hyposulfite de soude N/10, en employant l'empois d'amidon comme indicateur.

Le nombre de cc. d'iode N/10 utilisé pour transformer le calomel en chlorure mercurique, multiplié par 0,0023, représente en grammes la quantité d'acide formique existant dans le volume de solution pris pour l'analyse. P. T.

## BIBLIOGRAPHIE

**Exposition du matériel de laboratoire de fabrication exclusivement française**, par M. L. LINDET, in-4, 26 pages, avec 3 figures et 3 planches hors texte (Extrait du *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale* de juillet-août 1916).

Nos lecteurs se souviennent de la belle Exposition du matériel de laboratoire tenue dans les locaux de la Société d'encouragement, du 11 au 14 juin dernier, et dont notre excellent collègue M. René Dage a donné une description dans le n° d'août des *Annales de chimie analytique*. Cette Exposition, fort bien réussie, a fait honneur aux industriels exposants, ainsi qu'aux organisateurs de cette manifestation scientifique et patriotique.

On lira avec le plus vif intérêt le rapport très documenté de M. Lindet, le sympathique président de la Société d'encouragement, à l'initiative duquel sont dus l'organisation et le succès de ladite Exposition, démonstration vivante de l'activité de notre industrie natio-

nale tendant à affranchir nos laboratoires de l'importation allemande. Après un bref exposé de la question, le rapport de M. Lindet passe successivement en revue la *verrerie fine de laboratoire* ; les *tubes de verre* ; la *verrerie dite soufflée* ; les *verres d'optique*, la *porcelaine de laboratoire* ; les *filtres en terre poreuse* ; les *pièces industrielles en grés et en porcelaine* ; les *produits réfractaires, produits céramiques isolants, montres fusibles* ; le *papier à filtrer pour analyses* ; les *capsules en alliage d'or et de platine* ; les *balances de précision* ; les *microscopes* ; les *appareils mécaniques destinés aux laboratoires*, et il termine par de brèves *conclusions* intéressantes, dont s'inspireront nos fabricants.

D. SIDERSKY.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

### DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

---

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 20, Boulevard Richard-Lenoir, Paris, 11<sup>e</sup>.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris, 6<sup>e</sup>.

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.

L'Association des anciens élèves du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève nous prie de faire savoir qu'elle peut offrir des chimistes capables et expérimentés dans tous les domaines se rattachant à la chimie. — Adresser les demandes à l'École de chimie, à Genève.

---

Le Gérant : C. CRINON.

---

CAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>

## TRAVAUX ORIGINAUX

---

### Recherche de petites quantités de sélénium et distinction d'avec l'arsenic,

par M. Jean MEUNIER.

L'acide sélénieux et les sélérites en solution sont réduits par l'hydrogène naissant et se transforment en hydrogène sélénié  $H^2Se$ , gaz qui se décompose facilement par la chaleur avec dépôt de sélénium. Cet élément se comporte donc comme l'arsenic, et il apparaît de la même façon dans les essais à l'appareil de Marsh. S'il est en proportion tant soit peu notable, la distinction en est facile ; mais il n'en est pas ainsi dans le cas où il existe en faible trace ; la confusion est alors possible. Dans la pratique, ce cas peut être d'autant plus fréquent que l'acide sulfurique dont on se sert ou qu'on essaye est produit avec des pyrites qui sont une source habituelle d'arsenic et de sélénium.

Voici comment j'ai établi la recherche du sélénium à l'appareil de Marsh :

L'appareil étant monté dans les conditions ordinaires, l'hydrogène est produit par le zinc redistillé, attaqué par l'acide sulfurique pur étendu et additionné de quelques gouttes de chlorure de platine. Pour que la pureté des réactifs soit démontrée, l'hydrogène doit passer pendant 1 heure dans le tube de verre chauffé, sans y laisser de dépôt à la suite de la flamme. Après cette épreuve, j'ajoute dans le flacon à l'hydrogène 1 cc. d'une solution contenant 1 centigr. d'acide sélénieux ; au bout de quelques minutes, il apparaît dans le tube de verre un dépôt qui s'accroît. L'opération est continuée jusqu'à ce qu'il n'augmente plus, ce qui peut exiger 2 heures. En de pareilles conditions, le dépôt est considérable ; il occupe plus de 1 centim. de longueur dans le tube et possède, spécialement dans sa partie la plus épaisse, la coloration rouge du sélénium. Il ne peut être ainsi confondu avec l'arsenic, bien que, par sublimation, il puisse passer au gris d'acier.

Il ne se présente pas ainsi lorsque la proportion est cent ou mille fois moindre que ci-dessus. On remarque alors dans le tube un faible anneau à reflet brillant, analogue à celui de l'arsenic. Par sublimation dans le tube ouvert, il s'oxyde et se transforme en acide sélénieux blanc ; de même l'arsenic passe à

MARS 1917

l'état d'acide arsénieux également blanc. En pareil cas, la très faible quantité de substance rend délicate la différenciation au moyen des dissolvants.

J'ai employé, pour rechercher le sélénium, un autre procédé, qui convient à la recherche de l'arsenic.

Il consiste à faire passer, dans la solution chauffée, un courant d'hydrogène sulfuré, auquel on peut ajouter, sans que cela soit indispensable, un peu d'acide sulfureux. En prolongeant l'action du courant, on obtient un trouble dû à la précipitation du soufre très divisé, entraînant avec lui le sélénium et l'arsenic, s'il en existe, à l'état de sulfure. On parvient facilement à agglutiner le soufre servant ainsi de véhicule, en maintenant le liquide sur le bain-marie et en l'agitant au besoin. Lorsque le soufre agglutiné contient du sélénium, il prend une coloration brune; le sulfure d'arsenic n'altérerait pas la couleur jaune du soufre : on distingue donc ainsi sans peine le sélénium et l'arsenic. Après avoir desséché les flocons bruns, on peut les introduire dans un petit tube fermé par un bout et séparer le soufre d'avec le sélénium en sublimant avec précaution. Le résidu noir obtenu par  $H^2S$  est considéré par certains auteurs comme une combinaison de sélénium et de soufre, ce qui paraît vraisemblable.

Les faits précédents peuvent avoir de l'intérêt pour les recherches chimico-physiologiques, mais ils en présentent peut-être davantage au point de vue de la fabrication de l'acide sulfurique, particulièrement par le procédé de contact catalytique. Il est connu que, dans ce procédé, il faut dépouiller complètement le gaz sulfureux provenant du grillage des pyrites de l'arsenic qu'il entraîne; sinon le catalyseur, constitué par de l'amiante platinée, est rapidement mis hors d'usage. De même la surface du catalyseur s'altère au bout d'un certain temps par le dépôt des poussières entraînées par le courant de gaz sulfureux, qui ne peuvent être arrêtées complètement à la sortie des fours. Pour rendre au catalyseur son activité, il faut le débarrasser de ces poussières. Dans ce but, on a imaginé, en 1898, d'imprégner le catalyseur d'un sulfate soluble alcalin ou magnésien; il suffit donc de le laver à l'eau pour dissoudre ce sulfate et entraîner conséquemment les poussières. On achève le nettoyage par un traitement à l'acide chlorhydrique. Il est essentiel que le sulfate magnésien employé soit exempt d'arsenic. L'analyste peut être trompé à cet égard par la présence du sélénium. Dans ce cas, il convient d'essayer le sulfate magnésien en opérant sur 40 ou 20 gr. au moyen des méthodes ci-dessus, qui, complétées l'une par l'autre, permettent d'arriver à une conclusion formelle.

Le minéral magnésien qui sert à préparer le sulfate est généralement la dolomie ; on ne peut attribuer à cette substance la présence du sélénium ; il faut donc l'attribuer à l'acide sulfurique. Il se forme dans la préparation des traces de sélénite magnésien qui demeurent dans le sulfate.

### **Le glutose,**

par M. H. PELLET,

C'est en 1897 que MM. Alberda van Ekenstein et Lobry de Bruyn ont annoncé la découverte du *glutose*.

Voici ce que dit M. L. Maquenne sur cette nouvelle substance (*Les sucres, principaux dérivés*, 1900, p. 554).

« Le glutose ( $C^6H^{12}O^6$ ) est l'un des produits d'isomérisation « (ou un mélange d'autres produits encore inconnus) qui prennent naissance lorsqu'on soumet le glucose, le mannose ou le « lévulose à l'action des alcalis ; il se forme à peu près seul lorsqu'on traite le lévulose ordinaire par l'hydrate de plomb à « 100°.

« Pour le préparer, on chauffe pendant une heure au bain-  
« marie une solution de lévulose à 20 p. 100 avec un poids  
« d'oxyde de plomb égal au dixième de celui du sucre ; puis on  
« sépare le plomb dissous au moyen de l'alcool et d'une solution  
« d'acide tartrique ; on chasse l'alcool par distillation, et l'on fait  
« fermenter la liqueur aqueuse.

« Le résidu est une solution de glutose presque pur. Le glu-  
« tose est incristallisable, inactif et non fermentescible ; son  
« pouvoir réducteur est sensiblement la moitié de celui du glu-  
« cose (sucre inverti) ».

MM. Alberda van Ekenstein et Lobry de Bruyn ont constaté la présence du glutose dans les mélasses de canne à sucre.

En effet, le jus de canne industriel renferme toujours plus ou moins de sucre inverti (donc du lévulose), et, sous l'influence de la chaux ajoutée pour la défécation et la clarification du jus brut, il y a formation de glutose en quantité variable, suivant la teneur initiale du jus en réducteur, le degré d'alcalinité du jus, etc.

Ce glutose se retrouve dans la mélasse, avec tout le réducteur non détruit, si bien que les mélasses de canne peuvent contenir 8, 10, 15 et 20 p. 100 de principes réducteurs comprenant une certaine proportion de glutose.

*Dosage du glutose.* — Le glutose étant infermentescible, nous avons pensé que le meilleur moyen de le doser était de soumettre les matières qui pouvaient en renfermer à une fermentation con-

duite de manière à obtenir la fermentation complète de tous les produits connus et ne laisser que le glucose.

Nous avons, en effet, constaté que les pentoses (arabinose, xylose) considérés jusqu'ici comme infermentescibles, disparaissent peu à peu des liquides qu'on soumet à la fermentation et dans lesquels on en a introduit une certaine proportion, et cette disparition est d'autant plus rapide qu'on a employé plus de levure.

D'autre part, le raffinose, qui ne fermente que partiellement avec la levure haute, fermente complètement en présence de la levure basse. Enfin, nous avons constaté que, en mettant des quantités considérables de levure au départ dans des liquides ne renfermant que 5 p. 100 de matières fermentescibles, tous les sucres bien connus, tels que le saccharose, le lévulose et le dextrose, ne laissent, après un temps déterminé, aucune trace de principe réducteur. Le mannose est également tout à fait transformé par la levure.

Prenons maintenant le cas d'une mélasse de canne, dans laquelle il s'agit de déterminer le glucose.

On délaye 100 gr. de mélasse dans 600 cc. d'eau environ; on ajoute la valeur de 1 cc. 5 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 66 (ou 10 cc. de solution d'acide sulfurique par litre); on pèse 50 gr. de levure pressée, dite de basse fermentation, qu'on délaie peu à peu au mortier avec de l'eau; on complète le volume de 1 litre; on agite; on verse le tout dans un flacon de 2 litres, et l'on abandonne le mélange à la température ordinaire. La fermentation commence rapidement; au bout de 24 heures, elle est souvent terminée, mais on n'a pas besoin de doser les réducteurs restant après ce délai, à moins qu'on ne veuille suivre la disparition progressive de ces réducteurs; au bout de 72 heures, on dose de la manière suivante les réducteurs non fermentés: on prend 100 cc. du liquide, qu'on introduit dans un ballon de 200 cc.; on ajoute 10 cc. d'une solution d'acétate neutre de plomb; on complète 200 cc.; on agite et l'on filtre; on prend 100 cc. du filtratum, qu'on additionne de 10 cc. d'une solution de carbonate de soude saturée à froid, afin de précipiter le plomb resté en solution et la chaux que contient souvent la mélasse; on agite et l'on filtre; on prend 55 cc. de ce nouveau filtratum, qu'on verse dans un vase à précipité d'environ 175 à 200 cc.; on y ajoute 50 cc. de liqueur cupro-protassique récemment préparée, ou préparée au moment même à l'aide des deux liqueurs mélangées à volumes égaux (c'est-à-dire de la liqueur double de sulfate de cuivre contenant 69,28 de sulfate cristallisé par litre et de la liqueur tartro-sodique également dou-

ble); on porte au bain-marie le mélange de liqueur bleue et de la liqueur à analyser jusqu'à ce que le liquide intérieur ait atteint une température de 63-65°; on continue de chauffer pour maintenir la même température pendant 30 minutes; on a préparé, d'autre part, deux filtres à analyse ayant le même poids, ou s'équilibrant; chaque filtre est placé sur un entonnoir; on les humecte complètement d'eau distillée, et tout l'excès d'eau est rejeté; sur l'un de ces filtres, on verse le liquide qui a été chauffé à 63-65°, et, lorsque tout le liquide est filtré, on s'assure qu'il ne renferme plus trace d'oxydure de cuivre; s'il en contient, on procède à une nouvelle filtration; le liquide filtré, avant qu'on ait employé de l'eau pour le lavage, est passé à travers le filtre n° 2, qui servira de témoin; on lave alors complètement le vase et le filtre n° 1 à l'aide de l'eau distillée bouillante, jusqu'à cessation de toute alcalinité; on soumet au même lavage le filtre n° 2; on sèche jusqu'à poids constant. Le filtre témoin est mis d'un côté de la balance, et l'on prend la différence de poids, qui donne ainsi le poids d'oxyde rouge de cuivre desséché.

Pour calculer le poids du réducteur, on utilise le coefficient 0,504, qui transforme le poids d'oxyde rouge en réducteur ordinaire (sucre inverti).

Supposons un poids de 0 gr. 140 d'oxyde rouge séché; en multipliant par 0,504, on obtient 0 gr. 0705 de réducteur non fermenté, et ce pour 55 cc. de liquide ou 50 cc. de liquide initial doublé.

Si 50 cc. = 0 gr. 0705, 200 cc. = 0 gr. 282 de réducteurs pour 100 cc., soit 2 gr. 82 pour 1 litre contenant 100 gr. de mélasse.

La dessiccation de l'oxyde rouge de cuivre pour le dosage des réducteurs a été indiqué il y a bien des années, mais elle n'était pas généralement adoptée; elle a été reprise il y a quelques années par MM. Munroe et Walker; cette méthode est très pratique et très simple.

Le chauffage du liquide à analyser à 63-65° avec la liqueur cuprique a été déduit de nos essais concernant l'influence exercée sur la liqueur cuprique par les matières étrangères au réducteur et aussi par le saccharose.

En effet, si l'on dépasse la température de 63-65°, et surtout si l'on chauffe trop longtemps, les matières étrangères réduisent la liqueur cupropotassique; la dose de réducteurs augmente avec la température et avec la durée du chauffage, ainsi qu'on peut le voir par les essais ci-après, et ce malgré l'absence de sucre cristallisable :

	Produit infermenté par litre
Chauffage à 63-65°, pendant 10 minutes. . .	4,43
— — — pendant 22 minutes. . .	4,56
— à 90°, pendant 3 minutes. . .	5,18
— à l'ébullition pendant 3 minutes. . .	6,70

On répète le dosage du réducteur infermenté sur le liquide mis en expérience après 48 ou 72 heures, et l'on constate en général qu'il n'y a pas eu de diminution de réducteurs ou que la diminution est minime.

Un troisième dosage, exécuté après un nouveau délai de 48 ou 72 heures, fixe la dose du réducteur infermenté p.100 de la mélasse essayée. La proportion trouvée est multipliée par deux pour avoir le *glucose*, cette substance réduisant moitié moins de liqueur cuprique que le sucre inverti.

Des dosages de glucose par notre méthode nous ont donné des quantités variant de 2,60 à 5,60 p.100 de mélasse de canne; en général, la proportion de glucose a augmenté avec la dose initiale du réducteur total p.100 de mélasse. Même après un délai de quinze jours, le *glucose* reste fixe malgré l'apparition d'une moisissure. En prolongeant la durée du contact, les moisissures augmentent et le glucose disparaît peu à peu.

Si l'on ne dispose pas de levure basse (type levure Karcher), on peut utiliser la levure haute (type levure de boulangeries), surtout si l'on doit essayer des produits issus de la sucrerie de canne, dans lesquels le raffinose n'a pas encore été signalé en proportion appréciable.

Si l'on a des mélanges dans lesquels il peut y avoir du raffinose (produits de la betterave), il est indispensable d'employer la levure basse pour assurer la fermentation complète du raffinose.

Avec une forte dose de levure et une durée suffisante de contact, les pentoses disparaissent complètement (sans toutefois donner de l'alcool), ainsi que le saccharose, le lévulose, le dextrose et le mannose, pour ne laisser que le glucose, qui résiste même à l'action des moisissures qui se développent généralement sur les liquides fermentés qu'on abandonne pendant 10, 12 et 20 jours à la température ordinaire.

Nous rappelons que, pour le dosage du sucre inverti ou de ses constituants (dextrose et lévulose), il suffit de chauffer le mélange de la liqueur cuprique à 63-65° pendant 10 minutes. Cette durée de chauffage est insuffisante pour obtenir la réduction d'un certain nombre de réducteurs tels que l'arabinose, le xylose et le

glucose. En ce qui concerne ces produits, une durée minima de 20 minutes est indispensable pour obtenir leur action complète sur la liqueur cupro-potassique ; il est préférable pratiquement de chauffer pendant 30 minutes.

Comme, dans le liquide fermenté où l'on veut doser le glucose infermenté, il n'y a pas de saccharose, on n'a pas à craindre une action quelconque de ce sucre sur la liqueur bleue.

Il peut y avoir seulement une légère augmentation du réducteur infermenté résultant de l'action des matières organiques sur la liqueur cuprique en portant la durée du chauffage de 10 à 30 minutes, mais des essais spéciaux nous ont montré que cette action ne contribue jamais à augmenter de plus de 0,1 à 0,2 la dose de réducteur par litre, ce qui est peu pour une proportion de 1,3 à 2,8 de réducteur non fermenté, tandis que, si l'on ne chauffait que pendant 10 minutes, on ne doserait que 70 à 80 p. 100 du réducteur non fermenté. L'écart serait beaucoup plus considérable.

---

### **Méthode de dosage de l'alcool éthylique en solutions étendues (1 à 10 p. 1.000). Application de cette méthode à l'urine,**

par M. VILLEDIEU, et M. HÉBERT,  
professeur à l'École de médecine et ingénieur I. C. N.  
et de pharmacie de Tours.

Ayant eu, dans une expertise, à évaluer la quantité d'alcool existant en solution très diluée dans une urine, il nous a paru intéressant d'examiner si la méthode de recherche qualitative de l'alcool par transformation de ce corps en iodoforme ne pourrait pas être utilisée pour le dosage de cette substance.

Cette opération, analogue à celle décrite par Argenson pour le dosage de l'acétone dans l'urine, ne peut donner de résultats que si l'on a soin d'opérer parallèlement avec des solutions types de titre alcoolique connu ; comme dans toutes les réactions organiques du même genre, il n'y a qu'une faible partie du produit qui entre en réaction, et nous avons cherché tout d'abord si, en opérant dans des conditions toujours identiques, les résultats donnés par des solutions semblables étaient comparables.

Nous avons préparé des mélanges d'alcool et d'eau dont les teneurs en alcool variaient de 1 à 10 p. 1.000.

100 cc. du liquide étaient versés dans un grand vase à fond plat en verre de Bohême ; ils étaient additionnés de 10 cc. d'une solution obtenue en diluant de moitié une solution de soude du commerce de densité 1,35. La solution d'iode employée était

une solution préparée en dissolvant 105 gr. d'iode et 180 gr. d'iodure de potassium dans un litre d'eau. Cette solution étant ajoutée peu à peu en milieu alcalin, l'iode disparaît d'abord assez rapidement, et le liquide prend une teinte jaune clair ; l'addition de la solution iodique est continuée goutte à goutte jusqu'à obtention d'une coloration rougeâtre indiquant nettement la présence de l'iode en excès ; 25 à 30 cc. sont généralement nécessaires pour arriver à cette coloration. Les vases étaient abandonnés pendant 3 heures à la température du laboratoire ; au bout de ce temps, on y ajoutait quelques gouttes de la première solution iodique jusqu'à ce que le liquide reprit la teinte jaune clair primitive. Les vases étaient laissés dans un endroit frais pendant 18 heures environ. Pour les liquides relativement assez riches en alcool, on voyait immédiatement se former le précipité d'iodoforme ; pour les liquides dont la richesse alcoolique était comprise entre 1 et 3 p. 1.000, il était parfois nécessaire d'amener la cristallisation en frottant un agitateur contre les parois du verre. A la suite de ces deux opérations (contact avec la solution d'iode et amorçage de la cristallisation), on laissait l'iodoforme cristalliser pendant 24 heures.

Les précipités étaient alors filtrés, lavés avec de l'eau aussi froide que possible jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent. Le filtre, séché rapidement entre des feuilles de papier buvard, était introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 30 cc. d'une solution alcoolique de potasse saturée à froid. L'iodoforme était ainsi transformé en iodure de potassium.

L'ébullition était maintenue pendant 20 minutes ; puis le contenu du ballon était jeté avec le filtre dans un grand vase de verre de Bohême et acidifié par environ 5 cc. d'acide azotique exempt d'HCl. On ajoutait alors 20 cc. de solution N/100 d'azotate d'argent, puis 5 cc. de solution saturée d'alun de fer, et l'on titrait l'excès d'argent à l'aide d'une solution N/100 de sulfocyanate. Soit  $n$  le nombre de cc. employés ;  $20 - n$  représentent le nombre de cc. de solution N/100 d'azotate d'argent nécessaires pour précipiter l'iodure de potassium formé dans la réaction.

Les chiffres obtenus ont été les suivants :

Teneur en alcool pour 100 cc.	Nombre de cc. de solution N/100 d'azotate d'argent	
	Trouvés	Moyenne
0,1 . . . . .	1,7—2,0—2,0	1,9
0,2 . . . . .	2,8—3,0—2,9	2,9

0,3 . . . . .	3,6—3,8—3,7	3,7
0,4 . . . . .	4,1—4,3—4,5	4,3
0,5 . . . . .	4,8—5,2—5,0	5,0
0,6 . . . . .	5,6—5,9—5,9	5,8
0,7 . . . . .	6,6—6,9—6,9	6,7
1,0 . . . . .	8,9—8,6—8,9	8,8

Si l'on étudie les résultats obtenus, on constate :

1<sup>o</sup> Que la quantité d'alcool transformée en iodoforme est toujours la même pour une même dilution.

2<sup>o</sup> En opérant dans des conditions identiques à celles décrites précédemment et en rapportant les résultats obtenus à deux axes de coordonnées rectangulaires, le tracé qu'on obtient est sensiblement une droite représentée par l'équation :

$$y = ax + b$$

dans laquelle  $y$  est le nombre de cc. de solution N/100 d'azotate d'argent employés,  $x$  la quantité d'alcool contenue dans 100cc. de liquide,  $a$  et  $b$  des constantes ayant pour valeurs respectives  $a = 7,50$  et  $b = 1,25$ . Comme  $y$  est donné par l'expérience, il en résulte que la quantité d'alcool cherchée sera égale à :

$$x = \frac{y - b}{a} = \frac{y - 1,25}{7,50}.$$

Cette méthode vient ainsi compléter celle que Nicloux a proposée pour le dosage de l'alcool dans les solutions n'en renfermant que de 1/500 à 1/3000 (1).

*Applications à l'urine.* — L'alcool, en présence de l'iode en milieu sodique, est transformé en iodoforme, facilement caractérisable par son odeur et par la forme hexagonale des cristaux examinés au microscope. Certains produits aldéhydiques, certaines cétones se terminant en  $\text{CO} - \text{CH}^3$  peuvent aussi se transformer en iodoforme. Aussi avant d'examiner la présence de l'alcool dans un liquide, convient-il de vérifier : 1<sup>o</sup> qu'il ne réduit pas la liqueur de Fehling ; 2<sup>o</sup> qu'il ne recolore pas le réactif de Schiff.

L'acétone, qui ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne recolore pas le réactif de Schiff, sera recherchée au préalable par le réactif de Legal (nitroprussiate de soude + soude + acide acétique) ou par le réactif de Denigès. Comme le plus souvent elle accompagne le glucose, on sera conduit à soupçonner sa présence s'il y a eu réduction du réactif cupro-potassique.

On distille alors 200 cc. d'urine additionnés de 1 cc. environ

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 445.

d'acide phosphorique ; on recueille 100 cc. de distillat, et l'on opère comme il est indiqué plus haut pour le dosage de l'alcool.

Pour déterminer la teneur en alcool p. 100, il suffit d'appliquer la formule :

$$\text{alcool p. 100} = \frac{48,75 - n}{7,5}$$

dans laquelle  $n$  représente le nombre de cc. de solution N/100 de sulfocyanate employés pour obtenir le virage.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Le déchet de la fermentation alcoolique.** — M. LINDET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 2 janvier 1917). — Pasteur a constaté, dès 1860, que, au cours de la fermentation alcoolique, 6 p.100 du sucre mis en œuvre échappe à l'équation classique de Gay-Lussac ; le déchet représente la glycérine, l'acide succinique, les alcools supérieurs, les produits excrétés par les vieilles cellules de levure, l'acide carbonique en excès, etc. On sait aujourd'hui que la formation de ces sous-produits est influencée par la présence des sels aminés.

Lorsqu'on donne à la levure une alimentation exclusivement minérale (comprenant du sulfate, du tartrate, du lactate ou de l'acétate d'ammoniaque), en présence du sucre pur, et qu'on l'oblige ainsi à constituer ses tissus en empruntant son carbone au sucre et son azote à l'ammoniaque, on constate que la fermentation est lente, que le poids de levure recueillie est faible et que le déchet représente 17 fois le poids de levure recueillie ; ce déchet est formé, pour les deux tiers, d'acide carbonique.

Si l'on remplace le sel ammoniacal par l'urée ou l'asparagine, qui contiennent de l'azote amidé, le résultat est un peu meilleur. Les choses se passent autrement si l'on ajoute au sucre, à la dose maxima de 2 p.100, d'autres matières hydrocarbonées, probablement plus assimilables, telles que la gomme arabique, la gomme de seigle, le tannin, les matières humiques des sucres roux, la tourbe, etc. Dès lors, la fermentation devient plus rapide ; la quantité de levure produite est trois fois plus considérable, et le déchet trois fois moindre. On peut supposer que la cellule, au contact de ces hydrocarbures, crée plus facilement sa cellulose et son glycogène ; qu'elle prend ainsi assez de vigueur pour transformer rapidement l'azote ammoniacal en protéine.

Ces résultats, obtenus en présence d'hydrates de carbone ajoutés au sucre, se rapprochent, à tous les points de vue, de ceux que donne la fermentation dans les milieux qui, comme le bouillon de levure, les peptones, les décoctions de touraillons,

les moûts de bière ou de raisins, renferment des matières hydrocarbonées dites extractives et des matières azotées protéiques. Dans ces derniers milieux, la quantité de levure recueillie a été à peu près la même qu'avec la gomme, le tannin, etc. Le déchet par unité de levure n'a pas été beaucoup plus faible.

En définitive, de tous les aliments hydrocarbonés que M. Lindet a ajoutés à une solution sucrée et minérale, sauf l'arabinose et le xylose, le saccharose s'est montré le plus mauvais aliment pour la levure ; en sa présence, les sels ammoniacaux se transforment difficilement en protéines. Il n'en est pas de même lorsqu'on ajoute au liquide des matières hydrocarbonées plus assimilables ; dans ce cas, la synthèse des protéines devient plus rapide, et la levure se développe à peu près dans les mêmes conditions que si elle se trouvait en présence d'une matière protéique toute formée.

**Composition centésimale des sels de Vichy. —**

M. MALLAT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> décembre 1916). — M. Mallat a déterminé aussi exactement que possible la composition des sels de Vichy provenant des laboratoires de la Compagnie de Vichy et prélevés dans ces laboratoires par lui-même.

Ces sels perdent, à la température de 110°, 34,10 p. 100 de leur poids.

Voici les éléments dont la présence a été constatée :

Eléments électro-négatifs ou cations :

Sodium . . . . .	27 gr. 0096
Potassium . . . . .	0 — 4923
Lithium . . . . .	0 — 0164
Calcium . . . . .	0 — 1357
Magnésium . . . . .	0 — 1059
Alumine, avec sesquioxides de fer et de manganèse . . . . .	0 — 0600

Eléments électro-positifs ou anions :

Acide carbonique combiné . . . . .	65 gr. 5196
Acide sulfurique . . . . .	2 — 3648
Chlore . . . . .	1 — 9880
Silice . . . . .	0 — 4500
Arsenic . . . . .	traces
Acide phosphorique . . . . .	—
— nitrique . . . . .	—

Composition hypothétique probable :

Bicarbonate de sodium . . . . .	89 gr. 8015
— de potassium . . . . .	1 — 2604
— de lithium . . . . .	0 — 1593
Carbonate neutre de calcium . . . . .	0 — 3392

Carbonate neutre de magnésium . . . . .	0 gr. 3706
Alumine, avec traces de sesquioxides de fer et de manganèse . . . . .	0 — 0600
Sulfate de sodium . . . . .	3 — 4979
Chlorure de sodium . . . . .	3 — 2760
Silice . . . . .	0 — 4500
Arséniate disodique . . . . .	traces très sensibles
Phosphate disodique. . . . .	traces
Nitrate de sodium . . . . .	traces
Eau. . . . .	0 — 2243
Pertes (par différence) . . . . .	0 — 5608
Total . . . . .	100 — 0000

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Recherche du nickel dans les sels de cobalt.** — MM. A. R. MIDDLETON et H. L. MILLER (*Jour. Amer. chem. Society*, 1916, p. 1705, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1916, p. 1013). — La solution contenant le nickel et le cobalt (environ 10 à 15 cc.) est traitée par une solution de cyanure de potassium à 10 p. 100 jusqu'à redissolution du précipité formé, puis chauffée et agitée pendant 5 minutes après que la coloration a passé du brun-verdâtre au jaune pâle ; on dilue à 50 cc. avec de l'eau à 85°, et l'on traite par 1 cc. de solution alcoolique de diméthylglyoxime ; on ajoute goutte à goutte une solution de nitrate d'argent à 1 p. 100, en agitant constamment, jusqu'à obtention de précipité permanent.

La présence du nickel est indiquée par une coloration rose, qui ne paraît qu'au bout de quelques heures, lorsque la quantité de nickel est très faible.

On peut ainsi déceler 0 milligr. 02 de nickel en 1 heure et 0 milligr. 002 en 24 heures.

L'effet du nitrate d'argent consiste à précipiter l'ion cyanogène à l'état de cyanure d'argent et à amener la décomposition du cyanure de nickel pendant que le cyanure de cobalt reste inaltéré. L'augmentation de sensibilité de l'essai est probablement due à la concentration des ions nickel.

P. T.

**Nouvelle méthode pour la détermination de la radioactivité dans les minerais.** — M. R. C. SABOT (*Soc. chim. Genève*, d'après *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1916, p. 889). — 2 gr. de minerai pulvérisé sont placés dans un récipient entouré par une feuille de plomb, et une plaque photographique, divisée en carrés de 3 × 3 centimètres, est exposée

aux rayons radioactifs. Les sections de la plaque sont soumises pendant des périodes de temps différentes à l'action radioactive, puis développées ; elles fournissent des images d'intensité différente, lesquelles sont mesurées à l'aide d'un photomètre Lummer.

Un essai semblable est fait avec de l'oxyde d'uranium provenant de la carnotite du Colorado ou de la pechblende de Joachimstahl, en employant de la poudre de même finesse avec un même récipient. Des spécimens de monazite, colombite, euxénite, ampingabéite et ilménite de Madagascar, ont montré une certaine radioactivité ; l'ampingabéite, qui est une euxénite très hydratée, donne une radioactivité supérieure à celle correspondant à la composition chimique.

P. T.

---

**Recherche des acides minéraux libres dans le vin.** — MM. G. BOSCO et R. BELASIO (*Annali di chimica applicata*, 1916, p. 9). — La méthode la plus répandue pour la recherche de l'acide sulfurique dans le vin consiste à extraire cet acide du résidu sirupeux obtenu en évaporant une quantité donnée de vin, à l'aide d'un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther.

Mais ce n'est que par des méthodes tirées de la chimie physique qu'on a pu arriver à des résultats décisifs ; ces méthodes sont basées sur la détermination de l'énergie acide du vin, qu'on déduit des variations de vitesse d'inversion du saccharose (1), ou de la catalyse de l'éther éthyldiazoacétique (2) ; d'autres méthodes sont fondées sur la détermination de la constante de dissociation, déduite de la mesure de la conductibilité électrique du vin plus ou moins dilué (3), directement et après addition de réactifs appropriés (4) : « Cette dernière méthode est celle qui se prête le mieux à la recherche des acides minéraux libres dans le vin, parce que aussi, comme l'a observé Mensio (5), et comme l'ont constaté les auteurs de ce travail, les résultats obtenus ne sont pas influencés par le plâtrage, ni par l'addition d'acides organiques ».

Mais la détermination de la constante K de l'appareil à électrolyse est longue, délicate et sort des méthodes ordinairement appliquées dans les laboratoires. Le procédé peut être considérablement modifié, en se basant sur le principe du *titrage des acides au moyen de la conductibilité* étudié et appliqué par Kohrausch. L'addition à un acide fort d'un alcali fort diminue la conductibi-

(1) MAGNANINI et VENTURI. *Staz. sper. agr. Italiana*, 1902, XXXV, p. 714.

(2) BREDIG et FRAENKEL : *Zeit. f. Elektroch.* XI, p. 524. QUARTAROLI. *Staz. sper. agr. Italiana*, 1910, XLIII, p. 687. *Id.* 1912, XLV, p. 89.

(3) DI MAIO : *Ann. Chim. applicata*, 1915, IV, p. 245.

(4) QUARTAROLI : *Staz. sper. agr. Italiana*, 1906, XXXIX, p. 993.

(5) MENSIO : *Staz. sper. agr. Italiana*, 1911, XLIV, p. 423.

lité de l'électrolyte primitif, les ions  $H'$  se combinant aux ions  $OH'$  (du réactif ajouté,  $KOH$  ou  $NaOH$ ) et étant substitués par des ions métalliques ( $K'$  ou  $Na'$ ) de vélocité beaucoup moins grande et par suite moins conducteurs.

Si, au contraire, on ajoute un alcali fort à un acide faible, l'addition du réactif augmente la conductibilité, parce que le sel qui en résulte, étant plus dissocié que l'acide, détermine une augmentation des ions de la solution. Dans le cas des vins naturels convenablement dilués (1 : 5, d'après Quartaroli et Mensio) par l'addition de petites quantités de  $KOH$ , on voit augmenter la conductibilité, puisque les acides organiques sont saturés et que les ions mêmes du réactif s'ajoutent ensuite.

Dans le cas de vins contenant de l'acide minéral libre, par l'addition de petites quantités successives de  $KOH$ , on observe d'abord une diminution de la conductibilité tant que dure la saturation de cet acide (ses ions  $H'$  étant remplacés par des ions  $K'$  beaucoup plus lents), puis la conductibilité augmente à mesure que les acides organiques sont saturés et quand le réactif est en excès.

Donc ce qu'il importe de constater, dans la recherche d'un acide minéral libre, c'est la *marche de la variation de la conductibilité du liquide provoquée par les additions successives d'alcali, et non sa valeur absolue.*

On négligera donc tout ce qui reste constant : la constante  $K$  de la cuve et  $R$ , relatif à la résistance intercalée dans la mesure. En outre, les additions de réactif se feront, non pas, comme on le devrait en toute rigueur, sur des portions de vin chaque fois renouvelées (pour éviter la dilution), mais bien dans la cuve même, toujours sur le même essai de vin ; la petite augmentation de volume qui en résulte n'influe pas sensiblement sur la conductibilité.

*Description du procédé simplifié.* — On emploie :

1° Le pont de Wheatstone, modification de Kohlrausch, c'est-à-dire :

a) Une petite bobine d'induction munie d'un interrupteur pouvant vibrer assez rapidement pour produire un son semblable au bourdonnement d'un moucheron.

b) Un fil de platine ou de platine iridié de 2/10 de millim. de diamètre environ, uniformément calibré, et tendu sur une règle de 1 mètre de longueur, divisée en millim., et sur laquelle glisse un index qui sert à établir le contact avec le fil de platine ;

c) Une boîte de résistances  $R$  calibrée avec précision ;

d) Un petit récepteur téléphonique  $T$  ;

2° Une cuve  $X$ , formée d'un récipient de verre cylindrique de 3 centim. 5 environ de diamètre, avec un couvercle d'ébonite traversé par un thermomètre gradué en dixièmes de degré, et par deux petits tubes de verre pleins de mercure, aux extrémités des-

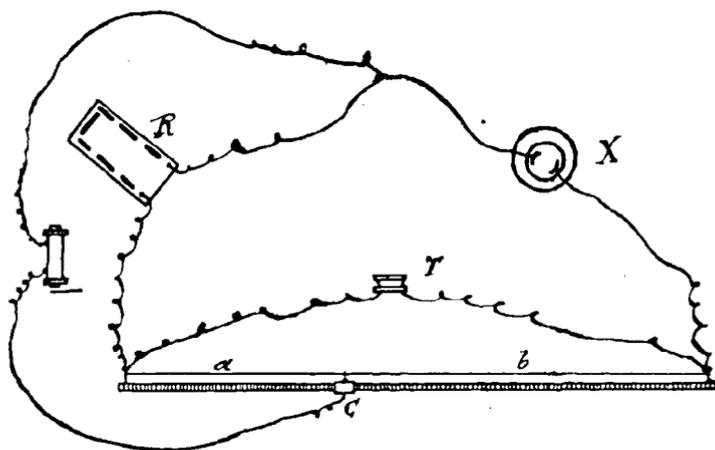
quels sont soudées, à 1 centim. de distance environ, deux électrodes de platine platiné (1), qu'on peut disposer soit horizontalement, soit verticalement ;

3° Un thermostat; la constance de la température de l'électrolyte est une condition essentielle d'exactitude; en pratique, il suffit d'un bain d'eau ;

4° Une pipette divisée en dixièmes de cc. et assez mince pour que chaque division occupe une longueur d'environ 2 centim. 5 ;

5° Une solution N/10 de KOH.

*Disposition de l'appareil.* — Le courant alternatif à haute fréquence provenant de la bobine d'induction est relié, d'une part, au contact C mobile sur la règle, et, d'autre part, au fil qui met en communication le rhéostat R et l'un des rhéophores de la cuve,



pour se diviser en deux courants dérivés : l'un parcourt la résistance connue R et la portion  $a$  du fil de mesure, et l'autre, par les fils plongeant dans les deux tubes à mercure en contact avec les rhéophores, traverse la cuve et parcourt enfin la portion  $b$  du fil de mesure. Aux deux extrémités du fil de mesure s'attache le récepteur téléphonique T. Les résistances de la cuve et du rhéostat étant du même ordre, en déplaçant à droite ou à gauche l'index mobile, on arrive à éviter qu'il passe aucun courant à travers le pont formé par le récepteur T, et l'on n'entend plus aucun son. Dans ces conditions, on a :  $R : x = a : b$ ; d'où  $x =$

(1) On soumet les électrodes à l'électrolyse dans la cuve même avec une solution de  $\text{PbCl}_2$  à 3 p. 100 contenant 0,02 à 0,03 p. 100 d'acétate de plomb, sous un courant de 0,1 ampère, dont on intervertit fréquemment les pôles, de façon que le noir de platine se dépose sur les deux électrodes; il doit être adhérent et d'un noir velouté.

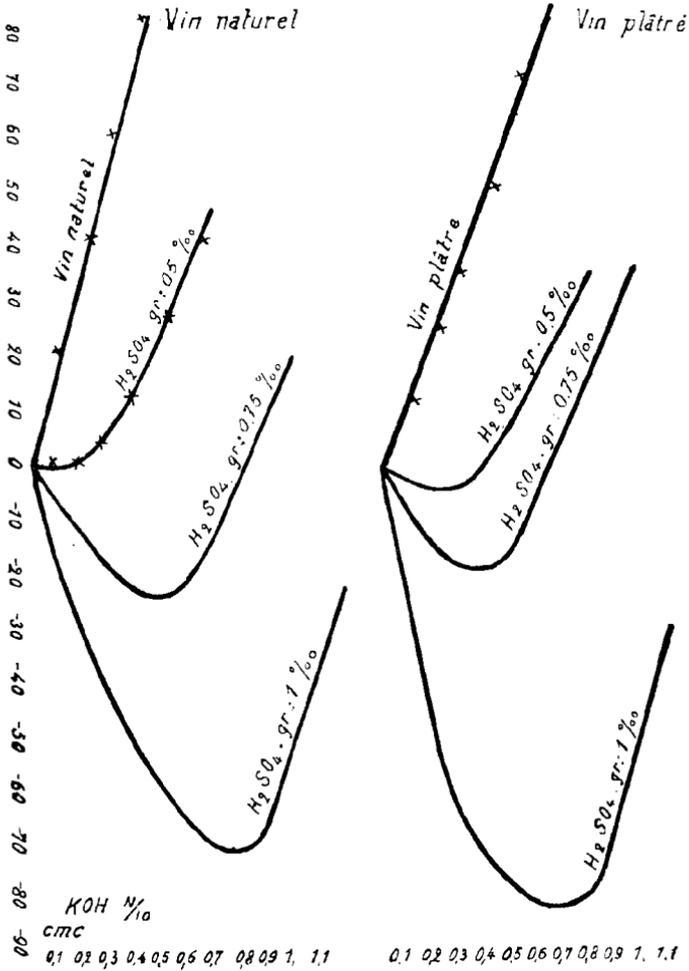
$R \frac{a}{b}$ , et, pour la conductibilité,  $\frac{a}{R.b}$ . Dans la pratique, R étant constant, il suffit de considérer le rapport  $\frac{a}{b}$ .

*Mode opératoire.* — On agite vivement une certaine quantité du vin à examiner pour éliminer la plus grande partie de  $\text{CO}_2$ , et, après repos, on en mesure exactement 20 cc., qu'on introduit dans un ballon jaugé de 100 cc.; on complète avec de l'eau; du vin ainsi dilué on prélève 25 cc., qu'on introduit dans la cuve, en évitant qu'aucune bulle gazeuse n'adhère aux électrodes; on met la cuve dans le thermostat; on l'intercale dans le circuit, et, lorsque la température est devenue constante, on met en marche la bobine; on règle convenablement la résistance du rhéostat, en enlevant le nombre voulu de fiches (150 ohms environ pour la cuve décrite), de façon que le récepteur téléphonique donne le son le plus faible quand l'index se trouve vers le bout de la règle. On note alors la division exacte de la règle correspondant à ce point. On sort ensuite avec précaution la cuve du thermostat, après avoir éloigné les rhéophores, et l'on ajoute au liquide, avec la pipette graduée, 0 cc. 4 de KOH N/10, en ayant soin que l'extrémité de la pipette touchant la paroi de la cuve soit aussi rapprochée que possible de la surface du liquide. On agite, toujours en évitant que des bulles adhèrent aux électrodes; on replace la cuve dans le rhéostat, et, lorsque le liquide est revenu exactement à la température qu'il avait lors de la première observation, on procède à la deuxième lecture; on a ainsi la nouvelle division de la règle correspondant au son minimum du téléphone. En suivant la même marche, on ajoute encore un dixième de cc. de KOH, et l'on fait une 3<sup>e</sup> lecture. Cette opération se répète aussi souvent qu'il est nécessaire pour bien caractériser les variations de conductibilité provoquées par chaque addition de réactif. Ayant les différentes valeurs de  $a$ , on calcule, d'après le tableau suivant, les valeurs du rapport  $\frac{a}{b}$ . (On a donné dans ce tableau celles relatives aux valeurs de  $a$  comprises entre 40 et 60 centim.).

Si les valeurs de  $\frac{a}{b}$  sont toujours croissantes, on en conclut que le vin ne contient pas d'acides minéraux libres. Si, au contraire, les valeurs de ce rapport diminuent d'abord, pour augmenter ensuite, on conclut à la présence d'un acide minéral libre.

*Représentation graphique.* — Si l'on porte en ordonnées les différences entre les valeurs du rapport  $\frac{a}{b}$  trouvées à chaque lecture, et en abscisses les quantités correspondantes de réactif ajoutées, on obtient une courbe: c'est une ligne ascendante dans le cas d'un vin exempt d'acides minéraux libres; c'est une courbe

descendante d'abord et remontante ensuite en cas de présence d'acides minéraux.



Exemples	Valeurs du rapport $\frac{a}{b}$												
	après addition de KOH N/10												
	0, cc. 1	0, cc. 2	0, cc. 3	0, cc. 4	0, cc. 5	0, cc. 6	0, cc. 7	0, cc. 8	0, cc. 9	1, cc. 0	1, cc. 1		
	lecture initiale												
Vin naturel.	0,960	1,000	1,020	1,041	1,066	1,088	1,114	1,141					
Différences	+0,020	+0,020	+0,020	+0,021	+0,023	+0,022	+0,026	+0,027					
Vin plâtré	0,988	1,000	1,012	1,028	1,049								
Différences	+0,012	+0,012	+0,012	+0,016	+0,021								
Vin naturel + 1 0/1000	1,273	1,252	1,242	1,232	1,227	1,222	1,217	1,217	1,222	1,237	1,257		
Différences	-0,045	-0,024	-0,010	-0,010	-0,005	-0,005	-0,005	0,000	+0,005	+0,015	+0,020		
Vin plâtré, + 1 0/100	1,415	1,392	1,347	1,342	1,336	1,331	1,331	1,336	1,358	1,381			
Différences	-0,023	-0,028	-0,017	-0,005	-0,006	-0,005	0	+0,005	+0,022	+0,023			
Vins naturels avec 0 gr.5	1,033	1,033	1,037	1,045	1,053	1,066	1,079						
Différences	0	0	+0,004	+0,008	+0,008	+0,013	+0,013						
Vin plâtré, avec 0,5	1,132	1,128	1,128	1,132	1,141	1,151	1,161						
Différences	-0,004	0	0	+0,004	+0,009	+0,010	+0,010						

Centim.	mm. ,0	mm. ,1	mm. ,2	mm. ,3	mm. ,4	mm. ,5	mm. ,6	mm. ,7	mm. ,8	mm. ,9
40	0,666	0,669	0,672	0,675	0,677	0,680	0,683	0,686	0,689	0,692
41	694	697	700	703	706	709	712	715	718	721
42	724	727	730	733	736	739	742	745	748	751
43	754	757	760	763	766	769	773	776	779	782
44	785	788	792	795	798	801	805	808	811	814
45	818	821	824	828	831	834	838	841	845	848
46	851	855	858	862	865	869	872	876	879	883
47	886	890	894	897	901	904	908	912	915	919
48	923	926	930	934	938	941	945	949	953	957
49	960	964	968	972	976	980	984	988	992	996
50	1,000	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,024	1,028	1,033	1,037
51	1,041	1,045	1,049	1,053	1,058	1,062	1,066	1,070	1,075	1,079
52	1,083	1,088	1,092	1,096	1,101	1,105	1,110	1,114	1,119	1,123
53	1,128	1,132	1,137	1,141	1,146	1,151	1,155	1,160	1,165	1,169
54	1,174	1,179	1,183	1,188	1,193	1,198	1,203	1,208	1,212	1,217
55	1,222	1,227	1,232	1,237	1,242	1,247	1,252	1,257	1,262	1,268
56	1,273	1,278	1,283	1,288	1,294	1,299	1,304	1,309	1,315	1,320
57	1,326	1,331	1,336	1,342	1,347	1,353	1,358	1,364	1,370	1,375
58	1,381	1,387	1,392	1,398	1,404	1,410	1,415	1,421	1,427	1,433
59	1,439	1,445	1,451	1,457	1,463	1,469	1,475	1,481	1,488	1,494
60	1,500	1,506	1,513	1,519	1,525	1,532	1,538	1,545	1,551	1,558

**Titration de l'eau oxygénée par le chlorure stanneux.** — M. J. von BERTALAN (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 27). — L'auteur propose de titrer l'eau oxygénée à l'aide du chlorure stanneux ( $\text{SnCl}_2$ ); sous l'influence de l'eau oxygénée, ce sel s'oxyde pour devenir  $\text{SnCl}_4$ , et l'on titre l'excès de chlorure stanneux au moyen d'une solution d'iode

La solution de chlorure stanneux est assez stable lorsqu'elle est conservée à l'abri de l'oxygène; néanmoins, il est prudent de la titrer avant de s'en servir.

Afin d'éviter toute oxydation, on peut ajouter de l'acide sulfurique et du bicarbonate de potasse avant de procéder au titrage de l'excès de chlorure d'étain.

Le procédé proposé par l'auteur peut être appliqué en présence des matières organiques.

**Dosage rapide de petites quantités d'héroïne.** — M. R. MILLER (*Revista farmaceutica*, 1916, n° 5). — La méthode suivante, qui a l'avantage d'être rapide, donnerait de bons résultats pour le dosage de l'héroïne, à condition toutefois que le produit ne renferme ni morphine, ni autres substances analogues. On met dans un tube de Nessler 1 à 3 milligr. d'héroïne; on ajoute 1 milligr. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 1 p.100, puis 1 gr.50 d'une solution composée de 600 parties de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 300 parties d'eau et 25 parties de formol.

Ce réactif produit une coloration qui oscille entre le jaune-paille et le rouge-cerise selon la proportion d'héroïne contenue

dans le produit à essayer. En préparant des tubes témoins renfermant des quantités connues d'héroïne, qu'on additionne de la dose de réactif indiquée ci-dessus, et laissant en repos pendant 10 ou 15 minutes, on peut doser colorimétriquement l'héroïne dans un échantillon à analyser. G. P.

**Analyse de la cire d'abeilles.** — M. M. S. SALAMON (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 165). — L'auteur insiste sur la manière de prendre les échantillons de cire d'abeilles destinés à l'analyse : il faut atteindre le centre de tous les points à examiner, car on y a trouvé fréquemment de la paraffine.

Ch. P.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Le travail du verre par les mutilés de la guerre.** — Il résulte d'une note de service adressée par le directeur du service de la répression des fraudes aux directeurs des laboratoires agréés et publiée dans les *Annales des falsifications* d'août-septembre 1916, que M. Vigreux, 16, rue de l'École-de-Médecine, Paris, a entrepris d'apprendre à un certain nombre de mutilés de la guerre le travail du verre. Cette œuvre est désormais en mesure de fournir aux laboratoires agréés les tubes à essais au prix de 70 francs le mille pour les 16/16 et de 110 francs pour les 18/18, ainsi que toutes les autres pièces en verre soufflé d'usage courant.

---

## DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 20, Boulevard Richard-Lenoir, Paris, 11<sup>e</sup>. Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris, 6<sup>e</sup>.

L'Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique est à même chaque année d'offrir à MM. les industriels, chimistes, etc., le concours de plusieurs ingénieurs agronomes.

Prière d'adresser les demandes au siège social de l'Association, 16, rue Claude Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.

L'Association des anciens élèves du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève nous prie de faire savoir qu'elle peut offrir des chimistes capables et expérimentés dans tous les domaines se rattachant à la chimie. — Adresser les demandes à l'École de chimie, à Genève.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

### **Avis à insérer dans les journaux.**

Par décision du Gouvernement, prise dans un but de sécurité nationale, les « Petites Annonces » rentrant dans les rubriques suivantes : « Cours et institutions, Leçons, Renseignements, Recherches, Locations, Achats et ventes, Perdus et trouvés, Fonds de commerce, Capitaux, Offres d'emplois, Demandes d'emplois, Occasions, Avis personnels, Pour se retrouver, Alimentation, Divers, Mariages, Petites correspondances. etc... », destinées à paraître dans un journal ou publication quelconque, quotidienne ou périodique, seront soumises au préalable au visa du Commissaire de Police du lieu de résidence de l'auteur de l'annonce. S'il n'y a pas de Commissaire de Police dans ce lieu de résidence, le visa devra être donné par le Commissaire spécial du chef-lieu du département, ou, à défaut, par un Commissaire spécial désigné par le Préfet.

En conséquence, nos lecteurs sont avisés que les « Petites Annonces » qui nous seraient remises ou envoyées pour insertion ne seront publiées que si elles portent le visa du Commissaire de Police compétent (pour Paris, le Commissaire de Police du quartier).

Toutefois les commerçants patentés, clients habituels de notre journal en matière de publicité et figurant sur une liste arrêtée par l'autorité préfectorale sur proposition du journal seront dispensés de la formalité du visa pour l'insertion de « Petites Annonces » périodiques d'un caractère nettement commercial. Leur nom et adresse devront toujours figurer sur l'annonce.

Ces dispositions entreront en vigueur à partir du 15 mars 1917.

---

## **TRAVAUX ORIGINAUX**

---

### **Recherche et dosage de petites quantités d'acide sulfurique libre en présence de sulfates,**

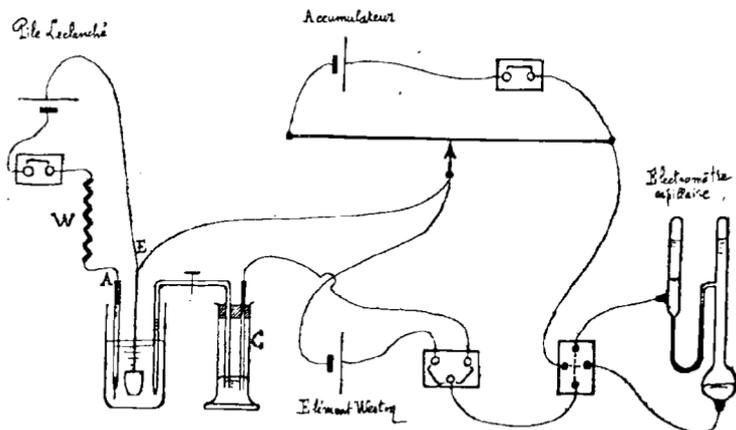
Par M.M. E. VELOUIN et M. ENTAT.

La recherche et le dosage de petites quantités de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  libre en présence de sulfates présente de grandes difficultés. Si l'on veut opérer par précipitation à l'état de sulfate de baryte, on est gêné par la présence des sulfates qui se trouvent dans le produit ou dans la solution qu'on examine et qui précipitent en même temps que l'acide libre. Si l'on procède par acidimétrie, on est presque

AVRIL 1917

toujours arrêté, d'abord par la présence possible d'acides organiques et ensuite par la limite de sensibilité des indicateurs colorés.

Pour résoudre cette difficulté, nous avons employé une méthode qui permet de rechercher et de doser  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , même en très faibles quantités (jusqu'à 0 gr. 0004), en présence de sulfates, d'acides organiques et de sels minéraux ou organiques.



- E. électrode de platine polarisée négativement.
- C. électrode normale au calomel.
- A. électrode auxiliaire en platine.
- W. résistance fixe.

*Principe de la méthode.* — Cette méthode consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de platine polarisée, plongeant dans la solution à étudier, et une électrode normale au calomel, immergée dans la même solution. On précipite  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au moyen d'une solution titrée de baryte, et l'on établit la courbe de précipitation.

Nous pouvons, en effet, considérer  $\text{SO}^4\text{H}^2$  comme un sel d'hydrogène et l'électrode polarisée négativement comme une lame d'hydrogène, de sorte que nous mesurons la différence de potentiel de la pile de concentration suivante :

Hydrogène | Solution d'hydrogène | Electrode normale.

En neutralisant l'acide par la baryte, on provoque un affaiblissement en ions H, et la différence de potentiel augmente. Au moment de la neutralisation, il y a disparition des ions H et chute brusque de potentiel, qui produit un point d'inflexion de la courbe établie en portant en abscisses les quantités de baryte et en ordonnées les différences de potentiel.

Le courant nécessaire pour polariser l'électrode (courant auxi-

liaire) doit être suffisamment faible pour que la quantité d'ions H éliminés par électrolyse soit négligeable. De plus, le potentiel est faussé de ce fait qu'il y a, au voisinage de l'électrode, appauvrissement en ions H. On y remédie en agitant vivement, ce qui égalise les concentrations et permet une fixation plus rapide du potentiel.

*Technique de la méthode.* — Nous avons utilisé un dispositif indiqué par Dutoit et représenté par le schéma suivant :

L'électrode E est une électrode de Riche, soudée dans un tube de verre rempli de mercure servant de prise de courant. Ce tube est monté sur un roulement à billes et animé d'un mouvement de rotation rapide (100 à 300 tours à la minute) à l'aide d'un petit moteur électrique. Le dispositif mécanique a été étudié, puis construit par M. Ragonot, ingénieur-électricien à Neuilly. L'électrode normale au calomel est du type classique ; le tube qui assure la communication entre les liquides est rempli d'empois d'amidon saturé de nitrate de potassium.

Le courant auxiliaire servant à polariser l'électrode E traverse une boîte de résistance de 10.000 ohms, et son intensité ne dépasse pas  $1,2 \times 10^{-4}$  ampère.

La force électro-motrice de la pile :

Electrode normale | Solution à titrer | Electrode E

est déterminée par la méthode des compensations de Poggendorff. Le pont à fil est remplacé par deux boîtes de résistance identiques. L'électromètre servant d'instrument de zéro est du type Ostwald sensible à 0,0001 volt. L'élément de comparaison est un élément de la Compagnie Weston donnant  $1^{\circ} 0189$  à  $18^{\circ}$ .

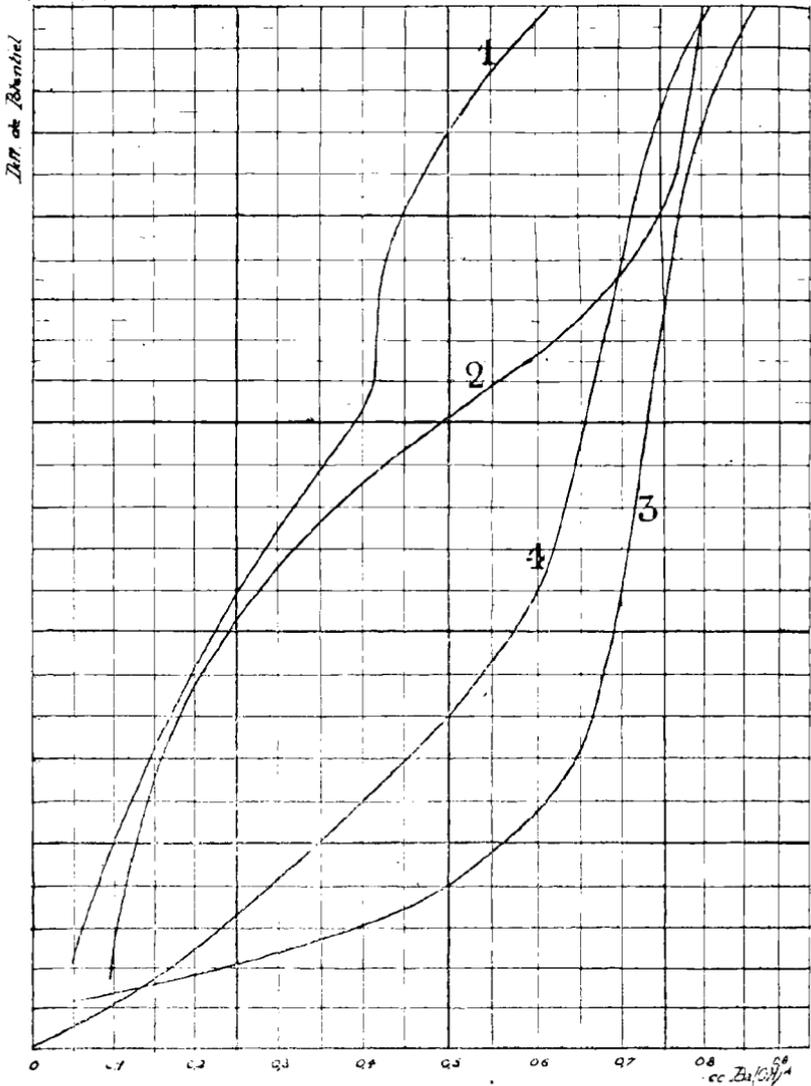
Il est d'un très grand intérêt, dans tous les titrages par la méthode électrométrique, de ne pas faire varier d'une façon sensible le volume de la solution à titrer ; on doit donc employer un réactif aussi concentré que possible ; il faudra, par conséquent, se servir d'instruments capables de mesurer de très petits volumes de liquides.

Nous avons employé tantôt une burette de 1 cc., divisée en centièmes, tantôt une burette de 5 cc. divisée en cinquantièmes, toutes deux du type décrit par Dutoit dans une récente publication.

L'ensemble de l'appareil est représenté par le schéma ci-contre.

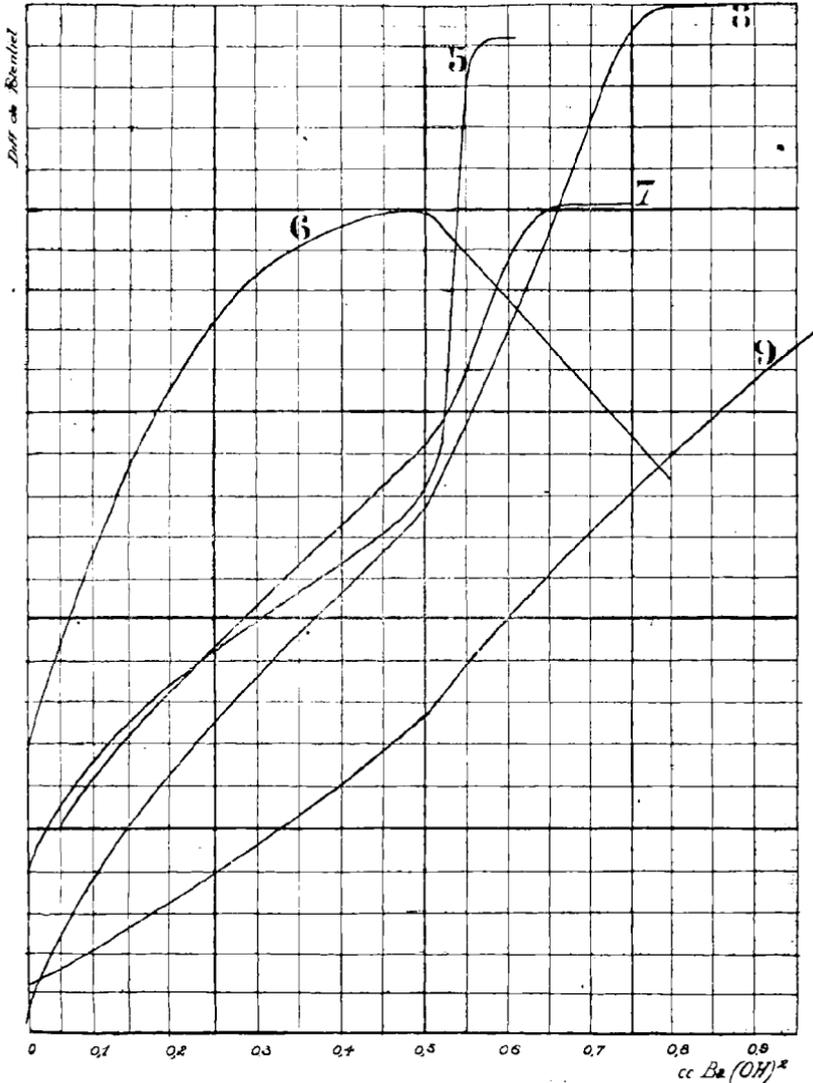
Un certain nombre de déterminations ont été effectuées en opérant sur des solutions de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  de titre connu, d'abord seul, puis en présence de différents composés chimiques.

Les différences de potentiel que nous avons mesurées ne sont pas exprimées en valeur absolue par rapport aux ions  $H$  provenant de  $SO^4H^2$  ; elles sont influencées par le fait que l'électrode



de platine est polarisée également vis-à-vis des autres ions métalliques se trouvant dans la solution à essayer. La saturation de  $SO^4H^2$  par la baryte étant indépendante des autres corps présents,

l'allure de la courbe de précipitation ne sera pas changée, et cela seul est intéressant, la recherche et le dosage de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  étant le seul but de notre méthode.



*Résultats obtenus.* — Nous avons employé, pour nos dosages, des volumes connus de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  N/100; la saturation a été obtenue avec une solution de baryte à 19 gr. 72 par litre (1 cc. correspond

à 0 gr. 0113 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) ou avec une solution de baryte à 16 gr. 20 par litre (1 cc. correspond à 0 gr. 00929 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ).

Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent à des solutions contenant, l'une  $\text{SO}^4\text{H}^2$  seul, les autres de l'acide sulfurique et du sulfate de chaux.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	$\text{SO}^4\text{H}^2$ introduit en solution	$\text{SO}^4\text{H}^2$ dosé par la méthode électrométrique	Erreur expérimentale
Courbe n° 1. . . . .	0 gr. 0041	0 gr. 0046	+ 0 gr. 0005
Courbe n° 2. . . . .	0 , 0082	0 , 0085	+ 0 , 0003
Courbe n° 3. . . . .	0 , 0073	0 , 0068	- 0 , 0005
Courbe n° 4. . . . .	0 , 0073	0 , 0065	- 0 , 0008

Les courbes 5, 6, 7, 8 et 9 correspondent à des solutions contenant toutes 0 gr. 00565 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , seul ou en présence d'acide acétique, de sulfate de chaux, de sulfate de magnésie, de chlorure de potassium, de nitrate de potassium. Dans tous les cas observés, les courbes de saturation présentent le même point d'inflexion correspondant à la saturation totale de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Il apparaît nettement que ce point dépend seulement de la disparition des ions H provenant de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et n'est nullement influencé par la présence des autres électrolytes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	$\text{SO}^4\text{H}^2$ introduit en solution	$\text{SO}^4\text{H}^2$ dosé par la méthode électromé- trique	Erreur expérimen- tale
Courbe 5. $\text{SO}^4\text{H}^2$ . . . . .	0 gr. 00565	0 gr. 00581	+ 0 gr. 00016
Courbe 6. $\text{SO}^4\text{H}^2$ , $\text{CO}^2\text{HCH}^3$ . . .	0 , 00565	0 , 00565	0 , 00000
Courbe 7. $\text{SO}^4\text{H}^2$ , $\text{CO}^2\text{HCH}^3$ , $\text{SO}^4\text{Ca}$ .	0 , 00565	0 , 00567	+ 0 , 00002
Courbe 8. $\text{SO}^4\text{H}^2$ , $\text{CO}^2\text{HCH}^3$ , $\text{SO}^4\text{Ca}$ , $\text{SO}^4\text{Mg}$ .	0 , 00565	0 , 00554	- 0 , 00011
Courbe 9. $\text{SO}^4\text{H}^2$ , $\text{CO}^2\text{HCH}^3$ , $\text{SO}^4\text{Ca}$ , $\text{SO}^4\text{Mg}$ , $\text{AzO}^3\text{K}$ , $\text{KCl}$ .	0 , 00565	0 , 00560	- 0 , 00005

### Sur l'attaque des verres de France, de Bohême et d'Allemagne,

par M. Paul NICOLARDOT.

A la suite de l'heureuse initiative prise par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, un certain nombre de

maîtres verriers français ont entrepris la fabrication de fioles en verre mince, analogues à celles de Bohême ou d'Iéna. Par la pratique courante, les chimistes analystes savaient dans quelles conditions ils pouvaient employer ces verres sans les attaquer ou quels étaient les produits de l'attaque et les erreurs à craindre, lorsque des réactifs trop énergiques étaient utilisés.

L'apparition de nouveaux verres pour laboratoires, les verres de France, introduisait en analyse des facteurs inconnus. Il importait de comparer ces verres aux verres employés jusqu'ici. L'application de méthodes analytiques dérivées de la belle méthode d'*analyse moyenne*, proposée pour la première fois par Henri Sainte-Claire Deville, me permettait, en outre, de connaître la valeur des verres de France au point de vue analytique. Aucune étude pour les établir n'ayant été entreprise, j'ai examiné, dès le mois de juin, les nouveaux verres, et, après achèvement de cette étude, je crois utile de publier, non pas tous les résultats obtenus, mais ceux relatifs aux verres les plus employés et ceux dont l'importance est la plus grande pour les analystes.

Les verres examinés, d'origine certaine, provenaient de douze fabrications différentes et de coulées diverses : trois de France, A, B et C ; d'Iéna, de Bohême (Krasna, Kavalier...) et de Thuringe. Il m'a donc été possible d'exécuter une nouvelle étude d'ensemble sur tous les verres, au lieu de compléter simplement les travaux des laboratoires étrangers, en répétant leurs essais sur les verres de France.

*Attaque par les réactifs.* — Voici, pour les plus importants des réactifs employés dans les laboratoires, les résultats des attaques, en maintenant à l'ébullition, dans des conditions identiques et pendant 3 heures, 300 cc. de chaque solution. Le résidu de l'attaque a été pesé directement et par différence, toutes les fois que la chose a été possible ; il n'a pas été rapporté à l'unité de surface, parce que la surface des fioles n'est pas soumise d'une manière uniforme à l'action de la chaleur, le fond étant surchauffé par rapport aux parois :

Perte en milligrammes . .	Thuringe							
	A.	B.	C.	Iéna.	Krasna	Kavalier	(R).	
Eau } 1 <sup>er</sup> essai . . . . .	5,5	3,0	2,0	4,0	6,0	6,0	5,0	10,0
bouil- } 2 <sup>e</sup> essai . . . . .	3,5	2,5	0,5	3,0	6,0	6,0	1,5	6,0
lante. } 3 <sup>e</sup> essai . . . . .	3,5	2,5	0,5	2,5	11,0	7,0	1,0	5,0
Eau froide (une semaine) . . . . .	néant	néant	0,5	néant	4,0	0,5	0,5	1,0
HCl à 10 p. 100 . . . . .	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5
AzH <sup>3</sup> à 50 p. 100 . . . . .	10,0	6,5	8,5	4,0	12,5	8,0	5,0	6,0
AzH <sup>3</sup> Cl : N/10 . . . . .	5,5	7,0	5,0	4,5	8,0	7,0	2,0	2,5
CO <sup>2</sup> Na <sup>2</sup> : N/10 . . . . .	20,5	51,0	27,0	14,0	122,0	103,0	27,0	37,0

D'après ces résultats, les verres de France sont comparables aux meilleurs verres d'Allemagne (Thuringe ou d'Iéna). L'étude de l'ensemble des résultats conduit à d'autres constatations. Elles ont été vérifiées au moyen d'autres méthodes : titrage à l'iodosine de MM. Förster et Mylius et avec d'autres indicateurs colorés ; mesure de la conductibilité, d'après la technique de MM. Haber et Schwenke et suivant un procédé qu'il est possible d'appliquer, même sans eau pure.

*Attaque par l'eau au-dessus de 100°* — Les essais qui m'ont paru le mieux classer les verres sont ceux effectués au-dessus de 100° à l'autoclave, appareil que j'ai utilisé pour effectuer quelques séparations analytiques ; malheureusement, peu de verres résistent à des températures supérieures à 120°. Voici les résultats obtenus avec quelques-uns des verres étudiés :

Attaque en milligrammes :	Thuringe							
	A.	B.	C.	Iéna.	Krasna.	Kavalier	(R).	
120° . . . . .	5,0	13,5	néant	4,0	16,0	20,0	8,0	25,0
140° . . . . .	8,0	42,0	9,0	9,0	72,0	74,0	3,5	49,0
160° . . . . .	75,1	71,0	37,0	31,0	99,0	126,0	77,0	84,0

A ce point de vue, les verres de France sont donc comparables aux meilleurs verres d'Allemagne. Leur fabrication est presque aussi régulière que celle des verres de Bohême ; elle est plus régulière que celle du verre d'Iéna, dont le fond seul est régulier. Les verres, après avoir subi l'action de l'autoclave, ont été essayés de nouveau avec les divers réactifs pour voir l'influence du dépoli. Dans les résidus de toutes les attaques par l'eau se retrouvent tous les constituants des verres.

La résistance aux variations brusques de température a été étudiée sur des fioles coniques de 500 cc., identiques aux précédentes. Elles sont remplies de paraffine et placées, toutes ensemble, dans une étuve dont la température était uniformément élevée de 100° à 225°. Par intervalle de 25°, elles étaient plongées brusquement dans l'eau froide ; on notait la température à laquelle une fiole de chaque série se brisait. La rupture s'est généralement produite par décollement circulaire du fond.

	A.	B.	C.	Iéna	Krasna	Kavalier	Thuringe (R).		
Température de rupture . . . . .	125°	175°	175°	225°	200°	175°	175°	175°	
Épaisseur { du fond }	maxima . . . . .	1,5	1,4	0,8	0,8	1,2	0,8	1,0	1,6
	minima . . . . .	0,8	0,6	0,3	0,6	0,7	0,3	0,5	0,5

A côté de la composition du verre et des variations d'épaisseur, la forme des verres a une influence. Voici, pour une autre coulée du verre A, les résultats obtenus par intervalles de 5° :

	Verre cylindrique 120°	Fiole conique à fond bombé 160°	Fiole ronde à fond plat 180°
Température de rupture .			

L'analyse de ces verres a été effectuée par les méthodes ordinaires et également par chauffage avec le nitrate de baryum, qui, au-dessus de 800°, fournit de la baryte caustique. La composition de quelques verres et de certaines coulées est la suivante :

	A.	B.	C.	Iéna	Krasna.	Kavalier.
SiO <sup>2</sup> . . . . .	71,92	70,10	67,52	66,04	72,92	71,50
B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	néant	néant	4,98	8,02	4,96	3,94
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	0,05	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04
As, S, Cl, F .	néant	néant	néant	néant	néant	néant
PbO . . . . .	»	4,94	»	»	»	»
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	0,41	0,58	0,54	1,05	0,32	0,50
FeO . . . . .	0,35	0,28	0,25	0,38	0,20	0,21
MnO . . . . .	traces	0,66	néant	0,40	traces	traces
ZnO . . . . .	3,96	néant	6,02	10,02	néant	néant
MgO . . . . .	0,28	0,36	0,06	5,90	0,28	0,26
Ca O . . . . .	6,86	6,27	5,60	néant	8,17	8,56
Na <sup>2</sup> O . . . . .	14,20	31,23	6,51	8,14	13,89	9,43
K <sup>2</sup> O . . . . .	néant	5,64	8,52	traces	2,27	5,54

### **Observations sur un nouveau produit antiphylloxérique,**

Par M. BOGD. KALoustow,  
Assistant à l'Université d'Odessa.

J'ai eu à examiner un nouveau produit antiphylloxérique, recommandé par MM. Degenne et Deroin. Ce produit a été envoyé par le département d'agriculture à la Station œnologique d'Odessa, où je l'ai soumis à toute une série d'épreuves. Avant tout, j'ai voulu me rendre compte de sa composition, et ensuite expérimenter son efficacité contre le phylloxéra. En plus de ses propriétés antiphylloxériques, ce produit a été recommandé comme engrais.

En apparence, le produit en question représente une substance épaisse, grasse, de couleur gris-noirâtre, dont l'odeur est semblable à celle des composés qui constituent l'huile de houille.

Les dissolvants en enlèvent 37,7 p. 100; dans la solution passe principalement la naphthaline; j'ai trouvé dans cet extrait 0,038 p. 100 de soufre. Après traitement par les dissolvants, on obtient, comme résidu, une poudre noire, consistant en grande partie en substances minérales et en petits morceaux de charbon (lignite). La perte, après calcination de cette substance, est de 48,5 p. 100 (substances organiques, eau, etc.). En plus, j'ai constaté que l'insecticide contient 12,3 p. 100 de NaCl.

D'après les données reçues de M. le prof. Chappaz (France),

l'insecticide n'est qu'un mélange de naphthaline avec un produit de la nature, qui forme des gisements dans les montagnes près de Reims, consistant en lignite et en pyrite, produit connu sur place sous le nom de *cedres noires* et employé depuis longtemps par les viticulteurs du pays comme engrais. Comme engrais, son efficacité est presque nulle ; d'après l'analyse, il ne contient, en effet, que 0,28 p. 100 d'azote ammoniacal, 0,45 p. 100 d'acide phosphorique et 2,72 p. 100 de potasse.

Notre analyse de l'insecticide coïncide bien avec les données de M. Chappaz. En ce qui concerne la présence, dans cette substance, d'une aussi grande quantité (12,3 p. 100) de NaCl, il est clair que ce sel est ajouté dans le but de faciliter sa pénétration dans le sol sous l'influence des pluies.

Pour vérifier les propriétés antiphylloxériques de l'insecticide, j'ai entrepris les expériences suivantes : de jeunes racines de vignes, couvertes de phylloxéra (près d'une centaine d'exemplaires pour chaque expérience) ont été introduites dans un verre cylindrique, qui a été lui-même placé au fond d'un autre grand verre d'une capacité de 2 litres, posé sur une couche de terre de 2 centimètres de hauteur. L'insecticide a été introduit sur le fond du grand verre. On a observé l'état du phylloxéra pendant qu'il était soumis à l'action de l'insecticide ; le tableau ci-dessous indique le résultat de mes expériences :

Numéro des expériences	Quantité d'insecticide	Durée d'action de l'insecticide	Récipient pour l'expérience	Résultats
1	20 grammes	1/2 heure	verre ouvert de 2 litres	Assez grand nombre de pyloxeras vivants.
2	»	1 heure	»	Il en reste des vivants.
3	»	2 heures	»	Il n'existe plus d'exemplaires vivants.
4	»	1 heure	pot hermétiquement fermé	Il n'y a plus d'exemplaires vivants.

J'ai remarqué, pendant l'expérience, que le phylloxéra, sous l'influence de l'insecticide, se déplace avec inquiétude, tourne sur lui-même, puis se réfugie aux bords du verre, et enfin tombe sans forces.

Après avoir terminé l'expérience, j'ai exposé le verre à l'air frais, afin de voir si le phylloxéra reprendrait de l'activité; j'ai alors constaté que l'insecticide ne donne de résultats complets qu'après une action relativement prolongée.

La réaction sur les œufs du phylloxéra n'a pas pu être examinée au laboratoire. En définitive, j'arrive à cette conclusion que c'est la naphthaline qui est le principe actif du produit que j'ai expérimenté; or les propriétés insecticides de la naphthaline sont depuis longtemps connues; elle est, comme plusieurs autres substances, d'une efficacité incertaine pour la lutte contre le phylloxéra.

---

### **A propos du tartrate de chaux et du dosage de l'acide tartrique total,**

Par M. P. CARLES.

Un chimiste espagnol nous écrit que, dans son pays, on ne se borne pas à recueillir toutes les matières tartreuses naturelles; on extrait celles que contiennent les marcs de vendange et les vinasses, ce qu'on ne faisait pas autrefois.

Les matières tartreuses naturelles renfermant déjà du tartrate de chaux, c'est vers cette forme qu'on dirige la préparation des autres. Notre correspondant nous fait alors remarquer que, pour essayer les produits ainsi fabriqués, on est obligé de renoncer au procédé d'analyse à la casserole pour recourir exclusivement au procédé de Goldenberg, qui est d'ailleurs le seul admis par les gros acheteurs. Il s'est donc initié à la pratique de ce procédé, et, lorsqu'il est chargé d'analyser des matières mixtes, il aboutit à des résultats qui concordent avec ceux obtenus par les chimistes spécialistes qui font autorité; mais lorsque le tartrate de chaux domine dans le mélange ou qu'il s'y trouve seul, les résultats sont faibles et l'écart est d'autant plus grand que la proportion de tartrate de chaux est plus considérable.

Le chimiste qui nous donne ces renseignements nous fait observer qu'il suit ponctuellement le procédé officiel arrêté par le Congrès de Londres de 1909, et il nous prie de lui signaler si possible la cause de l'erreur qu'il doit commettre dans l'application du procédé Goldenberg.

*Réponse* : Rappelons d'abord les grandes lignes de ce procédé :  
1<sup>o</sup> dissolution des deux tartrates dans l'acide chlorhydrique;  
2<sup>o</sup> transformation du tartrate de chaux en tartrate neutre de potasse par le carbonate de potasse; 3<sup>o</sup> conversion de ce tartrate neutre de potasse en bitartrate par l'acide acétique en excès;

4° lavage par l'alcool de ce bitartrate; 5° dosage de son acidité par la liqueur sodique titrée.

Si, en pareil cas, vous obtenez des résultats trop faibles et d'autant plus faibles que le tartrate de chaux abonde davantage, c'est, à notre avis, parce que vous ne décomposez pas la totalité de ce dernier.

Il est aisé, au surplus, de vous en assurer : lorsque vous avez recueilli et lavé à l'eau le carbonate de chaux de votre opération, lavez-le avec de l'acide acétique en excès ; si tout se dissout, cela signifie que l'intégralité du tartrate de chaux a été convertie en tartrate neutre de potasse ; si, au contraire, une partie du précipité résiste à l'acide acétique, cela veut dire qu'une partie du tartrate de chaux n'a pas été décomposée et cause votre déficit. Vous reconnaîtrez que c'est bien cette espèce de tartrate parce que, contrairement à l'acide acétique, l'acide chlorhydrique le dissout instantanément sans effervescence et que l'ammoniaque le reprécipite en blanc.

La cause du mal est celle-ci : Le procédé recommande de porter à l'ébullition la solution chlorhydrique du tartrate et d'y ajouter par gouttes le carbonate de potasse ; or, si l'on active trop les gouttes, surtout vers la fin, elles n'ont pas le temps de décomposer le tartrate de chaux, et nous venons de voir ce qui arrive.

Voici maintenant le remède tel que nous l'avons indiqué il y a longtemps, même avant le Congrès. Il est infaillible, quoiqu'il se borne à intervertir les rôles : versez d'abord dans le matras tout le carbonate de potasse, et ajoutez par dessus, lentement, à froid, et en agitant sans cesse, la solution chlorhydrique des tartrates. La matière mousse, et le gaz carbonique qui se dégage transforme tous les alcalis en bicarbonates de chaux et de potasse solubles. Si l'on continue à chauffer, mais en agitant toujours à la main, les bicarbonates sont détruits. On peut alors faire bouillir pendant 20 minutes tranquillement sur un support, et, *si la matière est restée alcaline à la phénolphtaléine*, on est certain que tout le tartrate de chaux est bien passé à l'état de tartrate neutre de potasse.

Nous avons au surplus donné plus haut le moyen de le contrôler avec le carbonate de chaux précipité et lavé à l'eau.

Tel est, dans le procédé de dosage de l'acide tartrique total, le côté assurément le plus délicat pour ceux qui ne se sont pas familiarisés avec lui.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Recherche de l'acide picrique dans le sang.** — MM. TIXIER et BERNARD (*Progrès médical* du 20 novembre 1916). — Les auteurs proposent, pour la recherche de l'acide picrique dans le sang, lorsqu'on soupçonne un ictère simulé, un procédé consistant à ajouter au sérum du bleu de méthylène; les deux colorations jaune et bleue donnent une coloration verte, qui se communique au chloroforme. Voici le procédé qu'ils préconisent.

On recueille 15 gouttes de sang, prélevées à l'extrémité de la pulpe d'un doigt, dans un tube de verre contenant 3 cc. de solution de chlorure de sodium à 9,5 p.100; on agite; au bout de 24 heures, on prélève 1 ou 2 cc. du liquide, qui est teinté de jaune en cas d'ictère picrique; on ajoute 1 à 2 cc. de solution de bleu de méthylène à 1 p.50.000; on agite; au bout d'une heure, on ajoute de 10 à 15 gouttes de chloroforme; on agite de nouveau; le chloroforme se dépose coloré en vert bouteille en cas d'ictère picrique, si la quantité d'acide picrique est importante; en vert clair si l'acide picrique se trouve en minime proportion dans le sang.

Cette méthode est très sensible; il est possible de déceler l'acide picrique à la dose de 4 milligr. par litre. Il est indispensable d'employer une solution de bleu de méthylène à 1 p.50.000, car une solution plus concentrée risquerait de communiquer au chloroforme, après agitation, une teinte bleue et non verte; avec une solution plus étendue, la réaction pourrait ne pas se produire.

MM. Tixier et Bernard ont constaté que la réaction proposée par eux ne se produit avec aucune autre substance. Les médicaments usuels (quinine, antipyrine, aspirine, salicylate de soude, iodures, bromures, dérivés du phénol, etc.) ne peuvent devenir des causes d'erreur, attendu qu'avec le sérum des malades ayant absorbé ces médicaments, la réaction a toujours été négative.

Bien plus, en faisant des solutions concentrées de ces médicaments et en les additionnant d'un volume égal d'une solution de bleu de méthylène à 1 p.50.000, MM. Tixier et Bernard n'ont jamais obtenu la coloration verte du chloroforme. Un certain nombre de solutions de ces médicaments donnent simplement, après addition de bleu de méthylène et de chloroforme, une solution chloroformique colorée en bleu.

Une solution concentrée de rhubarbe, traitée de la même façon, communique au chloroforme une teinte jaune. D'ailleurs, les quantités de ce médicament qui passent dans le sang sont trop minimes pour entraîner une erreur d'interprétation.

D'autre part, le sérum des sujets atteints d'ictère catarrhal ou infectieux présente une teinte jaune safran plus accusée que celui des sujets atteints d'ictère picrique. L'adjonction à ce sérum de

bleu de méthylène donne bien un liquide vert, mais le chloroforme, agité avec ce mélange, reste incolore ou prend une légère teinte bleue. La même recherche, faite avec la bile, donne un résultat identique.

**Recherche de la caféine dans les urines.** — MM. HOLLANDE et THÉVENON (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> décembre 1916). — Certains simulateurs absorbent de la caféine (0 gr. 50, 1 gr. et même davantage) ou une grande quantité de café ou de thé, afin de déterminer une tachycardie artificielle, qu'ils espèrent faire passer pour une accélération pathologique des battements du cœur.

MM. Hollande et Thévenon ont pensé qu'il serait possible de dépister cette fraude en recherchant et caractérisant la caféine dans l'urine de ces simulateurs. Ils rassemblent les urines de 24 heures ; ils les traitent par un dixième de leur volume de sous-acétate de plomb, afin de les déféquer et de précipiter l'acide urique, la créatinine, etc. ; ils filtrent ; ils ajoutent au filtratum une solution saturée de sulfate de soude jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de sulfate de plomb ; ils filtrent de nouveau ; ils prennent 500 cc. de filtratum, qu'ils introduisent dans une boule à décantation ; ils ajoutent au liquide, en trois fois, 100 cc. de chloroforme, en agitant chaque fois et décantant le chloroforme ; les liqueurs chloroformiques sont distillées, et finalement le résidu est évaporé au bain-marie dans un cristalliseur. Le produit de l'évaporation est constitué par de nombreuses aiguilles soyeuses ou des touffes de cristaux radiés, lorsque l'urine provient d'un sujet ayant absorbé de la caféine.

En cas de non absorption de caféine, le résidu est amorphe.

Il arrive souvent que les cristaux sont colorés par des pigments entraînés par le chloroforme avec la caféine ; il suffit alors de reprendre les cristaux par l'éther, qui dissout les pigments et non la caféine. Ainsi purifiés, les cristaux de caféine ont une saveur amère, fondent à 178° et ne donnent pas, au contact de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  au cinquième, la coloration rouge qu'on obtient avec la cholestérine, qu'on peut rencontrer dans quelques urines.

MM. Hollande et Thévenon ont caractérisé la caféine à l'aide de la réaction de Weidel, qui consiste à traiter quelques cristaux par une goutte d'HCl ; on ajoute une paillette de chlorate de potasse ; on évapore à siccité ; le mélange se colore en jaune, et l'addition d'une goutte d'ammoniaque ou le contact de vapeurs ammoniacales donne une coloration rouge.

On peut encore recourir à la réaction de la murexide ; on traite les cristaux de caféine par une ou deux gouttes d' $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré ; on chauffe ; on évapore le mélange ; le résidu se colore en jaune ; lorsque la capsule est refroidie, on ajoute une goutte d'ammoniaque, qui détermine une coloration rouge-pour-

pre, accompagnée souvent d'un liseré bleu-verdâtre au contact des vapeurs ammoniacales. Cette réaction est moins sensible que celle de Weidel.

Si l'on a pu recueillir une quantité suffisante de cristaux, on peut les soumettre à une troisième réaction consistant à les traiter par une solution aqueuse de sulfomolybdate d'ammoniaque, au contact de laquelle il se forme une coloration bleu clair.

Avec l'iodobismuthate de potassium, les cristaux de caféine en solution chlorhydrique prennent une coloration rouge.

Il va sans dire que la recherche de la caféine ne peut fournir de résultats que si, en présence d'une tachycardie prononcée (100 à 150 pulsations), le sujet nie avoir absorbé de la caféine ou des tasses de café ou de thé.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Nouvelle réaction différentielle des aldéhydes.** — M. R. DE FAZI (*Gazetta chimica italiana*, 1916, p. 344). — La réaction proposée par l'auteur consiste à ajouter à l'aldéhyde en solution chloroformique 2 ou 3 gouttes d'une solution chloroformique d'acénaphène, puis 1 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré. Avec les aldéhydes aromatiques, telles que la benzaldéhyde, la vanilline et le furfurool, il se forme un anneau vert, passant au rouge-violet; en agitant le tube, on constate que l'acide se colore d'abord en vert, puis en rouge-violet.

Les aldéhydes aliphatiques ne donnent pas de colorations. La formaldéhyde et l'acétaldéhyde, par exemple, donnent un précipité blanc qui est un produit de condensation.

Avec les sucres de la classe des aldoses et avec les hydrates de carbone capables de former du furfurool ou des aldéhydes aromatiques, on obtient une coloration verte lorsqu'on les additionne à froid à  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Le lactose donne une coloration verte, qui vire ensuite au violet. Le maltose réagit plus lentement que le dextrose ou le lactose.

---

**Recherche de l'huile d'arachide dans les huiles par caractérisation de l'acide arachidique** — M. R. H. KERR (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 453). — Dans une fiole de 300 cc., peser 20 gr. d'huile; ajouter 200 cc. d'alcool à 95° et chauffer à l'ébullition au bain-marie; ajouter alors 10 cc. d'une solution aqueuse de potasse au dixième; saponifier et neutraliser l'excès d'alcali avec une solution alcoolique d'acide acétique (1 vol. pour 3 vol. d'alcool à 95°) en présence de la phénolphthaléine. Le liquide est alors additionné de 50 cc. d'une solution de

10 gr. d'acétate de magnésium dans 200 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 95° et d'eau, et abandonné dans un endroit frais jusqu'au lendemain. On filtre ; on lave le précipité deux fois avec l'alcool à 50° et trois fois avec de l'eau ; on remet le précipité dans la fiole avec 100 cc. d'eau chaude, et l'on ajoute goutte à goutte  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dilué, qui décompose le sel de magnésie et met en liberté les acides ; on chauffe jusqu'à séparation des acides gras en couche limpide ; après refroidissement, on rejette l'eau acide, qu'on remplace par 100 cc. d'eau chaude. Les acides gras, lavés à l'eau chaude, sont dissous dans 100 cc. d'alcool à 90° ; l'acide arachidique se sépare par cristallisation. Cette méthode est seulement qualitative, mais elle permet de reconnaître la présence de 5 p. 100 d'huile d'arachide dans une huile. A. D.

---

**Présence du cuivre dans les tomates** (*Bulletin de l'Institut international d'agriculture de Rome*). — MM. Libéri, Cusmano, Marsiglia et Jay ont recherché le cuivre dans un assez grand nombre d'échantillons de tomates, dont les unes avaient reçu des pulvérisations de composés cupriques, tandis que les autres n'avaient été soumises à aucun traitement anticryptogamique. Pour la recherche du cuivre, on a eu recours à la méthode électrolytique et au procédé colorimétrique.

Les fruits n'étaient soumis à l'analyse qu'après avoir été lavés.

Les chimistes ci-dessus nommés ont également analysé le sol sur lequel les tomates avaient été récoltées.

Ils ont constamment constaté la présence du cuivre, dans une proportion variant de 0 gr.00014 à 0 gr.00210 par kilo de suc et de pulpe. Cette proportion s'élève de 0 gr.00388 à 0 gr.01945 dans la pulpe desséchée.

Tous les terrains sur lesquels les tomates avaient été cultivées renfermaient du cuivre ; 1 kilo de terre sèche en contenait de 0 gr.00720 à 0 gr.11074.

Les traitements cupriques ne paraissent pas contribuer à augmenter la proportion de cuivre contenue dans les fruits.

La présence du cuivre dans les tomates provient de ce que la plante l'emprunte au sol sur lequel elle végète et se l'assimile en proportion variable selon la nature du terrain ou sous l'influence d'autres facteurs.

---

**Détermination des sucres dans les produits gommeux.** — M. G. SAVINI (*Annali di Chim. appl.*, 1916, VI, p. 250). — La méthode analytique habituelle, appliquée sur la solution aqueuse, donne des résultats différents suivant qu'on opère par le procédé optique (formule de Clerget) ou par réaction chimique (liqueur de Fehling). Les solutions restent souvent troubles, parce qu'il reste de la gomme dans le liquide déféqué ; cette gomme a un fort pouvoir rotatoire, qui influe sur la détermination sacchari-

métrique. L'auteur établit par de nombreuses expériences l'influence de la gomme et propose la méthode suivante :

La substance à analyser (20 gr.) est dissoute à l'aide de 110 cc. environ d'eau chaude dans un ballon jaugé de 200 cc. ; après refroidissement, on ajoute, peu à peu et en agitant, un mélange d'alcool à 95° (70 cc.) et d'acétate basique de plomb (10 cc.) ; on refroidit sous un filet d'eau, et on laisse reposer pendant une heure à la température ambiante ; on complète le volume en tenant compte de l'insoluble ; on filtre. Une partie du filtrat (100 cc.), après neutralisation par quelques gouttes d'acide acétique, est évaporée rapidement au bain-marie bouillant pour chasser la majeure partie de l'alcool ; le résidu est remis dans le même ballon de 100 cc. ; on y ajoute un peu d'alun calciné pour éliminer l'excès de plomb ; on complète de nouveau le volume, et, sur le liquide filtré, on procède à l'analyse par la méthode ordinaire.

L'auteur a trouvé les meilleurs résultats en opérant sur des mélanges de saccharose et de gomme à parties égales, sur des mélanges de saccharose, de glucose commercial et de gomme, et sur des produits gommeux contenant du sucre inverti et du saccharose. La gomme n'est pas éliminée complètement en présence du sucre inverti, mais les résultats sont encore très satisfaisants.

H. C.

---

**Détermination de la théobromine et de la caféine dans le cacao et le chocolat.** — M. G. SAVINI (*Annali di Chimica applicata*, 1916, VI, p. 217). — Il existe, pour cette détermination, un grand nombre de méthodes, dont les plus récentes ne permettent pas d'éliminer complètement les inconvénients des anciennes, et certaines des nouvelles sont tellement compliquées qu'on ne saurait les recommander.

La méthode de l'auteur, dont les bases ne sont pas nouvelles, fixe les moindres détails, qui ont été établis après de nombreux et rigoureux essais pratiqués sur des mélanges synthétiques préparés avec des produits purs ; elle est d'une exécution facile et n'exige ni réactifs ni appareils spéciaux. Les traitements sont les suivants :

- 1° dégraissage de la substance ;
- 2° traitement acide ;
- 3° traitement à la magnésie ;
- 4° extraction par le chloroforme.

On évite le dégraissage complet ; dans une extraction prolongée, il y a des pertes appréciables d'alcaloïdes (0,002 à 0,004 sur 10 gr. de cacao avec l'éther de pétrole ; 0,004 à 0,008 avec le tétrachlorure de carbone).

Dans le traitement à la magnésie, il faut éviter l'évaporation à siccité avec du sable, qui produit des masses dures et des croûtes difficiles à réduire en poudre assez fine pour une bonne extraction. On ajoute donc la magnésie en deux fois.

L'auteur rejette l'emploi des extracteurs ; même avec l'extracteur Marino, l'extraction est incomplète au bout de cinq heures. Il est avantageux d'ajouter un peu d'ammoniaque au chloroforme.

*Mode opératoire.* — On introduit 12 gr. de cacao en poudre ou de chocolat pulvérisé dans un ballon de 500 cc. environ ; on ajoute 70 cc. d'éther de pétrole léger, et l'on fait bouillir au bain-marie pendant 10 minutes, on décante le dissolvant sur un petit filtre, et l'on répète deux autres fois l'opération ; on fait sécher à l'étuve, pendant quelques minutes, le ballon contenant la substance dégraissée et l'entonnoir avec le filtre, afin de chasser le solvant ; on jette le filtre dans le ballon, et l'on ajoute 5 cc. de  $\text{SO}^{\text{II}}_2$  à 10 p. 100 et environ 250 cc. d'eau ; on fait bouillir à reflux pendant 1 heure ; on transvase à chaud dans un ballon jaugé de 300 cc. en lavant avec de l'eau chaude et évitant d'y introduire le papier du filtre ; on laisse refroidir à une température pas trop basse (30° environ) ; on complète le volume et l'on filtre ; 250 cc. du filtratum, correspondant à 10 gr. de substance, sont évaporés dans une capsule de porcelaine après addition de 10 gr. de sable fin et d'un peu de magnésie, jusqu'à alcalinité nette ; on évapore jusqu'à consistance sirupeuse (comme pour la détermination de la glycérine dans les vins) ; on ajoute à la fin un poids constant de magnésie (8 à 10 gr.), de façon à avoir une substance pulvérulente qui se mélange bien, qui se détache avec une spatule et qui se pulvérise sans peine.

La substance pulvérulente ainsi obtenue est versée dans un petit ballon avec 100 cc. de chloroforme ; la spatule, la capsule et le mortier sont lavés avec 5 cc. d'eau chaude (en deux fois), qu'on ajoute au chloroforme ; on verse encore 0 cc. 25 d'ammoniaque concentrée, et l'on fait bouillir à reflux pendant 1/4 d'heure ; on filtre le chloroforme bouillant sur un filtre à plis, en évitant de faire tomber la substance sur le filtre ; on ajoute de nouveau 100 cc. de chloroforme *seul*, et l'on répète l'opération trois fois encore, de façon à employer en tout 500 cc. de chloroforme.

Celui-ci, recueilli dans un ballon, est distillé à siccité au bain-marie ; on chasse les dernières traces de chloroforme en tenant le ballon dans une étuve, puis on lave le résidu avec un peu d'éther de pétrole (10 cc. en deux fois), qu'on décante sur un petit filtre ; on dissout le résidu dans un peu d'eau bouillante ; on filtre sur le petit filtre précédemment employé, et l'on reçoit la solution dans une capsule de platine ou de verre tarée ; on lave le ballon trois fois avec de l'eau bouillante, et l'on évapore le tout au bain-marie ; on dessèche pendant une heure à l'étuve à 100° et l'on pèse. Le poids obtenu, multiplié par 10, donne le pourcentage d'alcaloïdes (théobromine et caféine) contenus dans le cacao ou le chocolat examinés.

Les alcaloïdes obtenus sont presque incolores, de pureté suffi-

sante, car ils ne contiennent que des traces de matières minérales.

Nous publions ci-dessous les résultats de deux essais séparés pratiqués sur chacun des quatre échantillons suivants de cacao en grains, décortiqués :

	I	II
Cacao Bahia . . . . .	1,40	1,44
» S. Thomé . . . . .	1,35	1,32
» Caracas : . . . . .	1,52	1,58
» Arriba . . . . .	1,52	1,48

H. C.

**Dosage de la glycérine dans les préparations pharmaceutiques.** — M.C. H. BRIGGS (*Revista farmaceutica*, 1916, n° 3). — Le procédé de l'auteur est basé sur la distillation de la glycérine et sa pesée à l'état anhydre.

On met 2 gr. du produit à analyser dans un matras à distillation; on chauffe pendant 5 minutes au bain-marie en présence de magnésie calcinée (0 gr. 50); on ajoute 75 cc. d'essence de santal, et l'on distille dans le vide jusqu'à obtention des 2/3 de l'essence. On lave le condensateur avec 100 cc. d'éther de pétrole, qu'on ajoute au distillat. On lave à nouveau le condensateur avec 5 cc. d'eau, qu'on ajoute au liquide précédent.

Dans un matras à séparation, on agite les liquides, et l'on recueille la couche aqueuse dans un second matras. Le liquide du 1<sup>er</sup> matras est lavé 3 fois avec 5 cc. d'eau; les solutions aqueuses sont lavées avec 30 cc. d'éther de pétrole, et on les recueille dans une capsule pour les soumettre à l'évaporation à une température inférieure à 50° et finalement au vide sulfurique pendant 24 heures.

On pèse rapidement la glycérine anhydre; son poids  $\times 0,97$  donne le poids de glycérine commerciale correspondant.

G. P.

**Réactif très sensible des alcaloïdes des solanées** (*Pharmazevotizeski Journal*, 1916, p. 263). — On peut caractériser les alcaloïdes des solanées à l'aide du réactif suivant :

Paradiméthylamidobenzaldéhyde . . . . .	2 gr.
Acide sulfurique concentré . . . . .	6
Eau distillée . . . . .	0 gr. 40

On obtient un liquide jaune foncé, qui peut se conserver pendant plusieurs jours; une goutte de ce réactif, chauffée dans un verre de montre avec une trace d'un des alcaloïdes des solanées, donne une coloration rouge-violet très intense, qui ne se produit pas avec les autres alcaloïdes. Avec la codéine et la morphine, la coloration est rouge-clair; avec la quinine, elle est rouge-brun; avec la physostigmine et la vératrine, la coloration est verte; avec la narcotine et la papavérine, elle est orangé.



## TRAVAUX ORIGINAUX

### Électroréduction des nitrates de potassium et de lithium par le courant alternatif,

Par MM. J. KLIATCHKO et Ch. BINGELY (1).

Les électroréductions par le courant alternatif ont été étudiées, sauf erreur, pour la première fois, par MM. Paerce et Couchet (voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 8 février 1904), qui remarquèrent que le courant alternatif est susceptible de donner naissance à deux sortes de phénomènes nettement distincts : 1<sup>o</sup> dissolution des électrodes ; 2<sup>o</sup> réduction de l'électrolyte.

Ils constatèrent, en outre, que la réduction de l'électrolyte dépendait de la nature des électrodes, de l'intensité du courant, de la périodicité, ainsi que de la durée de l'électrolyse.

Les travaux de MM. Paerce et Couchet furent le point de départ d'une série de recherches, parmi lesquelles nous citerons celle de MM. Wenger et Heinen sur les phosphates disodiques (2), Wenger et Abonico sur les sels ferriques, Wenger et Alvarez sur la réduction du permanganate de potassium (3).

Pour nos recherches sur les électroréductions des nitrates de potassium et de lithium, nous avons utilisé le courant fourni par la ville de Genève : 47 périodes, monophasé sous une tension de 110 volts. Des bechers de 250 cc. de capacité nous servaient de cuves électrolytiques, dans lesquelles nous introduisions, pour chacune de nos expériences, 100 cc. de solution mesurés à la burette normale. Pendant la durée de l'électrolyse, nous maintenions la température entre 25° et 30° ; à cet effet, nous disposions d'une cuve métallique dans laquelle nous faisons circuler un courant d'eau froide.

Nous avons fait chaque expérience de la façon suivante :

1<sup>o</sup> Essai à blanc ; expérience dans laquelle il ne passait aucun courant et qui avait pour seul but de constater l'effet produit par le métal de l'électrode.

2<sup>o</sup> Essai avec électrodes fixes ; expérience avec passage du courant, mais sans agitation du liquide électrolysé.

3<sup>o</sup> Essai avec des électrodes rotatives servant à la fois comme électrodes et comme agitateur mécanique.

(1) Travail exécuté au laboratoire de chimie analytique du professeur L. Duparc, à l'Université de Genève.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 209.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1912, p. 202.

Les résultats obtenus par divers expérimentateurs ayant démontré d'une façon très nette que les matériaux employés comme électrode jouent un rôle primordial, nous avons étudié, dans le processus des électroréductions, l'action des électrodes suivantes : Cd, Pb, Al, Zn et Cu. Pour une durée d'électrolyse de 3 heures et une intensité de 2 ampères, nous avons obtenu, dans des solutions à 1 p. 100, les résultats suivants :

*Solution d'AzO<sup>3</sup>K à 1 p. 100.*

Nature des électrodes	A. Electrodes fixes		B. Electrodes rotatives		C. Essai à blanc	
	Nitrate de K réduit en gr.	Nitrate de K réduit en p. 100	Nitrate de K réduit en gr.	Nitrate de K réduit en p. 100	Nitrate de K réduit en gr.	Nitrate de K réduit en p. 100
Cd .....	0,2720	32,34	0,333	39,59	0,0374	4,56.
Pb .....	0,0823	9,78	0,0931	11,07	»	»
Zn .....	0,0763	9,07	0,1050	12,48	»	»
Cu .....	0,02	2,37	0,0275	3,26	»	»
Cu spongieuse..	0,036	4,28	0,0570	6,77	»	»

*Solution d'AzO<sup>3</sup>Li à 1 p. 100.*

Nature des électrodes	A. Electrodes fixes		B. Electrodes rotatives		C. Essai à blanc	
	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100
Cd oxydé .....	0,25	32,5	0,2931	38,28	0,023	2,9
Pb .....	0,0825	10,74	0,0931	12,12	»	»
Zn .....	0,0683	9,51	0,0827	10,78	»	»
Cu .....	0,0255	3,32	0,0310	4,03	»	»

Nous avons constaté, après l'électrolyse, sur toutes les électrodes, une couche plus ou moins forte d'oxyde qui les mettait rapidement hors d'usage.

Ce fait est particulièrement remarquable avec les électrodes d'aluminium, avec lesquelles la température monte pendant l'électrolyse jusqu'à 50° et 60°, en même temps qu'il se forme un volumineux précipité de Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus avec des électrodes de zinc :

Solution de  $AzO^3Li$  à 1 p. 100; durée de l'électrolyse 3 heures; intensité 2 amp.

1. Electrolyse 0,0683.
2. Electrolyse 0,0516.
3. Electrolyse 0,0310.
4. Electrolyse 0,0251.

On voit qu'après 15 heures d'électrolyse, les rendements sont de ceux de l'ordre du cuivre.

Nous avons également fait une série d'observations avec des solutions de diverses concentrations. Pour ces expériences, nous avons utilisé des électrodes de Pb et de Zn; après chaque expérience, les électrodes étaient soigneusement lavées à l'eau chaude et décappées. Comme précédemment, la durée de l'électrolyse était de 3 heures, et l'intensité du courant de 2 ampères. Avec le nitrate de potassium, nous avons obtenu les résultats suivants :

#### Electrodes de plomb.

Concentration des solutions	A. Electrodes fixes		B. Electrodes rotatives.	
	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100
1/2	0,0006	23,8	0,1156	27,4
1	0,0823	9,78	0,0931	11,77
2	0,115	7,0	0,125	7,2
3	0,120	4,75	0,155	6,15
5	0,117	2,78	0,135	3,32
7	0,1291	1,11	0,104	1,25

Le lithium nous a donné les résultats suivants :

#### Electrodes de plomb.

Concentration de la solution	A. Electrodes fixes.		B. Electrodes rotatives.	
	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100
1/2	0,0921	23,8	0,1023	26,6
1	0,0825	10,74	0,0921	12,12
2	0,0990	6,4	0,1175	7,6

**Electrodes de zinc.**

*Solutions de nitrate de potassium.*

Concentration des solutions	A. Electrodes fixes		B. Electrodes rotatives	
	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100
1/2	0,0960	22,82	0,118	28,
1	0,0763	9,67	0,1050	12,48
3	0,0965	3,82	0,149	5,9
5	0,0430	1,02	0,0456	1,1
7	0,0372	0,6	0,043	0,7
10	0,0260	0,3	0,039	0,46

*Solutions de nitrate de lithium.*

Concentration de la solution	A. Electrodes fixes		B. Electrodes rotatives	
	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100
1/2	0,0791	20,56	0,0887	23,06
1	0,0683	9,51	0,0827	10,78
2	0,0801	5,21	0,0923	6,00

Quelques expériences que nous avons faites en solutions acides ont donné des résultats très satisfaisants. Le gros inconvénient d'opérer en solutions acides consiste dans la destruction rapide des électrodes et la formation d'un volumineux précipité de sulfate.

Voici quelques-uns des résultats obtenus avec des solutions de  $\text{AzO}^3\text{K}$  à 1 p. 100 ; durée de l'électrolyse 3 heures ; intensité 2 ampères :

centim. cubes de $\text{SO}^4\text{H}^2$	Nitrate réduit en gr.	Nitrate réduit en p. 100
1,5	0,2975	35,37
4,5	0,535	63,61
6	0,37	43,9
12	0,7835	93,16
15	0,487	57,90

Nous nous proposons de poursuivre ces recherches en faisant varier l'intensité du courant, la périodicité, ainsi que la durée de l'électrolyse.

## **Présence accidentelle de l'arsenic, en 1916, dans les produits chimiques usuels et dans quelques aliments,**

Par MM. KOHN-ABREST et BOULIGAUD.

Au cours de leurs belles recherches, Armand Gautier d'une part et G. Bertrand de l'autre ont recherché quelle pouvait être l'origine de l'arsenic dont ils avaient découvert l'existence normale dans l'organisme de l'homme et des animaux. Bien que ces deux savants aient différé d'opinion au sujet du mode de répartition de l'arsenic normal dans l'organisme, ils sont d'accord pour attribuer à l'alimentation un des principaux apports des traces d'arsenic normal.

Armand Gautier et Claussmann ont recherché ensuite l'arsenic contenu normalement dans les aliments de l'homme ; ils ont calculé que la dose normale d'arsenic ainsi absorbée était quotidiennement, en 1904, d'environ 1/50 de milligramme.

Les conséquences industrielles résultant de l'état de guerre actuel devaient faire craindre une augmentation des causes accidentelles d'introduction de l'arsenic, par suite d'une utilisation de matières premières inférieures dans l'industrie des produits chimiques, due soit à la raréfaction des matières premières en général, soit aussi à un défaut de contrôle.

Dans le travail qui suit (1), nous indiquerons d'abord quelles sont les doses d'arsenic qu'on rencontre actuellement dans certains produits chimiques, non pas industriels, mais de laboratoire ou destinés à des emplois en droguerie et même à certaines industries de l'alimentation.

On trouvera, en ce qui concerne  $SO_2H^2$ , des indications sur les appareils de Marsh qui nous paraissent particulièrement appropriés au contrôle des produits chimiques, et sur l'appareil qui convient aux recherches toxicologiques habituelles.

Il était intéressant de rechercher la corrélation qui peut exister entre la présence des impuretés arsenicales des produits chimiques actuels et celle qu'on constate dans différentes substances alimentaires.

**ARSENIC ACCIDENTEL DANS DES PRODUITS CHIMIQUES EN 1916. — Acide sulfurique.** — L'acide sulfurique est, comme on le sait, le principal facteur de la dissémination de l'arsenic dans les produits chimiques. La forte teneur en arsenic qu'il renferme est due à l'emploi de pyrites arsenicales (pyrites d'Agos Tenidos).

(1) Travail présenté à la *Société de Médecine légale de France* dans sa séance du 8 janvier 1917.

L'acide préparé par contact et l'acide dit au soufre ne renferment en général que des traces d'arsenic.

En 1900, Carnot et Moissan avaient trouvé, dans l'acide sulfurique, entre 5 gr. 85 et 6 gr. 22 d'arsenic et entre 0 gr. 10 et 0 gr. 45 de sélénium par litre.

Antérieurement, relatent Chevalier et Chaignot (1), Cameron avait trouvé jusqu'à 8 gr. d'arsenic par kilogr., et Filhol et Lacasagne 12 gr.

En 1901, Bordas (2) a signalé, dans l'acide sulfurique qu'il analysa, la présence de 1 gr. 32 d'arsenic par litre.

En 1916, Vuafart (3) a trouvé, chez des droguistes de la région du Nord, de l'acide sulfurique renfermant les doses de 3 gr. 65 à 6 gr. 4 d'arsenic par litre.

Malgré l'état de guerre, nous nous procurons facilement, du moins dans les laboratoires, de l'acide sulfurique dit au soufre à 60° B<sup>e</sup> ne contenant que des traces d'arsenic (2 et 12 milligr. dans deux de nos analyses), et même, à fort prix il est vrai, de l'acide sulfurique entièrement exempt d'arsenic.

Il nous paraît indispensable d'insister sur les procédés de recherche de l'arsenic dans SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>. Lorsqu'il s'agit de traces supérieures à 15 et à 20 milligr. par litre, il suffit de diluer 15 cc. d'acide dans 150 cc. d'eau et d'introduire la solution avec une lenteur suffisante dans un appareil de Marsh.

Ce mode d'opérer présente l'inconvénient d'entraîner, en même temps que l'arsenic, une partie du sélénium à l'état d'hydrogène sélénié. L'anneau formé peut donc être un peu majoré par une trace de sélénium. Toutefois, cette cause d'erreur, sur laquelle nous reviendrons, ne paraît pas devoir fausser sensiblement les résultats lorsqu'il s'agit de doses d'arsenic excessives.

Lorsque l'arsenic existe en doses supérieures à 10 centigr. par litre, on peut employer le procédé empirique suivant, dû à Carnot : la prise d'essai (4) est introduite lentement dans un ballon renfermant 130 cc. d'une solution au tiers de son volume d'HCl à 20° B<sup>e</sup> ; on refroidit, et l'on soumet pendant une heure et demie à un courant d'hydrogène sulfuré. Il se forme un précipité qui n'est pas toujours jaune. Ce précipité est introduit avec le liquide dans un entonnoir bouché à sa partie inférieure et portant

(1) CHEVALIER et CHAIGNOT. De l'intoxication par les gaz des ballons, 1904.

(2) BORDAS. *Annales d'hygiène et médecine légale*, 1901.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 183.

(4) 50 cc. pour l'acide à 66° B<sup>e</sup> ; 52 cc. pour l'acide à 64° B<sup>e</sup> ; 69 cc. pour l'acide à 60° B<sup>e</sup> ; 87 cc. pour l'acide à 53° B<sup>e</sup> ; 96 cc. pour l'acide à 50° B<sup>e</sup> (voir CHEVALIER et CHAIGNOT, p. 21).

une tige graduée en c. cubes ; la teneur en arsenic par litre est donnée par le tableau suivant :

Un vol. du précip. de	1 cc. corresp.	à 0 gr. 100 d'arsenic par litre.
—	2	0 gr. 250
—	3	0 gr. 430
—	4	0 gr. 600
—	5	0 gr. 770
—	6	0 gr. 950
—	7	1 gr. 120
—	8	1 gr. 240
—	9	1 gr. 460
—	10	1 gr. 630
—	11	1 gr. 800
—	12	1 gr. 970
—	13	2 gr. 140
—	14	2 gr. 320
—	15	2 gr. 500

Ce procédé ne donne d'indication réelle que si le dépôt est entièrement formé par du sulfure d'arsenic, ce dont on doit s'assurer en vérifiant sa solubilité intégrale dans le carbonate d'ammoniaque ; si cette solubilité est incomplète, il faut mesurer le volume du dépôt qui reste après traitement par le carbonate d'ammoniaque et le retrancher du volume primitif.

*Procédé classique.* — C'est celui que nous suivons habituellement ; il s'applique à tous les cas.

L'acide sulfurique (en moyenne 50 cc.) est dilué dans 9 ou 10 fois son volume d'eau ; après refroidissement, on traite le liquide par un courant lent d'acide sulfureux pendant environ 1/4 d'heure ; dans ces conditions, on réduit l'acide arsénique en acide arsénieux, et l'on précipite ainsi le sélénium. Il suffit de laisser déposer ou de filtrer s'il y a lieu, de porter à l'ébullition dans un ballon pour chasser l'excès d'acide sulfureux et de traiter la solution par un courant lent d'hydrogène sulfuré prolongé pendant plusieurs heures ; on filtre ; le précipité recueilli est lavé et épuisé à plusieurs reprises sur le filtre même avec un volume modéré d'ammoniaque (1). La solution ammoniacale est

(1) Lorsqu'il s'agit, chose délicate, de séparer de petites quantités de sulfures d'arsenic et d'antimoine, on a recommandé, au lieu de faire agir l'ammoniaque, de mettre le filtre contenant les précipités à macérer à froid et à l'abri de l'air, dans le sesquicarbonate d'ammoniaque au dixième. Le sesquicarbonate doit être dissous à froid au moment de servir (Hollard et Bertiaux), sous peine de se décomposer ; on se sert d'eau bouillie pour éviter l'oxydation et, par suite, la dissolution du sulfure d'antimoine. S'il y a lieu, le sulfure d'antimoine est lavé avec une solution étendue de

évanorée à siccité; le résidu est oxydé par  $AzO^3H$  (1); on en chasse les dernières traces par addition de 2 à 3 cc. de  $SO^4H^2$  et en chauffant le mélange jusqu'à dégagement de fumées blanches. La solution sulfurique, étendue à 15 ou 20 cc., est ensuite introduite dans l'appareil de Marsh sensible au centième de milligr., dont on indiquera ci-dessous les données essentielles.

On s'exagère souvent les complications que présente la recherche de l'arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh; étant donné la certitude qu'il donne et la sûreté avec laquelle il permet l'évaluation des traces d'arsenic, l'emploi de cet appareil reste préférable à tout autre procédé plus expéditif.

Nous concevons toutefois que, en maintes circonstances, notamment lorsque les résidus laissés après oxydation des sulfures par  $AzO^3H$  sont incolores, le réactif de Bougault à l'hypophosphite de soude ou, dans certaines conditions, le papier au chlorure mercurique préconisé par de nombreux auteurs (2) sont de précieux moyens d'investigation.

La sensibilité de l'appareil de Marsh a fait l'objet de trop nombreux travaux pour que nous y revenions inutilement. Aux observations déjà faites par la Commission de l'Académie des sciences en 1844, et plus récemment par de nombreux chimistes, notamment Armand Gautier, J. Ogier et G. Bertrand, etc., nous ajoutons quelques données.

Cette sensibilité dépend, comme on le sait, toutes autres conditions égales d'ailleurs, du volume du flacon (voir fig. 1, planche I) et du diamètre des tubes.

Voici quelques-unes de nos observations :

1<sup>o</sup> Flacon de 300 cc. Tube de 5 millim. de diamètre intérieur, par conséquent large. Chauffage vers + 500°. Limite de sensibilité : arsenic, 2 dixièmes de milligr.

sesquicarbonat, puis à l'eau bouillie. Eviter la présence de l'hydrogène sulfuré et celle de l'ammoniaque libre.

(1) Si les doses d'arsenic sont manifestement trop considérables, le résidu oxydé devra, du moins en grande partie, être employé au dosage à l'aide de la mixture magnésienne.

(2) Ce papier a été employé par Doward, puis par Heim et Hébert; M. Carles a préconisé (*Annales de chimie analytique*, 1916, p. 116) l'emploi d'un vase conique dans lequel se trouve 5 gr. de zinc et 100 cc. de solution de  $SO^4H^2$  à 5 p. 100 (et éventuellement la solution (25 cc.) ou la substance à étudier); on coiffe l'orifice du vase d'une rondelle de papier à filtrer blanc, imprégnée d'une solution de sublimé à 1 p. 100 et séché; on la recouvre d'un petit cristalliseur renversé. S'il y a de l'arsenic, le papier jaunit ou brunit au centre au bout d'une demi-heure; l'évaluation des traces d'arsenic s'effectue selon l'intensité de la coloration. Ajoutons qu'il faut éviter la présence de certaines impuretés : gaz réducteurs, et surtout celle de l'hydrogène sulfuré; l'hydrogène antimonifié agit dans ce cas comme l'hydrogène arsénifié.

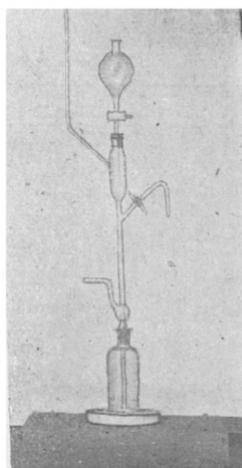


Fig. 1

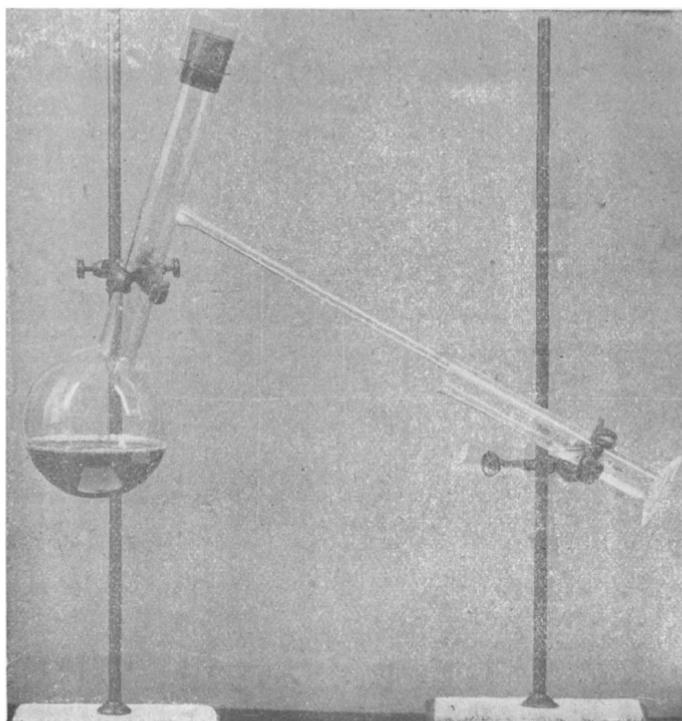


Fig 2.

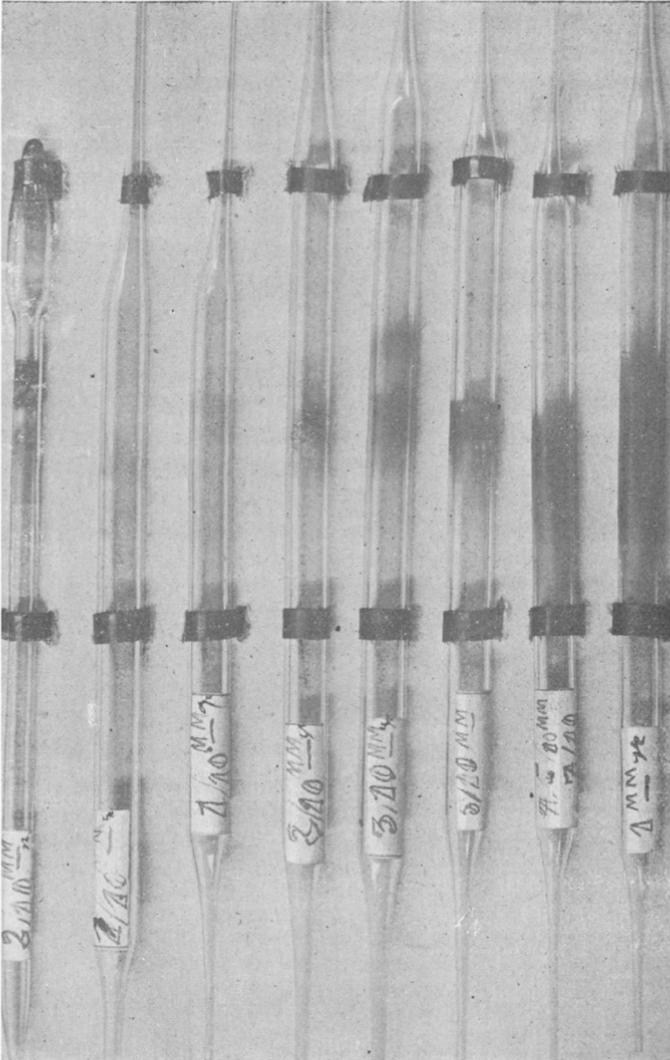


Fig. 3.

2° Flacon de 300 cc. Tube semi-capillaire de G. Bertrand (diamètre 1/2 millim.). Limite de sensibilité : arsenic, 1 centième de milligr.

3° Flacon de 100 à 125 cc. Tube large (5 millim.). Limite de sensibilité : arsenic, 2 centièmes de milligr.

4° Flacon de 100 à 125 cc. Tube de G. Bertrand. Limite de sensibilité : arsenic, 1 millième de milligr. (1).

La sensibilité, au cours de ces essais, n'a pas paru notablement influencée par le volume du liquide.

*Dimensions de l'appareil de Marsh pour les expertises toxicologiques.* — Au cours de nos expertises toxicologiques, où chaque fois un échantillon moyen de un à deux kilogr. de viscères est détruit par l'excellente méthode d'Ogier (2), nous ne nous préoccupons pas des traces arsenicales inférieures à 1/10 de milligr. qui pourraient être décelées au cours des expériences, et cela, afin d'éviter toute cause de confusion avec l'arsenic normal. Nous ne cherchons à caractériser 1/50 ou 1/100 de milligr. que lorsque les quantités d'organes ou de matières prélevées sont faibles.

*Pour les recherches habituelles,* on prend un flacon de 250 cc., des tubes en verre dur de 4 millim. de diamètre intérieur, qui conviennent très bien (le tube entouré de clinquant ou d'amiante est chauffé électriquement vers 550-600° sur une longueur de 25 à 30 centim.). Une grille à gaz conforme aux anciens modèles pour appareil de Marsh convient également bien. La dessiccation du gaz a lieu dans un tube en U garni de coton hydrophile. A sa sortie de l'enceinte chaude, le tube abducteur de l'appareil de Marsh est refroidi par le système habituel, le flacon étant plongé dans un récipient contenant de l'eau.

(1) Cette opération est conduite, d'après Bertrand, de la manière suivante : on introduit dans le flacon 12 à 16 gr. de zinc platiné ; on le remplit d'une solution de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  au vingtième. L'extrémité du tube abducteur placé sur la grille à gaz étant fermée, le liquide sort peu à peu de l'appareil par une tubulure latérale sous l'influence de la pression de l'hydrogène. Lorsque le flacon ne renferme plus que 15 à 20 cc. de liquide, on ouvre l'extrémité du tube abducteur. Après quelques minutes, on allume la grille ; la vitesse du dégagement de l'hydrogène est d'environ 70 bulles par minute. Après 2 heures de marche à blanc, on introduit lentement le liquide dans lequel on recherche l'arsenic.

Ce liquide est amené au préalable à quelques ccubes et dilué dans 10 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  au cinquième. Lorsque les traces d'arsenic sont supérieures à 1 centième de milligr., l'anneau se forme dès les premières minutes. Pour les traces inférieures, le temps nécessaire à l'apparition de l'anneau varie généralement entre 30 minutes et 1 heure. Deux heures suffisent en général pour sa formation complète. De temps à autre, on ajoute quelques cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  au cinquième. Il est bon, pour des recherches de ce genre, de prendre des flacons encore plus petits (80 cc.).

(2) J. Ogier. *Traité de chimie toxicologique*. Paris, 1899.

Lorsqu'il s'agit de vérifier la pureté d'un réactif, on emploie un flacon de 100 à 125 cc. et des tubes d'environ 3 millim. de diamètre intérieur ; à défaut de chauffage électrique, on se sert d'une grille à gaz de 25 centim. pour chauffer vers 500° le tube entouré de clinquant.

Quel que soit le système employé, lorsque le courant gazeux est bien réglé (70 à 80 bulles par minutes) (1), l'anneau apparaît en général au bout de 10 minutes. S'il ne se manifeste pas au bout d'une heure, le résultat doit être considéré comme négatif.

Il y a lieu d'insister sur le choix du verre ; les tubes doivent être en verre dur (vert), ne donnant pas, à l'extrémité de la partie chauffée, des anneaux plombifères *non volatils*, dont l'aspect pourrait être confondu avec celui des anneaux d'arsenic par des personnes inexpérimentées.

La figure 3 (voir planche II) représente quelques anneaux obtenus avec l'appareil que nous employons généralement dans nos recherches sur les viscères. Ils servent d'échelle pour déterminer la valeur des anneaux non pondérables.

M. Meunier (2) vient de rappeler la présence du sélénium dans l'acide sulfurique produit par contact. Il existe aussi parfois dans l'acide ordinaire des chambres de plomb.

Dans l'acide par contact, le sélénium proviendrait, d'après lui, de la matière magnésienne platinée qui sert à favoriser la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxygène. L'hydrogène sélénié qui se produit dans les appareils à hydrogène fonctionnant avec de l'acide sulfurique contenant du sélénium, bien que très soluble dans l'eau, serait partiellement entraîné (voir aussi les observations de Chevalier et Chaignot, 1904, p. 43), et la chaleur le décomposerait en même temps que l'hydrogène arsénié.

Nous ne croyons pas que cette cause d'erreur puisse être à craindre en chimie légale. On a d'ailleurs toujours soin de caractériser les anneaux formés, sauf s'il s'agit de traces arsenicales minimales, ne présentant aucun intérêt toxicologique (1/100 de milligr. par exemple) (3).

(1) Ce qu'on obtient avec le zinc platiné d'avance et  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dont le degré de concentration ne dépasse pas 10 p. 100. On purge l'appareil avant de chauffer le tube, en le remplissant de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 5 p. 100 en volume et en fermant la pince sur caoutchouc entre l'extrémité droite du tube et la partie qui plonge dans le nitrate d'argent. (Voir pour les détails classiques le renvoi de la page précédente).

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 41.

(3) Nous avons constaté, en introduisant, dans l'appareil de Marsh qui nous sert habituellement, des doses très appréciables (plusieurs centigr.) de sélénium à l'état de séléniate de soude, qu'il ne se formait pas d'anneau notable en trois heures. Au cas où toutefois un doute subsisterait sur la

D'ailleurs, il nous paraît possible d'éviter toute présence du sélénium en filtrant, après traitement par le gaz sulfureux et ébullition, les liquides destinés à être soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, en vue de la précipitation de l'hydrogène arsénié.

*Distinction des anneaux d'arsenic ou d'antimoine.* — A ce propos, disons que la différenciation entre les anneaux d'*arsenic* et d'*antimoine* peut se faire en dirigeant sur ces anneaux légèrement chauffés un courant d'hydrogène sulfuré ; l'arsenic donne un sulfure jaune, tandis que l'antimoine donne très difficilement un sulfure rougeâtre et peu net. Ce dernier est entraîné par le gaz chlorhydrique.

Nous n'insisterons pas sur les autres modes de distinction de l'arsenic et de l'antimoine qui sont très connus. Nous ajouterons toutefois que les anneaux d'*arsenic* un peu forts ne se dissolvent guère dans l'hypochlorite contrairement à ce qui se produit pour des *taches* arsenicales.

(A suivre).

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Dosage de l'acide phénique dans les phénols bruts du goudron.** — MM. René MASSE et Henri LEROUX (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, du 9 octobre 1916). — L'acide phénique, découvert par Runge dans les goudrons de houille, fut surtout étudié par Laurent, qui indiqua, en 1841, le procédé de préparation encore suivi aujourd'hui (*Ann. de chim. et de phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. 3, p. 195). Le traitement comprend : 1<sup>o</sup> la séparation des phénols contenus dans les huiles à crésote par agitation avec la soude ; 2<sup>o</sup> la mise en liberté des phénols bruts par acidification ; 3<sup>o</sup> l'extraction de l'acide phénique par des rectifications accompagnées de cristallisations.

Les phénols bruts bien préparés, c'est-à-dire privés de naphthaline, forment un produit composé d'eau, d'acide phénique, des crésols (ortho, méta, para), de xylénols et homologues, de matières goudronneuses de nature phénolique.

Les propriétés chimiques de l'acide phénique et des crésols sont si voisines qu'il est impossible d'utiliser, en vue d'un dosage,

nature de l'anneau métallique obtenu, il serait facile de distinguer l'arsenic du sélénium. Il suffirait de dissoudre l'anneau dans l'acide nitrique, d'évaporer la solution, de reprendre le résidu par un peu d'eau, de verser le liquide ainsi obtenu dans un ou deux cc. de bisulfite de soude, acidulé par  $\text{SO}_2\text{H}^2$  et de maintenir à l'ébullition. Il se produit, dans ces conditions, un précipité rouge en présence du sélénium, même s'il s'agit de traces très faibles.

l'action de quelques réactifs simples, des halogènes par exemple. Ainsi le procédé au brome de Koppeschaar ne peut s'appliquer qu'à un mélange d'acide phénique et d'orthocrésol non souillé de métacrésol.

Par contre, l'examen des caractères physiques des mélanges d'acide phénique et des crésols a conduit les auteurs à un procédé analytique inspiré d'une méthode indiquée par Duclaux, dont le principe repose sur le fractionnement des liquides (*Traité de Microbiologie*, t. 3, p. 355).

Les points d'ébullition (1) de l'acide phénique, de l'orthocrésol, du métacrésol, du paracrésol sont respectivement, sous la pression de 760 millim. réduite à 0° : 182°, 191°,5, 201°,8, 201°,2 ; ceux des xylénols accompagnant ces corps sont : 220° et 225°. En concentrant l'acide phénique, par une première opération, dans les parties distillant avant 203°, puis en rectifiant le produit obtenu et recueillant ce qui passe jusqu'à 198°, on constitue des fractions de richesse décroissante. La quantité d'acide phénique contenue dans ces fractions peut être appréciée en déterminant le point de cristallisation de chacune d'elles.

L'acide phénique commercial, dit 40°-42°, possède un point de solidification ou de fusion légèrement supérieur à 40° ; les auteurs indiqueront, dans une autre note, les raisons qui les conduisent à admettre, pour l'acide phénique pur, 40°,85 (41° corrigé) ; néanmoins, la teneur des phénols bruts sera évaluée en acide phénique 40°,2, produit que la fabrication fournit couramment.

Lorsqu'on ajoute à l'acide phénique pur (40°,85) soit de l'ortho-crésol, soit du méta-para-crésol  $\frac{60}{40}$  (liquide préparé par rectification contenant 60 de métacrésol pour 40 de paracrésol), soit un mélange des trois crésols formé de 50 parties d'ortho et de 50 parties de méta-para  $\frac{60}{40}$ , on constate que les points de cristallisation sont très voisins pour une même teneur en crésols, et cela tant que la proportion ajoutée est inférieure à 33 p. 100. Les températures observées sont alors comprises entre 40°,85 et 21°.

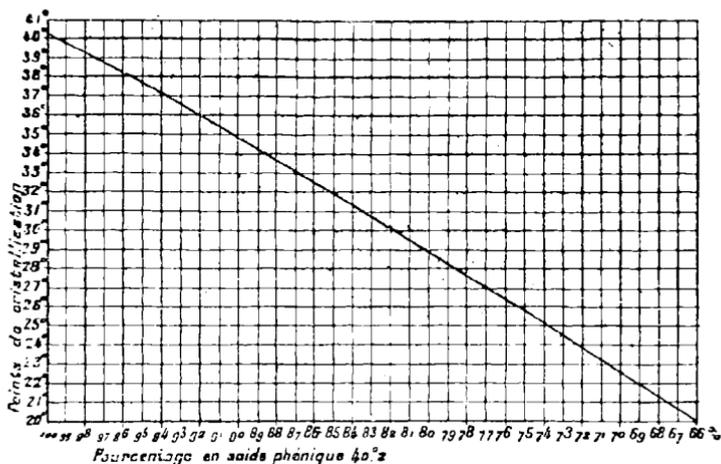
Il est évident que les résultats sont du même ordre quand on utilise comme point de départ l'acide phénique 40°,2, et la courbe ci-dessous donne les points de cristallisation de l'acide phénique 40°,2, additionné d'un mélange à parties égales d'orthocrésol et de méta-paracrésol  $\frac{60}{40}$ .

La marche analytique est la suivante :

Trois kilogr. de phénols bruts sont introduits dans un appareil distillatoire comprenant un ballon en cuivre de 4 litres surmonté

(1) Ces températures d'ébullition ont été prises en employant un ballon Berthelot et un thermomètre Baudin dont la tige, dans la région intéressée, se trouvait entièrement dans les vapeurs.

d'une colonne Vigreux de 60 centim. de longueur. La distillation étant réglée à l'allure de 7 à 8 cc. à la minute, on divise le distillat en trois parties : (a) eau et phénols entraînés jusqu'à 180°; (b) liquide passant de 180° à 203°; (c) 100 cc. environ distillant au-dessus de 203°; on ajoute au liquide (a) une quantité suffisante de chlorure de sodium (35 p. 100) pour précipiter les phénols dissous; après décantation, ces phénols sont réunis à la partie (b), et le tout est introduit dans un ballon de capacité appropriée; les vases ayant contenu ces produits sont lavés avec (c); les liquides de lavage sont versés dans le ballon.



La rectification est effectuée en utilisant la même colonne que précédemment, et l'on recueille des fractions de 250 à 300 gr., à raison de 4 cc. par minute, jusqu'à ce que la température des vapeurs soit 198°; on détermine alors le point de cristallisation de chaque fraction.

Une indication approchée est obtenue en refroidissant rapidement dans un tube à essai une petite quantité de l'échantillon. L'expérience est répétée en utilisant 30 ou 40 gr. de produit placé dans un petit vase cylindrique. On laisse refroidir lentement, de façon à obtenir une surfusion de 1° à 2°; en ajoutant un peu d'acide phénique, la cristallisation s'amorce et la température remonte. Le maximum observé est pris comme point de cristallisation. Si, dans l'essai préliminaire, la température est inférieure à 21°, l'échantillon est enrichi par addition d'une quantité suffisante d'acide phénique 40°,2, afin d'obtenir un point de cristallisation voisin de 23°. En tenant compte de l'acide phénique introduit, on calcule la teneur réelle de chaque fraction.

La technique analytique que proposent les auteurs, sans être d'une rigueur absolue, permet cependant d'apprécier la richesse

d'un phénol brut à moins de 1 p. 100 près. Dans l'essai d'un liquide aussi complexe, on ne saurait prétendre à une plus grande précision.

**Caractérisation des corps gras par la rosaniline bisulfitée.** — M. FRANÇOIS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> février 1916). — Dans un travail qu'il a entrepris précédemment en collaboration avec M. Boisenueu (1), M. François a montré qu'on pouvait caractériser la glycérine en la transformant en acroléine par chauffage avec du bisulfate de potasse et en dirigeant les vapeurs d'acroléine à la surface de rosaniline bisulfitée, qui se colore d'abord en rouge, puis en bleu-indigo si l'on chauffe le liquide rouge à 95-100° pendant 30 minutes. Cette méthode, fréquemment appliquée par M. François, a constamment donné des résultats exacts, et il est convaincu que la coloration bleu-indigo succédant à la coloration rouge est bien spécifique de l'acroléine.

M. François a pensé que cette méthode pourrait être utilisée pour déceler la glycérine engagée dans la composition des corps gras.

On se trouve souvent en présence d'une pommade, d'un onguent, d'un cosmétique dont on a à déterminer la composition ; on a beaucoup de moyens pour séparer l'excipient gras de ces divers produits, mais, lorsqu'on a isolé cet excipient, il est intéressant de savoir si c'est un corps gras proprement dit, c'est-à-dire un glycéride, cette substance pouvant être de la paraffine, de la vaseline, de la cire, du blanc de baleine, des résines, etc., et alors il faut la caractériser par voie chimique. Sans doute, l'essai de saponification permet de reconnaître les corps gras se combinant à la potasse, mais un certain nombre de substances, telles que la cire, les résines, peuvent se combiner à la potasse ; il est donc avantageux de pouvoir caractériser directement la glycérine dans les corps insolubles, mous et neutres, qu'on a à étudier.

Après quelques tâtonnements, M. François y est parvenu ; si un corps gras, chauffé avec du bisulfate de potasse, ne donne pas d'acroléine en quantité notable, chacun sait que, chauffé seul à une température voisine du rouge, il en dégage notablement ; il suffit alors de diriger les vapeurs qui se forment à la surface de rosaniline bisulfitée pour obtenir successivement les colorations rouge et bleu indigo. Les corps qui ne sont pas des glycérides ne donnent pas la réaction. La formation de la coloration bleue est nécessaire pour qu'on puisse affirmer qu'on se trouve en présence d'un glycéride. En effet, si l'on chauffe au rouge de la paraffine, de la vaseline, de l'acide oléique, il se dégage des

(1) *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 199.

vapeurs âcres dont l'odeur ressemble à celle de l'acroléine ; d'autre part, ces vapeurs peuvent contenir des aldéhydes colorant en rose la rosaniline bisulfitee, mais jamais cette rosaniline bisulfitee colorée en rose ne se colore en bleu lorsqu'on la chauffe à 95-100° ; il y a décoloration complète si le corps essayé ne contient pas de glycérine, et la coloration bleue ne se produit que si le corps soumis à l'essai est un corps gras proprement dit.

Doit-on considérer la recoloration en rouge de la rosaniline bisulfitee comme étant due à une régénération de la fuchsine ? *A priori*, cette explication est peu probable, et l'expérience démontre qu'elle n'est pas admissible ; en effet, si l'on ajoute 1 goutte de formol à 10 cc. de solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux seul, et si, après avoir abandonné pendant 8 jours le mélange coloré en rouge, de manière à faire disparaître l'acide sulfureux, on isole le colorant par teinture sur laine et démontage, on constate que la laine est teinte en rouge-violacé en solution acidifiée par l'acide sulfurique ; le démontage se fait facilement en liqueur ammoniacale, et le liquide de démontage est presque incolore. Le colorant, mis en solution ammoniacale ou en solution acétique, ne passe pas dans l'éther ; il se comporte donc comme un colorant sulfoné ; il est décoloré par l'acide chlorhydrique et le chlorure d'étain, et la coloration primitive reparait par addition d'acétate de soude.

Ce sont là des caractères qui diffèrent de ceux de la fuchsine et qui font du produit rouge formé par le formol un colorant sulfoné, réductible et réoxydable, dont la sulfonisation est due à l'action de l'acide sulfureux.

Quant à la coloration bleue qui succède à la coloration rouge produite par l'action de l'acroléine sur la rosaniline bisulfitee, elle est très stable ; les solutions bleues obtenues teignent la laine en bleu terne en milieu sulfurique ; le démontage se fait en liqueur ammoniacale, et le liquide de démontage est bleu. Le colorant, obtenu par évaporation de ce liquide de démontage, mis en solution ammoniacale ou acétique, ne passe pas dans l'éther ; il se comporte donc comme un colorant sulfoné. Il n'est pas décoloré par l'acide chlorhydrique et le chlorure d'étain ; additionné de potasse, il devient rouge à froid et se décolore à chaud. C'est un colorant sulfoné non réductible.

Cette coloration bleue qui détermine les vapeurs d'acroléine ne se produit pas avec le formol et avec l'aldéhyde éthylique ; pour expliquer cette différence, M. François émet l'hypothèse suivante : on sait que l'acroléine possède une double liaison éthyénique qu'on ne trouve pas dans le formol et l'aldéhyde éthylique ; or, lorsqu'une première réaction aboutissant à une combinaison moléculaire d'acroléine et de bisulfite de rosaniline s'est manifestée par une coloration rouge, une deuxième réaction

plus lente se produit, consistant dans la fixation des éléments de l'acide sulfureux  $\text{SO}^3\text{H}^2$  sur la liaison éthylénique avec formation d'un nouveau groupement sulfonique.

Si l'aldéhyde crotonique, qui est l'homologue supérieur de l'acroléine, avait donné, avec la rosaniline bisulfitée, une coloration rouge, suivie d'une coloration différente de la première, c'eût été une confirmation de l'hypothèse imaginée par M. François; malheureusement, l'aldéhyde crotonique se comporte, vis-à-vis de la rosaniline bisulfitée, comme l'aldéhyde éthylique; la coloration n'est pas suivie d'une coloration bleue ou autre. Ce fait n'infirme assurément pas l'hypothèse, car il est possible que le dérivé sulfoné formé par la liaison éthylénique de l'aldéhyde crotonique soit incolore.

*Mode opératoire.* — Voici comment M. François conseille d'opérer : on prend, dans un tube à essais de 20 cc., 1 gr. du corps à essayer, s'il est solide, ou 30 gouttes s'il est liquide; on ajoute 10 gr. de sable siliceux destiné à régulariser l'action de la chaleur; on adapte à ce tube un tube abducteur coudé. D'autre part, on introduit, dans un tube plus petit, 3 cc. de rosaniline bisulfitée préparée de la façon suivante (cette formule donne un réactif plus sensible que celui préparé d'après la formule indiquée dans le précédent article de MM. François et Boismenu) :

Eau récemment saturée d'anhydride sulfureux . . . . .	220 cc.
Solution aqueuse de fuchsine à 1 p. 100 . . . . .	30 cc.
Acide sulfurique à 66° B . . . . .	3 cc.

On fait pénétrer le tube abducteur dans le tube contenant la rosaniline bisulfitée, de façon que son extrémité vienne à 1 centim. au-dessus de la surface du réactif; on chauffe dans la flamme d'un bec Bunsen le tube contenant le corps à essayer; il se produit des fumées blanches; on éloigne le tube de la flamme; on l'en rapproche quelques instants après; on doit s'efforcer d'éviter les fumées blanches qui se condenseraient dans le tube abducteur; le chauffage doit durer 10 minutes.

On abandonne le tube contenant la rosaniline pendant 5 minutes, afin de laisser se développer la coloration rouge, puis on le porte dans l'eau bouillante pendant 15 minutes, durant lesquelles la coloration rouge se transforme en coloration bleue; on retire de l'eau bouillante; on laisse refroidir pendant 10 minutes, et l'on observe la coloration.

Avec les divers corps gras qui sont des glycérides, la réaction est positive; elle est négative avec les matières ne contenant pas de glycérides, telles que la paraffine, la vaseline, la vaseline liquide, la lanoline, l'acide oléique et l'acide stéarique, la cire blanche ou jaune, le blanc de baleine, la colophane, le caoutchouc, le baume de tolu, etc.

M. François s'est demandé comment on pourrait expliquer la

décoloration de la rosaniline bisulfitee, ainsi que la formation de la coloration rouge et de la coloration bleue qui lui succède.

Il a fait de nombreux essais, parmi lesquels il convient de signaler plus particulièrement celui qui consistait à faire agir l'anhydride sulfureux liquéfié sur la fuchsine pulvérisée; dans ce cas, la fuchsine ne se décolore pas. M. François admet comme résultant de ses expériences que la décoloration est produite par l'acide sulfureux hydraté.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Mélanges de salol et d'acétanilide ou de salol et de phénacétine; détermination de la proportion des composants.** — M. B. SALKOVER (*Pharmaceutical Journal*, 1916, I, p. 523). — Si l'on désire déterminer la proportion des composants dans un mélange de salol et d'acétanilide ou dans un mélange de salol et de phénacétine, on opère de la manière suivante: on prend un poids déterminé du mélange, qu'on traite par le chloroforme pendant une demi-heure, en agitant de temps à autre; on filtre dans une fiole tarée; on prend une certaine quantité de la solution chloroformique obtenue; on distille le chloroforme, et l'on pèse le résidu après l'avoir desséché à 60°. Le poids obtenu est celui de la totalité du salol et de l'acétanilide, ou du salol et de la phénacétine contenus dans le mélange. Une autre quantité pesée des mêmes mélanges est traitée de la même manière par l'éther de pétrole. Le résidu obtenu après distillation et séché à 50° représente la quantité de salol contenue, augmentée de la proportion d'acétanilide ou de phénacétine qui ont été dissous par la quantité d'éther de pétrole employée. Une correction est donc nécessaire; on l'effectue facilement, sachant que 100 cc. d'éther de pétrole dissolvent 0 gr. 075 de phénacétine et 0 gr. 022 d'acétanilide. La correction faite, on obtient par différence le poids de phénacétine ou d'acétanilide contenus dans les mélanges.

Ch. P.

---

**Huile de foie de seiche.** — M. M. ESUJIMOTO (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 391). — Cette huile est obtenue par ébullition dans l'eau. Elle est rouge-brunâtre; elle possède une odeur désagréable et une saveur de poisson; elle se solidifie à 0° et prend, au contact de  $SO^4H^2$ , une coloration brune avec reflet pourpre. Purifiée par saponification partielle à l'aide de la soude, elle devient jaune pâle et peut être substituée à l'huile de foie de morue. Voici ses caractères:

Densité = 0,9316.

Indice d'acide = 3,88.

— de saponification = 189,64.

— d'iode (Vijs) = 177,02.

— de réfraction = 1,4806.

— au butyroréfractomètre = 84,0.

A. D.

**Acide citrique de fermentation.** — M. J. A. MARTIN (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 391). — Certains champignons ascomycètes, qui croissent dans des solutions sucrées, produisent de l'acide citrique.

Les solutions doivent être neutres ou légèrement acides, renfermer des sels nutritifs et du dextrose dans une proportion ne dépassant pas 10 p. 100 ; un excès d'air est nécessaire. La réaction est la suivante :



La production d'acide se poursuit jusqu'à transformation de 20 p. 100 du sucre ; elle est augmentée si l'acide formé est neutralisé au fur et à mesure par du carbonate de calcium. On peut atteindre ainsi 50 p. 100 du sucre présent. Cette production peut devenir industrielle.

A. D.

**Essai de la poudre insecticide.** — MM. LEHMANN et TROTTNER (*Revista farmaceutica*, 1916, n° 1). — Les procédés employés jusqu'à ce jour pour déterminer la valeur de la poudre de pyrèthre consistent à rechercher la proportion de cette poudre soluble dans l'éther ou à faire un essai physiologique.

Ces méthodes ne donnent pas toujours de bons résultats, et l'examen microscopique peut être employé avec avantage. MM. Lehmann et Trottnner ont observé qu'une poudre de pyrèthre de Dalmatie, faite avec des boutons floraux, contient plus de 2.000 grains de pollen par milligr. ; une poudre provenant de fleurs entr'ouvertes en contient 1.000 à 2.000 par milligr. On doit considérer comme sans valeur insecticide toute poudre contenant moins de 500 grains de pollen par milligr.

G. P.

**Essai du benzonaphtol** (*Gaceta farmaceutica Española*, juillet 1916). — Une des dernières falsifications du benzonaphtol consisterait à le mélanger avec de la naphthaline et de l'acide benzoïque.

On décèle cette fraude en dissolvant le produit dans le chloroforme bouillant et en y ajoutant de la potasse caustique. Le produit pur ne doit donner aucune coloration.

Pour reconnaître la présence de l'acide benzoïque libre, on vérifie sa grande solubilité dans l'alcool froid, tandis que la naphthaline peut se reconnaître aisément à son odeur caractéristique.

L'étude du point de fusion d'un benzonaphtol suspect sera également un excellent moyen de s'assurer de sa pureté.

G. P.

---

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Dosage du potassium et du sodium à l'état de sulfates par le chlorure de platine,

Par Mlle BRONISLAVA TURKUS. (1)

Le dosage du potassium et du sodium par le chlorure de platine s'effectue généralement dans les conditions connues après qu'on a transformé les sulfates en chlorures. Dans certains cas, il serait très avantageux de doser les sulfates tels quels, par exemple dans les silicates. Jusqu'à présent les silicates, désagrégés par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, sont additionnés de chlorure de baryum pour éliminer l'acide sulfurique et transformer les sulfates en chlorures ; il est difficile d'enlever totalement l'excès de chlorure de baryum, et, en présence de quantités même faibles de ce sel, les résultats en potassium sont trop élevés (2).

Doser les sulfates tels quels, constitue un problème qui a été peu étudié par les expérimentateurs et que je me suis proposé de résoudre ; j'ai atteint le but que je poursuivais, et les résultats obtenus sont satisfaisants.

La méthode que j'emploie rappelle un peu celle de M. Finkeuer (3), mais elle est plus simple ; elle consiste à transformer les sulfates, en solution acide, en chloroplatinates sans éliminer l'acide sulfurique, à séparer le potassium d'avec le sodium par l'alcool et à décomposer le chloroplatinate de potassium par calcination au chalumeau.

*Mode opératoire.* — Je prends les quantités pesées de sulfate de sodium et de sulfate de potassium dissoutés dans l'eau ; j'y ajoute par petites portions une quantité calculée de chlorure de platine en solution (je suppose que tout est sulfate de sodium + 50 p. 100 d'excès), puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ; avant chaque addition, j'évapore la solution à siccité afin d'éliminer autant que possible les acides libres ; je reprends le résidu par l'alcool à 85° additionné d'une goutte d'éther (l'alcool plus concentré réduit partiellement le chloroplatinate de sodium) ; le chloroplatinate de sodium se dissout, tandis que le

(1) Travail exécuté dans le laboratoire de chimie analytique de M. le prof. L. Duparc, à l'Université de Genève, pour l'obtention du diplôme d'ingénieur-chimiste.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1914, p. 155.

(3) *Traité d'analyses de H. Rose*, 6<sup>e</sup> éd., II, p. 913.

chloroplatinate de potassium reste comme résidu ; je lave plusieurs fois le résidu avec l'alcool avant de le mettre sur le filtre ; l'alcool de lavage est jaune au début ; le lavage est terminé lorsque l'alcool cesse d'être coloré ; je mets le chloroplatinate de potassium sur le filtre alors qu'il est encore humide ; je calcine d'abord très lentement, pour brûler le charbon du filtre, puis je chauffe au rouge sombre jusqu'à disparition de fumées blanches de chlorure de potassium ; après refroidissement, je lave le contenu du creuset avec l'eau chaude tant qu'il y a réaction avec le chlorure de baryum et le nitrate d'argent. Les premières gouttes de lavage donnent une réaction très faible avec le chlorure de baryum ; il y a donc seulement des traces d'acide sulfurique qui ne peuvent pas être éliminées totalement au bain-marie, ni par l'alcool ; la deuxième portion d'eau ne se trouble plus (pendant le lavage, il est bon de verser le filtrat sur un petit filtre lavé, car la poussière de platine peut être entraînée facilement).

Le platine lavé est additionné de quelques c. cubes d'acide chlorhydrique dilué et chauffé dans le creuset placé dans un becher au bain-marie pendant 15 ou 30 minutes ; je lave encore une fois à l'eau chaude le contenu du creuset tant qu'il y a réaction avec le nitrate d'argent. Alors, le platine est pur ; on le sèche sur une petite flamme, puis au chalumeau, jusqu'à poids constant.

J'ai préparé une solution titrée de sulfate de sodium et de sulfate de potassium (10 gr. dans un litre) ; j'ai fait plusieurs analyses, dont une analyse de contrôle, laquelle m'était donnée par le professeur pour la vérification de la méthode. Pour chaque prise, j'ai pris 20 cc. du mélange des deux sulfates, en faisant varier chaque fois les proportions de ces sels.

Voici quelques résultats obtenus :

Quantité de $K_2SO_4$ prise	Quantité de $K_2SO_4$ obtenue
0gr.10	0gr.1001
0 , 15	0 , 1504
0 , 10	0 , 1009
0 , 08	0 , 0801
0 , 06	0 , 0607
0 , 14	0 , 1409

Le sodium a été déterminé par différence.

Les résultats sont donc suffisamment exacts, et la méthode mérite d'être appliquée, surtout dans le dosage des alcalis dans les silicates, dosage qui présente toujours beaucoup de difficultés.

## **Le perchlorate de sodium réactif général pour la microchimie,**

Par M. G. DENIGÈS.

I. — J'ai indiqué (1) une nouvelle réaction de la cocaïne applicable à sa recherche micro-cristalline, réaction dans laquelle je faisais intervenir, comme réactif, une solution de perchlorate de sodium.

J'ai constaté, depuis, que l'ion perchlorique contracte des combinaisons fort peu solubles et d'emblée cristallisées avec des alcaloïdes appartenant à d'autres séries que celle de la cocaïne, telles que la série strychnique et celle de la morphine. En outre, il insolubilise, à l'état cristallin également, un certain nombre de cations métalliques.

II. — On sait, depuis longtemps, que le perchlorate de sodium est un bon réactif de précipitation des sels de potassium, mais on ne paraît pas avoir appliqué ce caractère à la microchimie. Or, si, sur une gouttelette d'une solution pas trop étendue (4 à 5 p. 100 au moins) d'un sel potassique quelconque, on dépose une gouttelette, de même volume environ, d'une solution aqueuse au vingtième de perchlorate de sodium, on observe, même à un faible grossissement microscopique, dès que la diffusion est suffisante, la production d'un très grand nombre de cristaux ayant des formes bipyramidales, souvent tronquées et rappelant un peu l'aspect tumulaire des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien de l'urine.

Dans les mêmes conditions, les solutions de sels de rubidium et de cæsium fournissent aussi des cristaux typiques, permettant aisément une identification rapide de ces sortes de sels, surtout avec des échantillons témoins.

Rien de tel n'est obtenu avec le lithium, l'ammonium et le thallium.

Cette réaction rapproche donc plus étroitement encore les trois métaux alcalins : potassium, rubidium et cæsium, et les éloigne, au contraire, des autres métaux simples ou complexes, du même groupe, qui viennent d'être cités.

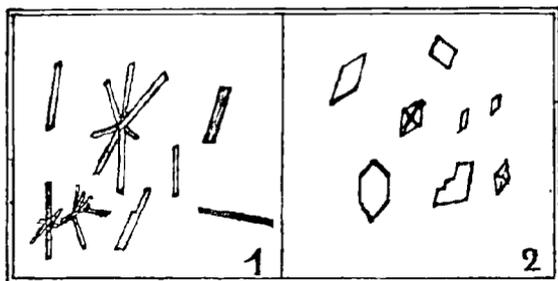
III. — En dehors de la cocaïne, nombreux sont les alcaloïdes qui fournissent des cristaux par addition de perchlorate de sodium. Tels sont les sels solubles ou les solutions dans l'acide acétique très dilué de tropococaïne ou benzoylpseudotropine, de berbérine, de narcéine (fines aiguilles aiguës), de cotarnine (pris-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 64.

mes ou lamelles jaunes) et de papavérine. Une concentration de 5 à 10 p. 100 est le plus souvent nécessaire pour la formation rapide de cristaux. Quelques frictions avec une baguette de verre sur les parois du tube ou sur la lamelle où l'on détermine la précipitation en favorisent aussi l'apparition. Dans certains cas (papavérine, par exemple), le précipité a d'abord l'aspect d'une émulsion de fins corpuscules butyreux. Ce précipité est soluble à chaud. Par refroidissement et friction, dès qu'apparaît un louche, il se forme bien vite des touffes d'aiguilles cristallines. Les sels de morphine, au contraire, dès que leur concentration atteint 1 p. 100, donnent spontanément de longues aiguilles groupées autour d'un centre. Les perchlorates de ses dérivés alkyliques, notamment de la codéine, sont beaucoup plus solubles.

La brucine, et surtout la strychnine, par la facilité avec laquelle ces deux alcaloïdes donnent des cristaux de perchlorate, même à de très faibles concentrations, méritent une mention spéciale.

La brucine donne spontanément des cristaux lorsque la dissolution de ses sels ou sa propre solution dans l'acide acétique au centième atteint 1 p. 100. En frottant doucement, avec l'extrémité effilée d'un agitateur, d'une façon circulaire et jusqu'à apparition de louche, la zone de la lame de verre où l'on a déposé la gouttelette d'alcaloïde et celle de réactif, on obtient des cristaux jusqu'à une dilution de 0,2 p. 100. Ces cristaux, du système rhombique, ont la forme de lamelles losangiques, parfois hexagonales ou d'octaèdres à base rhombe (fig. 2).



Cristaux de perchlorate de strychnine (1) et de perchlorate de brucine (2).

Avec la strychnine, les cristaux se forment directement à partir d'une concentration de 0,5 p. 100, et, après friction, jusqu'à 1 gr. par litre. Ils sont constitués par de longues aiguilles

prismatiques souvent groupées (fig. 1). On peut en obtenir avec quelques millièmes de milligr. d'alcaloïde salifié répartis dans une petite gouttelette d'eau sur une lame de verre et qu'on agitera, avec friction, à l'aide de l'extrémité effilée d'un agitateur de verre à peine mouillée de solution de perchlorate de sodium à 5 p. 100.

Dans ces conditions, cette réaction devient très applicable à la recherche de ces deux alcaloïdes, surtout à la recherche toxicologique de la strychnine.

La vératrine et la narcotine, en solution faiblement acétique, précipitent par addition de perchlorate de sodium, mais sans donner de cristaux. Avec la dernière, le précipité reste sphéroïde et a l'aspect d'une émulsion de forts corpuscules butyreux.

Avec la vératrine, le précipité est en fines granulations amorphes ; il est encore très net à la concentration de 0,5 p. 100.

Par la multiplicité de ses emplois, la certitude de ses renseignements et la parfaite conservation de ses solutions, le perchlorate de sodium mérite donc une place de choix parmi les réactifs généraux de la microchimie et aussi parmi ceux des alcaloïdes.

---

### **Réactions biochimiques permettant de différencier les trois diphénols isomères : pyrocatéchine, hydroquinone, résorcine,**

par M. J. WOLFF.

Tant au point de vue analytique qu'au point de vue physiologique, je crois utile d'insister sur une réaction signalée déjà au cours d'un travail précédent (1). Je montrerai aujourd'hui, par une mise au point indispensable, que cette réaction est susceptible de quelques applications intéressantes. Je rappelle brièvement qu'elle est basée sur la coloration bleue qui se développe lorsqu'on soumet certains diphénols à l'action combinée de la laccase et de l'acide iodhydrique à l'état naissant, en présence d'amidon soluble. Cette réaction, dont le mécanisme est facile à saisir, se passe en deux temps. Dans la première phase, il y a une oxydation qui se manifeste par une perte d'hydrogène phénolique. Dans la deuxième phase, qui est la plus délicate, il y a une réduction qui se traduit par une reprise à l'acide iodhydrique de l'hydrogène perdu dans la première phase ; d'où mise en liberté d'iode.

Nous verrons que les divers phénols se comportent d'une

(1) J. Wolff et Nadia Rouchelmann. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1915, p. 716.

manière différente suivant que, en présence d'iodure de potassium, on les soumet à l'action soit de l'acide acétique, soit de l'acide sulfurique. La position en ortho  $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH (1)} \\ \text{OH (2)} \end{array} \right\}$  des deux oxhydriles est, comme le montre l'expérience, la plus favorable au phénomène de réduction.

Les réactifs employés sont les suivants :

1° Amidon soluble à 2 p.100 renfermant 3 p.100 d'iodure de potassium.

2° Macération glycinée de *Russula delica* ou d'un autre champignon riche en laccase ; on coupe les champignons frais en fragments de la grosseur d'une noisette, et on les immerge dans leur volume environ de glycérine. Pour chaque série d'expériences, on filtre sur laine de verre.

3° Une solution d'acide acétique à 60 gr. par litre.

4° Une solution d'acide sulfurique à 49 gr. par litre.

5° Une solution de pyrocatechine  $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH (1)} \\ \text{OH (2)} \end{array} \right\}$  à 1 gr. par litre.

6° Une solution d'hydroquinone  $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH (1)} \\ \text{OH (4)} \end{array} \right\}$  à 1 gr. par litre.

7° Une solution de résorcine  $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \end{array} \right\}$  à 1 gr. par litre.

A. — *Réaction de la pyrocatechine.* On verse dans un tube à essai 2 cc. de solution n° 5 ; on ajoute 2 gouttes de macération glycinée. 5 gouttes de réactif n° 1 et 3 gouttes de réactif n° 3. Il se développe rapidement une coloration bleue intense.

B. — *Réaction de l'hydroquinone.* Si, toutes choses égales d'ailleurs, on remplace la pyrocatechine par l'hydroquinone, on n'observe aucune réaction, mais, si l'on substitue  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à l'acide acétique, la coloration bleue apparaît peu à peu.

C. — *Réaction négative de la résorcine.* Avec la résorcine, la réaction est négative, aussi bien en présence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  qu'en présence de l'acide acétique (les autres réactifs restant les mêmes).

Les caractères que nous venons de mettre en évidence, ajoutés à ceux déjà connus, permettent donc de différencier nettement les trois diphenols isomères.

La réaction qui sert à caractériser la pyrocatechine, à l'exclusion de l'hydroquinone et de la résorcine, est celle à l'aide de laquelle nous avons pu, M<sup>lle</sup> Nadia Rouchelmann et moi, mettre en évidence, dans un grand nombre d'espèces végétales, un chromogène à fonction phénolique. Ce chromogène se rapproche singulièrement, par ses propriétés chimiques, de la pyrocatechine (coloration rouge-brun par oxydation sous l'influence de la lac-

case, précipité vert par le chlorure ferrique, action inhibitrice du tannin dans la réaction qui fait l'objet de cette communication).

Dans une prochaine note, nous étudierons de plus près la sensibilité de cette réaction de la pyrocatechine et l'action paralysante exercée sur elle par le tannin.

(Travail de la section des fermentations de l'Institut Pasteur).

---

**Présence accidentelle de l'arsenic, en 1916,  
dans les produits chimiques usuels  
et dans quelques aliments,**

PAR MM. KOHN-ABREST ET BOULIGAUD.

(suite) (1).

*Acide chlorhydrique.* — HCl est généralement préparé par l'action de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  sur le chlorure de sodium. Si  $\text{SO}_4\text{H}^2$  est arsenical, les vapeurs chlorhydriques entraînent, dans certains cas, lors du chauffage du mélange, la totalité de l'arsenic.

Or, actuellement, on trouve de l'HCl contenant des doses relativement considérables d'arsenic. Dans un échantillon d'HCl destiné à être utilisé, en principe, dans une industrie touchant à l'alimentation, nous en avons trouvé 1 gr. 4 par litre. On pourrait certainement en trouver davantage.

Il est difficile, sinon impossible, de se procurer actuellement de l'HCl exempt d'arsenic. Avant la guerre, dans les laboratoires de chimie, ce n'était point une rareté.

Le fait est regrettable, non seulement pour les toxicologistes, mais encore pour la collectivité, HCl étant susceptible d'être employé comme facteur d'hydrolyse ou de protéolyse dans certaines préparations alimentaires.

Les industriels se sont préoccupés de cette situation et, par un contrôle sévère des fournitures d'HCl, ils ont exclu tout l'HCl contenant plus de 2/10 à 5/10 de milligr. d'arsenic par litre, ce qui est tolérable (2).

Pour rechercher l'arsenic dans HCl, nous employons le procédé classique avec quelques modifications de détail. 100 à 250 cc. d'acide sont étendus de trois fois leur volume d'eau et soumis pendant quelques heures à un courant d'hydrogène sulfuré; on maintient le mélange à une douce chaleur sur le bain-marie

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 85.

(2) Rappelons que l'acide ordinaire est susceptible de renfermer  $\text{SO}_4\text{H}^2$  et du fer; la présence de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  n'est pas sans inconvénient. L'acide commercial (D = 1,177) contient environ par litre 410 gr. d'HCl réel.

pendant une heure. Dans ces conditions, le sulfure d'arsenic, qu'il provienne de sels arsénieux ou arséniques, se dépose ; on le lave sur le filtre *jusqu'à élimination de l'excès d'HCl* ; on épuise ensuite, toujours sur le filtre même, le précipité (parfois des plus minimes) par l'ammoniaque (5 à 6 cc. d'ammoniaque suffisent, qu'on repasse à plusieurs reprises sur le filtre) ; la solution ammoniacale est évaporée à siccité, et le résidu est oxydé par très peu d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; après évaporation d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , on en chasse les dernières traces par addition de 2 ou 3 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et par chauffage du mélange jusqu'à dégagement de fumées blanches ; la solution obtenue est diluée dans 15 à 20 cc. d'eau et introduite dans un appareil de Marsh (flacon 100 à 125 cc., tube ayant un diamètre intérieur de 3 millim., grille de 25 centim.).

A défaut d'appareil de Marsh, on pourrait utiliser le réactif de Bougault (hypophosphite de soude 10 gr. dissous à chaud dans 10 cc. d'eau, compléter à 200 cc. avec HCl pur, décanter). Dans ce cas, on traite par 10 cc. de ce réactif le résidu obtenu après évaporation de  $\text{AzO}^3\text{H}$  ; on verse dans un tube, et l'on chauffe pendant 10 minutes au bain-marie. Toute trace d' $\text{AzO}^3\text{H}$  doit être chassée au préalable du résidu ; de plus, ce dernier doit être à peu près incolore.

Quelques-unes de nos analyses a donné de 35/100 de milligr. à 16 centigr. d'arsenic par litre, et, dans un cas, 1 gr. 400 ; (dans ce dernier, nous avons trouvé aussi 3 gr. 50 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par litre, tandis que  $\text{SO}^4\text{H}^2$  manquait dans les autres acides analysés).

Dans HCl blanc vendu comme pur et comme exempt d'arsenic, nous avons trouvé par litre 6 centigr., 5 milligr., 16/10 et 24/10 de milligr.

Depuis 1915, nous n'avons plus trouvé chez nos fournisseurs d'HCl pur exempt d'arsenic, dont le laboratoire faisait usage depuis 33 ans. L'acide vendu actuellement comme *pur* au laboratoire renferme plus d'arsenic que certains acides jaunes livrés à des industriels.

Quel que soit l'usage auquel HCl est destiné, la teneur en arsenic devrait figurer sur l'étiquette, de manière à éviter toute surprise. De plus, pour certaines industries touchant à l'alimentation, la teneur en arsenic ne devrait pas dépasser un ou deux milligr. par litre. Pour les laboratoires de toxicologie, l'acide ne devrait pas contenir à défaut d'absence totale, plus de 2/10 de milligr. par litre.

La fabrication de HCl pur, en partant de matières premières exemptes d'arsenic, doit être poursuivie comme par le passé, car la purification de HCl dans les laboratoires n'est pas très facile.

Nous employons le procédé suivant, qui est loin d'être parfait.

L'acide est étendu de 2 volumes d'eau, puis traité pendant plusieurs heures par un courant lent d'hydrogène sulfuré ; le liquide est abandonné pendant 48 heures vers 50° ; on filtre ; le liquide filtré est soumis à l'ébullition pour en chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, puis évaporé jusqu'à dégagement de vapeurs acides ; on obtient ainsi un liquide coloré en jaune dont la densité n'est que de 1,12 au lieu de 1,17.

Il serait préférable de le concentrer par ébullition ; autrement, on obtient, comme produit final, un acide chlorhydrique jaune, contenant parfois un chlorure de soufre très particulier. Ce chlorure se dépose à la longue ; *même au cours du traitement par l'hydrogène sulfuré*, on l'isole également par évaporation totale de l'acide ; il se présente sous l'aspect de paillettes blanches, qui ressemblent à celles de l'acide borique, mais qui sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool et qui se subliment avec décomposition ; nous nous proposons d'en poursuivre l'étude.

*Acide nitrique.* — On trouve facilement  $AzO^3H$  relativement pur. Il est très facile de rechercher l'arsenic dans cet acide ; il suffit, en effet, de l'évaporer, de reprendre le résidu par  $SO^2H^2$ , de chauffer jusqu'à dégagement de fumées blanches (175°) et de verser la solution diluée dans un appareil de Marsh ; le réactif de Bougault ou le papier au chlorure mercurique peuvent être employés, si l'on n'est pas en mesure de constituer un appareil de Marsh.

Nous avons, dans une analyse, trouvé 6 milligr. d'arsenic par litre ; dans un autre cas, nous n'en avons pas trouvé trace.

*Chlorure de sodium.* — Les recherches de l'arsenic faites par M. Armand Gautier dans le sel marin et le chlorure de sodium de diverses origines ont montré que ce sel n'en contient en général pas plus de 2/10 de milligr. par kilogr.

Dans un échantillon de sel gris, nous n'avons également retrouvé que 2/10 de milligr. d'arsenic par kilogr. (par le procédé classique : dissolution dans l'eau, destruction des traces de matière organique, précipitation par l'hydrogène sulfuré, etc., et emploi de l'appareil de Marsh).

*Chlorate de potassium.* — Nous avons examiné un échantillon de chlorate de potassium étiqueté *pur* ; la recherche de l'arsenic a permis d'y déceler 6 milligr. d'arsenic par kilogr. Le chlorate de potassium pur, dont nous avons une certaine provision d'avant la guerre, n'en renferme pas trace.

*Phosphate monocalcique.* — L'examen de cette substance est très intéressant. Les phosphates monocalciques s'obtiennent,

comme on le sait, par rétrogradation du phosphate tricalcique naturel à  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Un échantillon, examiné par le procédé classique, contenait 300 milligr. d'arsenic par kilogr. (1).

L'étude de l'influence de la teneur arsenicale des engrais sur les céréales à venir, fut notamment faite en Angleterre par Collins. Après addition à la terre d'arsenic et de superphosphates, il parvint à faire pousser de l'orge qui contenait 60 milligr. d'arsenic par kilogr. C'est avec juste raison qu'Ogier disait que l'usage de plus en plus répandu des superphosphates dans la culture permet de croire que des traces d'arsenic peuvent accidentellement pénétrer dans le corps humain avec le *pain et les pâtes alimentaires*.

*Acide tartrique.* — Les différents échantillons d'acide tartrique que nous avons examinés en 1916 contenaient tous de l'arsenic; ce fait est à noter. Même des échantillons vendus comme chimiquement purs, en gros cristaux, très blancs, en contenaient des traces encore très appréciables. Nous en avons trouvé une moyenne de 18 milligr. par kilogr. (2).

Cette présence n'est pas négligeable; elle peut expliquer celle des traces d'arsenic dans des vins tartrés frauduleusement. De plus, il faut en tenir compte lorsque, dans les laboratoires de toxicologie, on détruira, en vue de la recherche de l'arsenic, des organes qui pourraient avoir été préalablement acidulés par l'acide tartrique, par exemple ceux qui resteront dans le ballon de l'appareil distillatoire employé pour la recherche des poisons volatils.

Sans doute, l'arsenic provient de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  employé pour décomposer les tartrates ou bitartrates.

La purification de l'acide tartrique peut être effectuée par précipitation de l'arsenic avec l'hydrogène sulfuré. Il sera bon toutefois, pour achever cette purification, de dissoudre dans un excès d'alcool l'acide tartrique ainsi régénéré.

*Acide sulfureux des siphons.* — On trouvera plus loin les recherches de Vuastart sur l'arsenic dans les bisulfites. Nous avons recherché l'arsenic dans le gaz sulfureux liquéfié (par dégagement dans l'eau, oxydation par  $\text{AzO}^3\text{H}$ , évaporation en présence

(1) Voir sur ce sujet : Ed. Bonjean. Dosage de l'arsenic dans des phosphates, *C. r. des travaux du laboratoire du Conseil supérieur d'hygiène*, 1901 et 1903.

Voir aussi Bordas et Touplain. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904.

(2) Cette recherche s'effectue par le même procédé que nous décrirons plus loin lorsqu'il s'agira des traces d'arsenic dans les aliments.

de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , déplacement de  $\text{AzO}^3\text{H}$  jusqu'à dégagement de fumées blanches, introduction dans un appareil de Marsh). Les résultats ont été sensiblement négatifs.

*Sels d'alumine.* — Les sels d'alumine sont employés comme astringents et comme antiseptiques externes. On préconise leur emploi, à l'étranger, à l'état d'acétate ou d'acétotartrate pour certains pansements. Lorsqu'il est préparé par action de l'acétate de plomb sur le sulfate d'alumine, l'acétate d'alumine est susceptible de renfermer du plomb et de l'arsenic (le sulfate de plomb est assez soluble dans le sulfate d'alumine).

Les solutions commerciales à base d'acétate d'alumine (en général à 6°7 Bé) sont parfois très arsenicales; différents échantillons examinés ont montré la présence de 8 centigr. d'arsenic par litre.

Il n'est pas douteux qu'on trouverait des solutions commerciales beaucoup plus riches en arsenic ainsi qu'en d'autres impuretés. Ajoutons que l'arsenic n'y existe généralement pas à l'état d'arsénite, mais d'*arséniate soluble*.

Pour rechercher l'arsenic dans l'acétate d'alumine, il suffit d'introduire directement dans l'appareil de Marsh le liquide additionné d'un peu de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Toutefois, l'excès d'acide acétique nuit un peu à la sensibilité du procédé et retarde beaucoup la formation de l'anneau. On aurait avantage à procéder ainsi : 1 cc. du liquide, alcalinisé par un peu de soude, est évaporé à siccité en présence de quelques gouttes d'une solution à 20 p. 100 de nitrate de magnésie; on calcine le résidu, qui est repris par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pur; après chauffage jusqu'à production de fumées blanches, on étend d'eau le liquide sulfurique, et on l'introduit dans l'appareil de Marsh.

L'acétate d'alumine est un produit dont il est fait usage en grande quantité pour le mordantage des étoffes et comme apprêt dans la fabrication du papier. Son emploi médicinal est plus restreint; la saveur de ses solutions est styptique et très désagréable; sa toxicité est peu considérable; cependant, des doses de 1 à 4 gr. produisent parfois des vomissements et des troubles digestifs. Son action peut être comparée à celle de l'alun, qui possède une action irritante et qui peut produire des lésions graves sur les muqueuses internes au cas où l'on en absorberait un excès (1).

(1) On connaît aussi l'acétotartrate d'alumine (alsol) employé pour insufflations. Dans ces produits, la présence de l'arsenic est fréquente. Un

En ce qui concerne l'arsenic, il en est de même des sulfates d'alumine, dont les teneurs en traces arsenicales tiennent, ici encore, aux impuretés de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  employé pour la préparation des sels.

Etant donné l'usage assez répandu des sels d'alumine comme astringents (on avait d'autre part jadis conseillé d'aluner les cidres ce à quoi Ogier était opposé), il y a lieu de surveiller la préparation des sels d'alumine destinés, non pas aux usages industriels, mais à la droguerie. L'élimination de l'arsenic en est d'ailleurs facile : il suffit de préparer de l'alumine pure en précipitant les sels d'alumine par l'ammoniaque ; on lave l'alumine précipitée, et l'on emploie des acides purs pour la salification de l'alumine ainsi purifiée.

*Lessives de soude.* — Les recherches de l'arsenic qui ont été effectuées au laboratoire sur les lessives de soude livrées comme lessive de soude pure à 36° B<sup>é</sup> ont montré qu'elles ne contenaient généralement que des traces d'arsenic (environ 1/2 milligr. par litre). D'autres échantillons en contenaient un peu plus (5 milligr.). Toutefois, rappelons que la soude à la chaux, préparée avec des sulfates de soude impurs, est susceptible de contenir des doses considérables d'arsenic. Les lessives que nous avons analysées étaient des lessives de soude à l'alcool. La potasse à la chaux contient aussi des doses très notables d'arsenic. Nous en avons trouvé fréquemment quelques centigr. par kilogr.

*Sulfate de magnésie.* — M. H. Gautier, directeur de l'Ecole de Pharmacie, a signalé, en avril 1916, que la Pharmacie centrale des hôpitaux avait dû, à trois reprises, refuser des livraisons de sulfate de magnésie à cause de la présence de l'arsenic. Voici les doses vraiment considérables qui ont été trouvées, sous forme d'arséniate de soude, dans des sels dont l'usage est ou ne peut plus répandu : 0 gr. 47, 0 gr. 68, 0 gr. 32 par kilogr., doses correspondant respectivement à 1 gr. 93, 2 gr. 83 et de 1 gr. 33 d'arséniate de soude ; de ces chiffres il résulte que la dose purgative de 50 gr. de ces sels contenait respectivement 23, 34 et 16 milligr. d'arsenic.

Les analyses des échantillons qui nous ont été remis, effectuées

liquide, saisi lors d'une expertise et dont la composition nous était inconnue, a donné ce qui suit :

Solution d'acétate d'alumine à 6°7 B <sup>é</sup> . . . . .	913 gr. 40	p. litre
Sulfate d'alumine. . . . .	21	—
Sulfate ferrique . . . . .	1	80 —
Acide tartrique . . . . .	4	30 —
Salicylate de méthyle . . . . .	3	00 —
Arsenic. . . . .	0	30 —

par la méthode classique sur des prises d'essai de 50 gr., ont montré l'absence totale de l'arsenic (1).

*En résumé*, les résultats de nos observations se résument ainsi qu'il suit :

*Arsenic dans différents produits chimiques analysés au  
Laboratoire de toxicologie.*

	Avant 1915	En 1916	
Acide sulfurique ordinaire à 60° Baumé			
D = 1 72 . . . . .	—	0 g. 012 (2)	par litre
Acide dit au soufre . . . . .	—	0 , 002	—
Acide sulfurique pur exempt d'arsenic	—	0 , 000	—
Acide chlorhydrique ordinaire (D =			
1,177) . . . . .	—	0 , 0002 à 1,40	—
Acide chlorhydrique « pur » . . . . .	0 g. 0000	0 , 0024 à 0,060	—
Acide nitrique à 36° B <sup>e</sup> . . . . .	—	0 , 005	—
Acide nitrique « pur » . . . . .	0 , 0000	0 , 000	—
Chlorate de potassium « pur » . . . . .	0 , 0000	0 , 006	par kilog.
Sel gris (chlorure de sodium) . . . . .	0 , 0002	0 , 0002	—
Acide tartrique « pur » . . . . .	0 , 0000	0 , 0018	—
Phosphate monocalcique (suspect) . . . . .	—	0 , 3	—
Ammoniaque . . . . .	0 , 0000	0 , 000	—
Lessive de soude pure (à l'alcool) . . . . .	—	0 , 0005 à 0,005	par litre
Potasse à la chaux . . . . .	—	0 , 05	par kilog.
Acétate d'alumine (solution à 6°7 B <sup>e</sup> ) . . . . .	—	0 , 08	—
Sulfate de magnésie (3) . . . . .	—	0 , 000	—
Gaz sulfureux des siphons . . . . .	0 , 000	0 , 000	(Traces
Oxyde de zinc commercial . . . . .	0 , 030	0 , 200	)

La présence à peu près constante de traces d'arsenic dans les produits chimiques les plus usuels ne présente quelquefois guère d'inconvénients lorsqu'ils sont destinés à être employés dans la grande industrie chimique ; mais il y a lieu de veiller à leur pureté lorsqu'ils sont destinés à divers usages domestiques ou autres, notamment aux industries qui ont trait à l'alimentation.

Pour maintenir la réputation de notre industrie chimique, nos industriels ne doivent pas hésiter à se lancer dans la fabrication des produits chimiquement purs, même si le débouché ne leur paraît *a priori* ni rémunérateur, ni suffisant. Bien que l'arsenic soit un élément normal de l'organisme, sa présence, en traces excessives, doit être évitée au même titre qu'on cherche à éviter celle du plomb et d'autres métaux toxiques.

(A suivre).

(1) Les solutions, en vue de cette recherche, peuvent être directement introduites dans l'appareil de Marsh.

(2) Les acides ordinaires livrés au Laboratoire sont donc beaucoup plus purs que certains autres acides qui se trouvent dans le commerce. Quelques-uns d'entre eux contiennent, de tout temps, jusqu'à 3, 6, 8 et même 12 gr. d'arsenic par litre.

(3) Rapports du Laboratoire de toxicologie, 1905.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Dosage du mercure dans le salicylate de mercure basique et ses isomères.** — M. LAJOUX (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 7 mars 1917). — Le salicylate de mercure basique est un composé organo-métallique dans lequel le métal est dissimulé, ce qui rend son dosage difficile. Pour réaliser ce dosage, il faut détacher le mercure du noyau ou détruire complètement l'acide salicylique. On arrive à ce résultat désiré en amenant le mercure à l'état de sulfure, qu'on pèse, ou en ayant recours à la méthode cyanimétrique de Denigès.

Pour le dosage pondéral, M. Lajoux utilise la grande affinité du cyanogène pour le mercure ; on fait bouillir le salicylate de mercure dans l'eau avec un grand excès de cyanure de potassium (1 gr. ou 1 gr. 50 de ce dernier sel pour 0 gr. 25 de salicylate) ; on sursature par HCl, et l'on fait passer dans le liquide chaud un courant d'hydrogène sulfuré, qui transforme le mercure en sulfure, qu'on recueille et qu'on pèse.

Pour doser le mercure total par la méthode cyanimétrique, il faut détruire préalablement l'acide salicylique ; cette destruction constitue une opération délicate ; mais M. Lajoux a constaté, au cours de ses expériences, qu'il n'était pas indispensable de recourir à une destruction préalable ; si l'on applique *directement* la méthode cyanimétrique sur le salicylate mercurique basique, on remarque que le résultat obtenu donne *exactement la moitié* du mercure entrant dans la composition du salicylate ; il suffit donc de doubler ce résultat.

Le salicylate mercurique basique contient théoriquement 59,54 p. 100 de mercure ; les produits vendus dans le commerce en renferment rarement plus de 57 p. 100.

**Dosage de la théobromine dans le cacao.** — M. DÉBOURDEAUX (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 4 avril 1917). — M. Débourdeaux utilise le procédé de M. Maupy, reposant : 1° sur la grande solubilité de la théobromine dans le phénol ; 2° sur l'extraction facile et complète de la théobromine du cacao (pourvu qu'il soit humide) par du chloroforme tenant en solution une assez forte proportion de phénol ; 3° sur l'insolubilité complète de la théobromine dans l'éther.

M. Maupy pèse directement la théobromine précipitée par l'éther de sa solution dans le chloroforme phéniqué ; or, par ce procédé, on obtient une théobromine retenant de 6 à 12 p. 100 de matières étrangères. Pour remédier à cet inconvénient, M. Débourdeaux épuise à trois reprises, à chaud, le cacao *humide* à l'aide du chloroforme phéniqué ; il filtre la solution chloroformique ; il se débarrasse du chloroforme par distillation ;

au phénol qui reste comme résidu il ajoute un excès d'éther à 65°, qui précipite la théobromine, et il recueille celle-ci sur un filtre; il redissout la théobromine à chaud dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué, et il la précipite sous forme de théobromine argentique; il décompose celle-ci en présence de l'eau par l'hydrogène sulfuré, puis il ajoute un grand excès d'alcool amylique; il distille pour chasser l'eau que renferme le mélange; il filtre pour séparer le sulfure d'argent; la théobromine reste en solution dans l'alcool amylique et se dépose par refroidissement; il filtre afin de la séparer; il la lave à l'éther, puis la sèche à 100°; il pèse en tenant compte de la solubilité de la théobromine dans l'alcool amylique, qui est de 0 gr. 20 par kilo.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Séparation du lithium d'avec les autres métaux alcalins.** — M. S. PALKIN (*Journal of the american chemical Society*, 1916, p. 2326). — Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour la séparation du lithium d'avec les autres métaux alcalins, celles qui consistent à employer des solvants organiques pour l'extraction du lithium peuvent se diviser en deux classes : 1° celles dans lesquelles les chlorures secs sont traités par le solvant (éther-alcool, dans la méthode de Rammelsberg; pyridine, dans la méthode de Kahlenberg-Krauskopf; alcool isobutylique, dans la méthode de Winkler); 2° celles dans lesquelles les chlorures sont précipités de la solution par le solvant organique (méthode de Gooch à l'alcool amylique). Ces deux sortes de méthodes offrent des avantages et des inconvénients.

La méthode proposée par l'auteur ressemble à celle de Rammelsberg; elle fait usage d'alcool et d'éther, mais, au lieu de dissoudre le chlorure de lithium, les chlorures de sodium et de potassium sont progressivement précipités d'une solution aqueuse. Les caractéristiques de la méthode sont les suivantes : les chlorures secs sont dissous dans une quantité minima définie d'eau acidifiée par HCl, et la majeure partie des chlorures de sodium et de potassium est précipitée par addition d'alcool absolu suivie d'une addition d'éther. Le mélange est filtré; le filtrat est évaporé, et le résidu est repris par l'alcool absolu contenant une goutte d'HCl. La quantité résiduelle de KCl et de NaCl, qui, dans les conditions indiquées plus loin, excède rarement 0 gr. 006, est alors complètement précipitée par addition d'éther.

Après de nombreux essais pour déterminer la solubilité de KCl, NaCl et LiCl dans les mélanges d'éther et d'alcool, l'auteur a adopté la méthode suivante :

0 gr. 5 de chlorures alcalins sont dissous dans 1 cc. 5 d'eau

froide dans un bécber de 200 cc. de forme haute ; on ajoute une goutte d'HCl concentré et, *graduellement*, 20 cc. d'alcool absolu, l'alcool étant ajouté goutte à goutte *au centre du vase*, tandis qu'on agite en tournant. Les chlorures de sodium et de potassium sont précipités sous forme granulée. En continuant l'agitation, on verse 60 cc. d'éther, puis le mélange est laissé au repos pendant 5 minutes environ ou jusqu'à ce que le précipité soit bien aggloméré et que le liquide surnageant soit à peu près limpide. Le bécber est, pour cela, agité de temps en temps. On filtre alors sur un creuset de Gooch taré, dans une fiole conique en se servant d'un entonnoir en forme de cloche ; le bécber est lavé avec un mélange de 1 partie d'alcool et 4 à 5 parties d'éther. Il est nécessaire d'employer, pour cela, un agitateur de verre muni d'un caoutchouc à son extrémité. Le précipité qui est dans le creuset de Gooch est alors lavé, et le creuset est mis de côté. L'entonnoir est lavé à son tour.

La liqueur filtrée est évaporée à siccité au bain-marie, en faisant usage d'un courant d'air ; le résidu est repris par 10 cc. d'alcool absolu, en chauffant s'il est nécessaire, jusqu'à ce que tout passe en solution. S'il reste une légère pellicule au fond du vase ou sur les parois, on la détache en frottant avec l'agitateur muni de caoutchouc, puis, tandis qu'on agite le vase en tournant, on verse 50 cc. d'éther ; on ajoute *une goutte* d'HCl concentré ; on agite le vase, et on laisse reposer pendant 1/2 heure. Lorsque le précipité est rassemblé, on filtre sur le même creuset que celui dont on a fait usage pour la première précipitation ; après dessiccation à l'étuve, le creuset est modérément calciné, refroidi et pesé.

La solution éthéro-alcoolique de lithium est évaporée au bain-marie ; le résidu est repris par un peu d'eau et additionné d'un léger excès de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ; la solution est versée avec précaution dans une capsule de porcelaine ou de platine tarée ; on évapore au bain-marie, et le résidu est calciné doucement sur la flamme. En plaçant la capsule sur un triangle au-dessus d'une toile d'asbeste et en employant une petite flamme, la solution peut être évaporée sans qu'on ait à redouter des projections.

Le résidu est ensuite calciné sur une forte flamme ; si la substance charbonne, il est bon de répéter la calcination avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Le facteur employé pour convertir le sulfate en chlorure de lithium est 0,7718.

On peut aussi recourir à la méthode suivante pour le lithium : la solution de lithium dans le mélange éther-alcool est évaporée à siccité sur un bain-marie et finalement séchée dans une étuve à 110° pendant 15 à 20 minutes ; le résidu est repris par 5 à 10 cc. d'alcool, en chauffant si c'est nécessaire ; cette solution est diluée avec environ 50 cc. d'eau ; s'il reste un léger sédiment, le liquide est filtré sur un creuset de Gooch et lavé à l'eau ; on ajoute au

filtrat quelques gouttes de phénolphtaléine, et le liquide est titré avec un alcali décimormal. Les chlorures sont ensuite précipités à l'état de sel d'argent, et, du poids de celui-ci, on retranche la quantité correspondant à HCl déterminé par titrage volumétrique. Le facteur employé pour convertir AgCl en LiCl est 0,2958.

Lorsque la quantité totale de chlorures mélangés est supérieure à 0 gr. 50, il faut employer des quantités proportionnelles de solvants pour la première précipitation. La deuxième précipitation est effectuée exactement de la même manière que pour 0 gr. 50 de sels indiqués dans la méthode. Les résultats les plus exacts ont toutefois été obtenus avec des quantités de chlorures n'excédant pas 0 gr. 50.

H. C.

---

**Nouvelle méthode pour l'analyse des corps gras rancis.** — M. G. ISSOGLIO (*Annali di Chimica applicata*, 1916, p. 1). — Le meilleur critérium actuel pour juger du rancissement des graisses paraît être l'examen à l'odeur et au goût, mais il varie d'un individu à un autre et n'est pas susceptible de mesure exacte.

Certains auteurs ont proposé de se baser sur l'indice d'acidité, mais certaines graisses rances ont une acidité faible et presque normale. En effet, l'acidité des corps gras est due à deux causes : dans les graisses fraîches, aux acides gras libres, ayant un poids moléculaire élevé, insolubles dans l'eau, et par suite insipides ; dans les graisses rances, par contre, à ces acides viennent s'ajouter les acides organiques à poids moléculaire peu élevé, développés par suite du rancissement, solubles dans l'eau et par conséquent facilement perçus par les papilles du goût, même quand ils se trouvent en petite quantité.

Les études faites sur les causes qui provoquent le rancissement s'accordent à prouver que l'oxygène et l'humidité sont indispensables. Les données calorimétriques sont d'accord avec les données chimiques. En oxydant brutalement (par le permanganate, par exemple) les huiles et graisses susceptibles de rancissement, on obtient les mêmes produits de décomposition que dans le rancissement naturel : acides formique, butyrique, caproïque, œnantilique, pélargonique, et aldéhydes butyrique, caproïque, œnantilique, pélargonique. Tous ces composés, à l'inverse des corps gras, sont solubles dans l'eau et facilement entraînés par la vapeur d'eau. Les composés aldéhydiques donnent certaines réactions colorées des corps gras, par exemple celle de Kreis (coloration rouge vif lorsqu'on agite les graisses rances avec une solution étherée de phloroglucine et d'HCl) ; l'auteur a obtenu toute une série de réactions colorées en appliquant aux graisses les réactions de Barbet et Jandrier et celles d'Istrati : « les substances grasses à analyser sont additionnées d'une solution benzénique saturée des phénols ou dérivés phénoliques suivants :

vanilline, résorcine, thymol. A 1 cc. de la solution benzénique, on ajoute 1 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D=1,38$ ) ; après agitation, on laisse séparer les deux liquides en deux couches, qui se présentent diversement colorées suivant que les graisses sont fraîches ou altérées. » Les colorations sont un peu différentes si l'on remplace  $\text{AzO}^3\text{H}$  par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ( $D=1,73$ ). Enfin, c'est en entraînant les aldéhydes par la vapeur d'eau et les faisant réagir sur la métaphénylènediamine que Schmid différencie les corps gras frais de ceux qui sont devenus rances ; mais ce procédé ne permet pas de déterminations quantitatives. Le distillat, avec les graisses rances, réduit le nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que le bichromate en solution diluée en présence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et le permanganate dilué en solution sulfurique. C'est en se basant sur cette dernière réaction, qu'il rend quantitative, que l'auteur obtient un nombre ou indice nouveau qui, à côté de celui de l'acidité ou indice de Hübl, sert à juger de l'altération des corps gras. L'indice d'oxydabilité des corps gras est la quantité, exprimée en milligr., d'oxygène nécessaire pour oxyder les composés organiques distillés dans un courant de vapeur d'eau et contenus dans 100 gr. de matière grasse.

*Détermination de l'indice d'oxydabilité des matières grasses. — Réactifs :* 1<sup>o</sup> eau distillée ne réduisant pas le permanganate de potassium, préparée suivant le mode indiqué dans le *Traité d'analyse chimique quantitative* de R. Frésénius (*trad. franç.*, Gautier, 1900, p. 715) ;

2<sup>o</sup> Une solution de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 20 p. 100 ;

3<sup>o</sup> Une solution d'acide oxalique N/100, qu'on maintient dans l'obscurité ;

4<sup>o</sup> Une solution de permanganate de potassium N/100 correspondant exactement à la précédente.

*Appareils :* a) Un appareil à distiller dans un courant de vapeur, constitué par une chaudière de 2 litres en cuivre étamé, communiquant avec un matras à long col de 800 cc. environ, fermant par un bouchon de liège à deux trous ; un tube abducteur courbé en angle droit et relié à un réfrigérant de Liebig.

b) Une fiole de 350 cc. environ, dont l'encolure rodée est fermée à l'émeri par un bouchon de verre creux surmonté d'un réfrigérant à boule à reflux.

c) Des ballons jaugés de 100 cc. ; des pipettes de 10 à 50 cc., des burettes de 50 cc. divisées en dixièmes de cc.

*Pratique de l'essai. —* 20 à 25 gr. de matière grasse, exactement pesés, sont introduits dans le matras à long col avec 100 cc. d'eau ; on relie à la chaudière et au réfrigérant, et l'on distille 100 cc. de distillat en 10 minutes ; on agite pour rendre homogène, et l'on prélève 10 cc., qu'on verse dans la fiole à col rodé ; on ajoute 50 cc. d'eau distillée, 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 20 p. 100 et 50 cc. exactement mesurés de permanganate de potassium N/100 ; on chauffe au

réfrigérant ascendant : à partir du moment où commence l'ébullition, on continue à chauffer encore pendant 5 minutes ; on laisse refroidir un peu en détachant le réfrigérant ; on verse alors 50 cc. de solution titrée d'acide oxalique N/100 en agitant ; après décoloration, on titre en retour avec le permanganate N/100 jusqu'à coloration rose *faible* et persistante. Soit N le nombre de cc. employés. On fait un essai semblable à blanc, en remplaçant les 10 cc. de distillat par 10 cc. d'eau distillée ; soit n le nombre de cc. employés dans cet essai. Si P est le poids de matières grasses soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau, l'indice d'oxydabilité  $x$  est donné par l'expression :

$$x = \frac{(N - n) 80}{P} .$$

Les nombreuses analyses pratiquées par l'auteur lui font proposer, comme limite supérieure de l'indice d'oxydabilité pour les corps gras non altérés, le chiffre 15 pour les huiles d'olive, d'arachide, de sésame, de soja, pour le beurre et ses succédanés (oléomargarine, beurre de coco, saindoux), pour les graisses animales (bœuf, cheval) ; en général, pour les huiles et graisses alimentaires non altérées l'indice d'oxydabilité oscille entre 3 et 10.

Les huiles de graines de crucifères et l'huile de coton se comportent différemment. Ces huiles, non raffinées, fournissent un distillat qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que le permanganate de potassium. Cette réaction est due à des produits sulfurés qui disparaissent presque complètement dans les huiles bien épurées destinées à la consommation ; or les huiles raffinées ont également un indice d'oxydabilité peu élevé. Cet indice sert donc avantageusement à déterminer si une huile de graines de crucifères ou de coton est comestible ou non. L'auteur admet le chiffre 20 comme limite supérieure pour les premières, et 15 pour l'huile de coton.

Si l'on doit extraire (par l'éther de pétrole) les graisses d'aliments auxquels elles sont intimement mélangées, on détermine l'indice d'oxydabilité sur un poids déterminé du résidu laissé par l'évaporation du solvant, et l'on admet 20 comme limite supérieure.

Pour le calcul de l'indice d'oxydabilité du beurre, on procède de la manière suivante : on détermine par l'analyse le pourcentage de matière grasse contenue dans le beurre ; on détermine de la façon décrite ci-dessus l'indice d'oxydabilité en opérant sur le beurre lui-même ; on calcule la quantité de matière grasse contenue dans le poids de beurre soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau ; c'est ce poids P qui est appliqué dans la formule

$$x = \frac{(N - n) 80}{P} .$$

H. C.

**Dosage de la vanilline.** — MM. DOX et PLAISANCE

(*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 545). — La méthode est basée sur la précipitation des aldéhydes aromatiques par l'acide sulfobarbiturique en solution chlorhydrique. 25 cc. d'essence de vanille sont dilués à 50 cc. avec de l'acétate de plomb ; après plusieurs heures, le liquide est filtré et doit être de couleur jaunepaille, ce qui indique l'absence de caramel. On prélève 40 cc. du filtrat, qu'on additionne de 10 cc. d'HCl ; après précipitation du chlorure de plomb, on filtre, et, à 40 cc. du liquide limpide, on ajoute 10 cc. d'une solution d'acide sulfobarbiturique dans HCl à 12 p. 100. Après repos d'une nuit, le précipité est recueilli dans un creuset de Gooch, lavé avec 50 cc. d'HCl à 12 p. 100, puis avec 20 cc. d'eau, séché à 98° et pesé. Au poids trouvé on ajoute 2 milligr. 6 comme correction représentant la solubilité de la vanilline dans le réactif. Le précipité contient 53,8 p. 100 de vanilline.

La méthode ne peut s'appliquer aux extraits additionnés de caramel, car le furfurol est précipité par le réactif. On décèle le caramel par l'action de la phloroglucine sur le liquide filtré, après élimination du chlorure de plomb. Le liquide donne, en présence du caramel, un précipité brun, tandis que la vanilline donne seulement une coloration ou un léger précipité rose A. D.

**Détermination de traces d'eau dans l'alcool absolu.** — M. NUSSBAUM (*Journal suisse de pharmacie*, 1917, p. 99). — La méthode proposée par l'auteur repose sur la détermination du point critique d'un mélange d'alcool et de pétrole.

Le principe de la détermination de ce point critique est dû à Crismer, qui a désigné sous ce nom la température à laquelle un mélange de deux liquides non miscibles en toutes proportions cesse brusquement d'être homogène. Si l'on mélange à volumes égaux de l'alcool absolu et du pétrole, on obtient, selon la nature du pétrole, un mélange homogène ne pouvant être rendu homogène par une légère élévation de la température. On laisse refroidir le mélange homogène, et il arrive un moment où il se trouble brusquement ; ce trouble peut être saisi sans qu'il puisse se produire une erreur dépassant 1/10 de degré. Des traces d'eau modifient ce point critique dans une proportion considérable ; une proportion de 1 p. 100 d'eau l'élève d'environ 16°. On peut donc déterminer la teneur en eau d'un alcool absolu à 0,01 p. 100 près. Le point critique du mélange alcool-pétrole varie avec la nature du pétrole ; aussi est-il indispensable de faire des essais préliminaires avec le pétrole dont on dispose et l'alcool absolu dans lequel on veut déterminer la proportion d'eau qu'il renferme.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Sur les molybdate, tungstate et vanadate ammonio-cobaltiques ; dosage et séparation du cobalt,

Par M. ADOLPHE CARNOT.

J'ai signalé depuis longtemps (1) l'intérêt que présente l'emploi de l'eau oxygénée pure, soit pour caractériser par voie humide la présence du cobalt, même en quantité minime en mélange avec d'autres métaux, notamment avec le nickel, soit pour le doser par pesée ou par la méthode volumétrique. Il me suffit de rappeler que : 1° sous l'influence de l'eau oxygénée et d'un alcali fixe, le cobalt passe à l'état de sesquioxyde, tandis que le nickel reste à l'état de protoxyde, ce qui permet ensuite un dosage exact du premier par liqueurs titrées ; 2° dans une solution contenant les deux métaux, en même temps qu'un excès de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque libre, le cobalt seul est peroxydé et forme un sel *ammonio-cobaltique*, qui peut être précipité par le molybdate d'ammonium dans des conditions déterminées.

Je me propose de revenir aujourd'hui sur ce dernier point, en apportant à mes anciennes observations des précisions nouvelles, avec quelques rectifications qui résultent de mes expériences récentes, et en profitant de ce que les travaux de Frémy, de Genth et de Gibbs, de Rose, de Jørgensen, de Petersen, de Wagner, de Copaux, etc. ont conduit à une théorie maintenant assez satisfaisante au sujet de la constitution des composés cobalt-ammoniés.

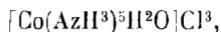
Les *sels ammonio-cobaltiques* qu'on peut produire directement, à froid ou à température très modérée, par l'eau oxygénée se rangent dans la classe des composés *pentammoniés* ; ce sont des sels roséo ou purpuréo-cobaltiques. On les obtient de la façon suivante :

Dans la solution du sel cobalteux additionnée de chlorure d'ammonium en excès, on verse de l'ammoniaque et ensuite de l'eau oxygénée ; on voit aussitôt la coloration passer du rose clair au brun-rouge très foncé, et même presque noir si la solution est un peu concentrée. La teinte pâlit par agitation, en même temps qu'il y a décomposition du bioxyde d'hydrogène et dégagement abondant de très petites bulles d'oxygène, par suite de la décom-

(1) *Comptes rendus* (1889), t. 108, p. 610 et 741 ; t. 109, p. 109 ; *Annales des Mines*, juin 1895.

position de l'eau oxygénée par l'ammoniaque. La coloration passe par le brun-rouge et arrive peu à peu au rouge-pourpre ou au rose, suivant que la teneur en cobalt est plus ou moins élevée. La transformation demande un temps assez long à froid dans les solutions très étendues ; elle peut être complète en 1 heure avec des solutions concentrées, surtout si l'on a soin de les agiter fréquemment. Elle se fait en quelques minutes, et la solution devient rouge ou rose si l'on chauffe doucement ; des petites bulles gazeuses se dégagent alors abondamment vers 90°-95°. Si l'on continuait à chauffer, il se formerait de grosses bulles, bien faciles à distinguer des précédentes ; mais il convient de ne pas aller jusque-là, et d'éviter l'ébullition, parce que le sel changerait de composition pour devenir *lutéo-cobaltique*.

Au début de la réaction à froid, il se produit vraisemblablement du chlorure *roséo-cobaltique*, appelé aussi *aquo-pentamine-cobaltique*, que la théorie représente par la formule



mais il y a transformation graduelle, sous l'action de l'ammoniaque et d'une température ménagée, en chlorure *purpuréo-cobaltique* :  $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^5\text{Cl}]\text{Cl}^2$ .

Si l'on chauffe davantage, il y a production d'un sel de cobalt *hexammonié*, en même temps que précipitation partielle du cobalt à l'état d'hydrate de sesquioxyde. Le chlorure resté dissous est du chlorure *lutéo-cobaltique*, dont la composition est représentée par la formule :  $\text{Co}(\text{AzH}^3)^5\text{Cl}^3$ .

1° *Molybdates ammonio-cobaltiques*. — Ces trois chlorures ammonio-cobaltiques sont susceptibles de fournir, après neutralisation par un acide, des précipités presque semblables avec le molybdate d'ammonium ; mais, si l'on se place au point de vue du dosage du cobalt, il faut écarter l'emploi de la solution *lutéo-cobaltique*, puisqu'elle ne contient plus la totalité du cobalt. Les deux autres peuvent être utilisées pour le dosage ; elles produisent des précipités de coloration un peu différente, plus violets pour la première, plus roses pour la seconde, mais qui, par la dessiccation, semblent devenir identiques.

La solution *purpuréo-cobaltique* a l'avantage de se préparer aisément et sûrement, comme il vient d'être dit, soit à froid, soit à chaud ; elle donne toujours un précipité de couleur très caractéristique, d'un rose fleur de pêcher.

Pour produire et recueillir intégralement ce précipité, il faut d'abord procéder avec soin à la neutralisation de l'ammoniaque libre au moyen d'un acide, l'acide chlorhydrique en général ou

quelquefois l'acide acétique. La neutralisation se reconnaît un peu à la coloration de la liqueur, qui passe assez visiblement du rose pur au jaune-rose, mais plus sûrement au moyen d'une petite bande de papier tournesol, qui du bleu passe au violet-rose. Il faut toujours terminer par une goutte d'acide dilué, afin d'être certain que l'ammoniaque est entièrement neutralisée.

La liqueur étant froide et convenablement étendue (de 100 cc. à 500 cc., selon sa coloration, qui varie avec la teneur en cobalt), on y verse une quantité suffisante de molybdate d'ammonium en solution, qu'on a préparée une fois pour toutes en chauffant un poids mesuré de cristaux de ce sel dans un poids d'eau vingt fois égal, de manière à pouvoir apprécier à la vue la quantité de réactif qu'on verse. Il se forme aussitôt un précipité rose fleur de pêcher, qui se rassemble rapidement, après une agitation vive et un peu prolongée de la fiole. On ajoute quelque peu du réactif pour s'assurer si la précipitation est complète. Après agitation et repos, la liqueur doit être limpide et ne pas se troubler par deux ou trois gouttes du réactif; elle est incolore, s'il n'y a pas d'autre métal colorant, ou légèrement jaunâtre si le liquide contenait encore un peu d'eau oxygénée qui a pu agir sur l'acide molybdique; mais la présence du composé jaune, qu'on a appelé *acide permolybdique*, n'a aucune influence sur la précipitation.

Le précipité rose doit être lavé par décantation et sur filtre; il est très facilement soluble dans le moindre excès d'ammoniaque; il l'est aussi, mais un peu moins, dans les acides très dilués, ce qui justifie les précautions indiquées. Il est, au contraire, complètement insoluble dans les solutions de sels neutres et dans l'eau distillée. Je m'en suis assuré par différents essais, et cela a une véritable importance pour le dosage, car on peut sans crainte soumettre le précipité à un lavage très complet par l'eau pure, afin de lui enlever l'excès du réactif et tous les sels solubles. Sa composition, déterminée par plusieurs analyses, est la suivante :  $\text{Co}^2\text{O}^3.10\text{AzH}^3.6\text{MoO}^3 + n\text{H}^2\text{O}$ .

On peut songer à plusieurs moyens de faire servir ce précipité au dosage du cobalt. Je me suis arrêté, après essai, à la pesée directe faite sur filtres équilibrés, après dessiccation vers 110°, de manière à éliminer complètement l'eau, sans risquer d'avoir aucune perte de gaz ammoniac par décomposition du sel. Le précipité rose, en se déshydratant, prend une coloration violette et ensuite lilas-gris.

Le gaz ammoniac n'est libéré qu'à une température notablement plus élevée, mais toujours au-dessous du rouge sombre. En chauffant la matière desséchée, devenue grise, dans une capsule

de porcelaine, on la voit passer au noir sur les bords et peu à peu sur différents points de la surface, en même temps qu'on peut percevoir nettement l'odeur ammoniacale.

La coloration noire est due au dégagement du gaz ammoniac précédemment combiné dans le sel, dégagement accompagné d'une réduction portant à la fois sur le sesquioxyde de cobalt et sur une partie de l'acide molybdique. Si l'on continue à chauffer à l'air, la teinte noire disparaît par suite d'une réoxydation partielle. Si l'on allait plus loin, on s'exposerait à une perte d'anhydride molybdique. On ne peut donc pas arrêter l'opération à un point précis, auquel la matière présenterait une composition bien définie. C'est ce qui m'a fait préférer, en définitive, la pesée sur deux filtres équilibrés.

La matière, desséchée à  $110^{\circ}$ , répond à la formule :



On devra, en conséquence, affecter au poids trouvé le coefficient 0,1966 pour calculer le cobalt métallique ( $2 \text{ Co} = 118$ ) et le coefficient 0,2500 pour calculer le protoxyde ( $2 \text{ Co O} = 150$ ).

2<sup>o</sup> *Tungstates et vanadates ammonio-cobaltiques.* — L'analogie de beaucoup de propriétés des *molybdates*, des *tungstates* et des *vanadates* m'a fait penser que ces deux dernières classes de sels pourraient fournir, avec les solutions ammonio-cobaltiques, des réactions plus ou moins semblables à celles des molybdates. L'expérience l'a confirmé.

Choisissant de préférence les sels roséo-cobaltiques ou purpuréo-cobaltiques préparés au moyen de l'eau oxygénée, j'ai obtenu, avec le *tungstate d'ammonium* ou avec le *tungstate de sodium*, un précipité rose de tungstate tout à fait semblable au molybdate, également insoluble dans l'eau pure et facilement soluble dans les acides dilués et surtout dans l'ammoniaque. Reçu sur un double filtre, après lavage et dessiccation vers  $110^{\circ}$ , il répond à la formule :  $\text{Co}^2\text{O}^3. 10 \text{ AzH}^3. 6\text{WO}^3$ .

Sous l'action de la chaleur, il tend à donner, par suite de réduction partielle, une matière d'un joli bleu ; la calcination à l'air en fait une poudre grise.

Le *vanadate d'ammonium*, versé de même dans une solution exactement neutralisée de chlorure purpuréo-cobaltique, produit tout d'abord un précipité rose-jaunâtre ; mais, en ajoutant une plus grande quantité du réactif, le précipité change peu à peu de coloration ; il passe au jaune-brunâtre ou au jaune-souci, lorsque le vanadate est en excès dans la solution très faiblement acide. L'examen de ces deux précipités, difficiles à obtenir nettement

isolés l'un de l'autre, tend à faire admettre les deux formules suivantes, abstraction faite de l'eau :

$\text{CO}^2\text{O}^3. 10\text{AzH}^3. 3\text{Va}^2\text{O}^5$  pour le précipité rose,

$\text{CO}^2\text{O}^3. 10\text{AzH}^3. 6\text{Va}^2\text{O}^5$  pour le précipité jaune.

Ces sels, desséchés et chauffés, passent au brun et entrent aisément en fusion en formant une scorie noirâtre.

Ni les tungstates, ni surtout les vanadates, à raison du mélange des deux sels, ne paraissent convenir aussi bien que les molybdates pour le dosage du cobalt.

3<sup>o</sup> *Séparation du cobalt et du nickel.* — Les sels de nickel ne sont pas transformés en sels suroxygénés, comme ceux du cobalt, par l'eau oxygénée en présence du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque. Ils forment des sels doubles ammonio-nickeleux, dont la coloration est bleue en présence d'un excès d'ammoniaque, verte s'il y a un petit excès d'acide. Le molybdate d'ammonium peut donner, dans ce dernier cas, si la concentration est assez grande, un précipité cristallin d'un vert très clair, que j'avais déjà signalé en 1889, et qui a été présenté beaucoup plus récemment comme un caractère distinctif du nickel, mais qui, je le répète, ne se produit visiblement que dans des solutions relativement concentrées.

La séparation des deux métaux ne se présente guère, en analyse, que dans les deux cas où il y a prédominance du cobalt avec très peu de nickel ou prédominance du nickel avec très peu de cobalt, ce qu'on sait en général d'avance d'après la nature ou l'origine du minerai ou du produit industriel.

S'il y a beaucoup moins de nickel que de cobalt, on ne devra opérer que sur quelques centigrammes de matière. Après dissolution et séparation des métaux précipités par l'ammoniaque, on appliquera immédiatement la méthode indiquée plus haut pour la formation du *sel purpuréo-cobaltique*, puis on neutralisera et précipitera par le molybdate. Le précipité bien lavé sera exempt de nickel et fournira le dosage du cobalt. Le nickel pourra ensuite être précipité, après addition de quelques gouttes d'ammoniaque, par une solution alcoolique de diméthylglyoxime (1) ou de  $\alpha$ -benzylidioxime (2). La présence d'un peu de molybdate ammoniacal n'apporte aucune difficulté dans ce mode de dosage du nickel à la suite du cobalt. Il ne faudrait pas inverser l'em-

(1) Brunck, *Zeitsch. f. anal. Chemie*, 1907, et *Annales de chimie analytique*, 1908, p. 26.

(2) Alak, *The Analyst*, 1913, et *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 478.

ploi des deux réactifs, car la présence de la dioxime empêcherait la réaction du cobalt.

Si le nickel est en proportion dominante, on peut opérer sur 0gr.50 et 1gr.; on procédera de la même façon pour former un premier précipité ammonio-cobaltique dans une solution étendue, qu'on filtrera le plus tôt possible, avant la formation assez lente du molybdate ammonio-nickeux. Le précipité sera redissous par l'ammoniaque diluée, dont l'excès sera neutralisé jusqu'à très légère acidité; on ajoutera un peu de molybdate d'ammonium pour rendre complète la nouvelle précipitation du cobalt, dont on achèvera le dosage. On réunira les deux solutions filtrées contenant la totalité du nickel; on chassera l'ammoniaque par ébullition avec un excès de soude, et l'on ajoutera du brome ou de l'hypobromite de sodium pour transformer l'hydrate nickeux en  $Ni^{2+}O^{2-} \cdot 2H_2O$ .

*4<sup>o</sup> Séparation du cobalt et des autres métaux dont les sels sont solubles dans l'ammoniaque avec sels ammoniacaux.* — S'il y a du *manganèse* dans la solution, on l'éliminera dès le début, en même temps que le fer, par l'emploi d'eau oxygénée et d'ammoniaque en faible excès. L'opération sera renouvelée sur le précipité des deux oxydes ferrique et manganique, s'il est un peu volumineux. A la solution filtrée on appliquera la méthode du molybdate.

S'il y a du *zinc* ou du *cadmium* avec le cobalt, on devra d'abord transformer le sel cobalteux en *sel purpuréo-cobaltique*, puis neutraliser entièrement l'ammoniaque. On fera alors la précipitation par le molybdate; mais il sera bon de redissoudre le précipité par l'ammoniaque, qui peut retenir un peu de sel étranger, et l'on fera alors une deuxième précipitation.

On opérera à peu près de même, si la solution renferme du *cuivre*; ce métal paraissant se fixer dans le précipité rose plus que les autres métaux solubles dans l'ammoniaque, il est encore plus nécessaire de renouveler deux fois la précipitation du molybdate purpuréo-cobaltique.

Dans ces différents cas, la méthode n'est à recommander que si l'on a en vue le dosage seul du cobalt; car la présence du molybdate, ajouté comme réactif, compliquerait beaucoup le dosage ultérieur des autres métaux: zinc, cadmium ou cuivre.

## **Microréactions de l'ion perchlorique,**

Par M. G. DENIGÈS.

Dans un travail antérieur (1), nous avons montré que le perchlorate de sodium constitue un réactif d'emploi très général pour la microchimie. Parmi les substances qu'il insolubilise, trois alcaloïdes sont au premier plan : la strychnine, la brucine et la morphine, amenées, par salification, sous forme soluble.

Ces mêmes substances deviennent, inversement, d'excellents réactifs pour la précipitation de l'ion perchlorique et pour la mise en évidence immédiate, sous forme de perchlorates d'alcaloïdes cristallisés, d'aspect caractéristique, de cet anion pour lequel fort peu de réactions sont connues.

Pour l'usage, on se servira, soit d'une solution aqueuse de sulfate de strychnine au centième, la même qui est employée pour la préparation du réactif hydro-strychnique que nous avons fait connaître et qui est absolument inaltérable ; soit encore d'une solution à 2 p. 100 de brucine dans l'acide acétique au centième ; soit, enfin, d'une solution aqueuse à 2 p. 100 de chlorhydrate de morphine.

La technique de la recherche de l'ion perchlorique par ces réactifs est fort simple.

Une gouttelette de la solution de cet ion (perchlorate soluble ou acide perchlorique) est portée sur une lame de verre avec une fine baguette de même substance ; on prendra soin que cette goutte soit plutôt bombée qu'aplatie et ne s'étale pas au delà de 3 millimètres de diamètre, tout en s'approchant de cette dimension ; cela fait, on plonge de 2 à 4 millimètres l'extrémité effilée (2), bien dégraissée et essuyée, d'un agitateur de verre dans l'une quelconque des solutions alcaloïdiques dont la formule vient d'être donnée, et l'on apporte aussitôt cette extrémité, un peu obliquement, au centre de la goutte et au contact de la lame.

Si, presque aussitôt après ce contact, le mélange se trouble, ce qui arrive avec les solutions perchloriques dont le titre est assez élevé, on enlève l'agitateur, et, après une minute d'attente, on regarde directement les cristaux au microscope, d'abord à un faible grossissement et sans les recouvrir d'une lamelle, puis à un grossissement plus fort et sous lamelle.

Si le mélange ne se trouble pas immédiatement, on promène

(1) *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 403.

(2) L'effilure de l'agitateur qu'on emploiera pour réaliser cette réaction ne sera pas terminée en pointe aiguë, mais aura jusqu'à son extrémité — arrondie par fusion à la lampe — un calibre cylindrique régulier de 1 à 2 millimètres au plus de diamètre, sur une longueur de 2 à 3 centimètres.

la pointe de l'agitateur — toujours appuyée sur le verre — suivant une circonférence intérieure, concentrique à celle qui délimite la goutte, sans étendre sensiblement celle-ci. Quand ce mouvement circulaire (1) (avec légère friction), qui aura lieu assez lentement, mais d'une manière continue, fera apparaître un louche dans le mélange, on abandonnera ce dernier à lui-même, et, après une ou deux minutes d'attente, on fera, comme plus haut, l'examen au microscope.

Le sulfate de strychnine, par l'apparition d'aiguilles cristallines groupées, permet de retrouver ainsi jusqu'à 1 gr. d'ion perchlorique par litre et moins d'un centième de milligr. de cet ion dans une gouttelette d'essai.

Avec l'acétate de brucine (cristaux losangiques), la limite est un peu plus élevée (2 à 3 gr. d'ion perchlorique par litre) et elle atteint 5 gr. par litre pour le chlorhydrate de morphine (longues aiguilles réunies autour d'un centre).

Ces trois réactions microchimiques sont d'une extrême netteté.

---

**Présence accidentelle de l'arsenic, en 1916,  
dans les produits chimiques usuels  
et dans quelques aliments,**

Par MM. KOHN-ABREST et BOULIGAUD.

(suite et fin) (2).

II. — PRÉSENCE ACCIDENTELLE DE L'ARSENIC DANS DES MATIÈRES ALIMENTAIRES. — Brouardel, Haller, Moissan, Ogier et Pouchet ont signalé en 1905 (2) les causes plus ou moins accidentelles d'ingestion d'arsenic : étamages défectueux, vins fuchsinés, teintures, étoffes vertes, objets colorés, certaines eaux minérales, bières, céréales, dégagement d'arsines, ou gaz arséniés à la faveur des moisissures, etc. (3) (Gosio).

Cette étude a été reprise depuis par de nombreux auteurs, notamment en ce qui concerne les matières alimentaires. Depuis les travaux d'A. Gautier et ceux de G. Bertrand sur l'arsenic normal dans le règne animal, on connaît les recherches d'A. Gautier et de Claussmann sur les origines alimentaires de l'arsenic chez l'homme (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904). Elles furent complétées en 1912 (Jadin et Astruc,

(1) Il sera inutile de le prolonger plus de 40 à 50 fois un tour complet.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 85 et 137.

(3) Il y a lieu aussi, dit-on, de se préoccuper des impuretés arsenicales dans certaines peintures; on a signalé en Suède, vers 1912, certains accidents qu'on a attribués à tort ou à raison à des dégagements d'arsenic. Ce sujet était en cours d'études, en 1914, au Laboratoire de toxicologie.

*Comptes rendus*, 1912) par la détermination dans les aliments végétaux.

Depuis, il y a lieu de rappeler les travaux de Breteau sur la présence de l'arsenic dans les vins et les boissons (1908), de Carles et Barthe (1912), de Mathieu, de Muttelet et Touplain (*Annales des falsifications*, 1912), de Vuaffart (1915 et 1916), de Muttelet (1915-1916). Citons, d'autre part, relativement à l'arsenic accidentel, la relation par Bordas des intoxications dues à l'ingestion des bières arsenicales en Angleterre. Ces intoxications resteront l'exemple type des dangers que peuvent faire courir aux populations l'emploi de matières premières arsenicales ( $\text{SO}_4\text{H}^2$  et glucose dans une industrie alimentaire comme la brasserie).

D'après A. Gautier et Claussmann, la dose d'arsenic ingérée normalement en un jour par l'homme était, en 1904, d'environ 1/50 de milligr.

D'après ces données, on absorberait ainsi, par an, 7 milligr. 60 d'arsenic, qui est éliminé, à mesure de son absorption, en grande partie par les matières fécales, de sorte que les traces d'arsenic normal qui subsistent en permanence dans les viscères de l'homme, du fait de son alimentation, sont minimes (3/10 à 4/10 de milligr. dans les viscères de l'homme adulte).

Bien que susceptibles de varier d'un sujet à l'autre (1), ces traces échappent aux procédés habituels de recherche de l'arsenic convenant aux expertises toxicologiques. D'ailleurs, les auteurs firent remarquer que la présence de l'arsenic dans le contenu intestinal, en quantité se rapprochant du dixième de milligramme, ne leur paraissait pas devoir être mise sur le compte de l'arsenic alimentaire.

Une dose appréciable et supplémentaire d'arsenic paraît actuellement être introduite d'une manière *pseudo-normale* dans l'organisme par les aliments : le vin, la bière, certaines pâtisseries, etc.

*Arsenic dans les vins.* — La plupart des auteurs, jusqu'en 1915, sauf Trofimenko et Obiedeff, s'accordent pour ne trouver que des traces minimes d'arsenic dans les vins, même dans ceux qui proviennent de vignes soumises à des traitements arsenicaux. Breteau n'en retrouvait qu'environ 1/100 de milligr. par litre en 1908, Moreau et Vinet en 1911, 1/50 et tout au plus 1/3 de milligr. par litre, Carles et Barthe, en 1912, tout au plus 1/50 de milligr. par litre, Muttelet et Touplain, en 1912, 1/20 de milligr. par litre de vin, bien décanté, provenant de vignes traitées à l'arsé-

(1) Voir, au sujet de la rétention arsenicale, les observations de l'épidémie anglaise rapportées par F. Bordas.

niate de plomb. Muttelet retrouve les mêmes doses dans les vins de 1915 (1).

Ces différents auteurs constatent que seules les lies et les marcs contiennent du plomb et de l'arsenic en doses notables, et que, par suite, la consommation des vins de piquette et des vins de lie peuvent présenter un certain danger. Le vin normal, bien décanté, ne renferme que des traces minimales d'arsenic, guère supérieures en moyenne à 1/50 ou 1/20 de milligr. par litre.

Nous avons constaté, en 1916, que des vins qui nous étaient parvenus, soit parce que suspects d'avoir produit des phénomènes d'intoxication, soit en vue d'une étude toxicologique, contenaient parfois des traces d'arsenic supérieures à celles qu'on a signalées comme moyenne ; ces doses dépassent même les 2/10 de milligr. par litre qui ont été signalés par Trofimenko et Obiedeff dans les vins de Montpellier.

PROCÉDÉ DE RECHERCHE DE L'ARSENIC. — Le procédé que nous employons pour la recherche de l'arsenic s'applique non seulement aux vins, mais encore à la plupart des substances ou liquides alimentaires, produits physiologiques, contenus d'estomac, et à des faibles quantités d'organes d'animaux.

1. *Produits liquides.* — Lorsqu'il s'agit de liquides alcooliques, comme le vin, on alcalinise très légèrement avec de la lessive de soude pure un échantillon de 250 cc., et l'on évapore jusqu'au tiers du volume ; l'opération peut être faite soit dans une capsule au bain-marie, soit par ébullition dans le ballon même où se poursuivra l'opération ultérieure. Ce dernier est un ballon rectificateur ordinaire de 300 cc., bouché au liège, et dont le tube à dégagement plonge dans une éprouvette contenant de l'eau distillée ; le ballon est placé au bain-marie, l'éprouvette étant maintenue en dehors (fig. 2, pl. I).

Ce dispositif peu dispendieux permet d'éviter toutes les pertes éventuelles d'arsenic par entraînement dû aux gaz chlorés au cours de la destruction de la matière organique. Pour effectuer cette destruction, on ajoute au liquide 3 à 4 gr. de chlorate de potassium et 15 à 20 cc. d'HCl exempt d'arsenic ; le mélange devient rapidement jaune clair ; on filtre ; le liquide filtré est réduit par le gaz sulfureux ou par du sulfite ou du bisulfite de sodium pur ; l'excès de gaz sulfureux est chassé par ébullition dans un ballon (2), puis on traite par un courant lent d'hydrogène sulfuré prolongé pendant plusieurs heures.

(1) Muttelet, *Annales des Falsifications*, 1916.

(2) Nous avons vérifié que les solutions chlorhydriques d'acide arsé-

Le précipité est recueilli, lavé, épuisé sur le filtre même par l'ammoniaque; le reste de l'opération s'effectue comme il a été indiqué au cours de ce travail. L'appareil de Marsh comprend un flacon de 100 cc.; le diamètre intérieur du tube adducteur est de 3 à 4 millimètres. Au cas où les anneaux obtenus sont impondérables, ce qui se produit lorsqu'aucune parcelle d'arsenic n'est détachée et que l'anneau est bien lisse, on les compare à l'échelle des anneaux connus.

II. *Produits alimentaires solides ou pâteux.* — On divise les matières aussi finement que possible; on ajoute de l'eau en quantité suffisante pour faire une bouillie fluide; on ajoute, pour 10 gr. de produit primitif, 1 gr. de chlorate de potassium (en général, la prise d'essai est comprise entre 25 et 50 gr.); on poursuit l'opération comme ci-dessus (1).

Voici les résultats que nous avons obtenus avec différents vins commerciaux trouvés au hasard à Paris, en 1916: dans un vin blanc français, 1 milligr. d'arsenic par litre; dans un vin autre, des traces; dans divers vins blancs étrangers, respectivement par litre, 1 milligr., 8/10 de milligr., 6/10 de milligr., 4/10 de milligr., néant. Dans des vins rouges français, 6/10 de milligr.; dans un autre, des traces par litre; dans des vins rouges étrangers, respectivement, par litre, 12/10 de milligr., 2/10 de milligr., des traces, néant.

Il résulte de ces analyses que, parmi les vins quelconques mis en vente actuellement et pris au hasard, on trouve jusqu'à 1 milligr. et même un peu plus d'arsenic par litre. La consommation modérée de ces vins, sans inconvénients sérieux au point de vue de l'hygiène, est toutefois de nature à élever la dose des traces d'arsenic pseudonormales de l'organisme.

Faut-il attribuer aux impuretés arsenicales des produits chi-

*nieux*, évaporées en capsule ouverte au bain-marie, ne perdent des proportions notables d'arsenic que lorsque la concentration d'HCl du liquide atteint 16 p.100 de HCl réel en poids, soit environ 40 cc. d'HCl à 20°Bé pour 100 cc. A partir de cette concentration, les pertes sont considérables, au point de correspondre à la totalité de l'arsenic. Nous publierons plus tard les résultats détaillés d'une étude assez complète sur la volatilisation de l'arsenic par entraînement. Les solutions d'acide *arsénique* dans les mêmes conditions ne subissent pas de pertes sensibles.

(1) Comme, en général, dans les matières alimentaires, l'arsenic n'est pas combiné à la matière organique, il suffit d'une légère attaque par les composés chlorés pour le dégager de la masse. Toutefois, s'il s'agit de l'attaque complète d'une substance très riche en sucre, comme certains gâteaux, le procédé de Gautier et celui de Bertrand sont préférables; pour les *glucoses*, les *sucres*, nous signalerons aussi le procédé de M. Vuallart (*Annales de chimie analytique*, 1916, p. 183). Mais le procédé par le chlorate, si l'on a soin d'étendre les solutions sucrées, reste très pratique.

miques employés en œnologie (plâtrage, sulfitage, sucrage, etc), l'augmentation de leur teneur arsenicale? C'est infiniment probable.

*Eaux minérales, bières.* — Nous avons indiqué, en 1915, un procédé très rapide de recherche de l'arsenic dans les eaux de boisson. Vuafart a repris depuis la question pour les boissons d'une manière plus générale. On constate qu'en moyenne, les eaux de boisson ne renferment pas de traces appréciables d'arsenic. Armand Gautier en fixe les traces moyennes à 1/100 de milligr. par litre.

S. Bruère, au Laboratoire de toxicologie, d'août à décembre 1914, n'a pas trouvé d'arsenic dans les eaux de boisson de Paris. Dans les eaux minérales françaises, jadis Willm trouva pour Vichy 4/10 de milligr. d'arsenic par litre, pour Vals 83/10 de milligr., pour La Bourboule 25 milligr.

Dans la bière, Vuafart, en 1916, a trouvé 1/2 milligr. et même 2 milligr. d'arsenic par litre, mais on a signalé aussi des bières contenant accidentellement des doses plus considérables, notamment dans celles qui causèrent les intoxications de Manchester en 1900, dont Bordas rendit compte en France.

Vuafart (1) vient de rechercher l'arsenic dans des glucoses par

(1) Le procédé de Vuafart est le suivant :

*Pour la bière :* On prend 1 litre de bière, qu'on additionne de 4 à 5 gouttes de brôme ; on agite jusqu'à dissolution, et on laisse reposer en vase clos pendant 6 heures au moins ; on ajoute 20 cc. de chlorhydrate d'ammoniaque à 20 p. 100, 3 cc. de phosphate de soude saturé, un excès de sel de magnésie (15 cc. de la solution de chlorure de magnésium ammoniacal en usage dans tous les laboratoires agricoles), 200 cc. d'ammoniaque, et l'on agite fortement. Le lendemain, pour abrégé la filtration, on décante le plus possible du liquide limpide ou trouble qui surnage le volumineux précipité, et l'on fait passer ce dernier sur un filtre sans s'attarder à détacher les parcelles adhérentes au verre et sans laver. Le filtre étant bien égouté, on fait passer le précipité dans le vase de précipitation à l'aide de 20 cc. d'AzO<sup>3</sup>H au 1/4 et de 6 cc. de nitrate de magnésie à 40 p. 100 ; on évapore à siccité dans une capsule de platine : on porte au rouge avec précaution, et l'on calcine assez fortement pour bien chasser tout AzO<sup>3</sup>H : on reprend par 20 cc. de réactif de Bougault ; on filtre sur coton de verre s'il reste quelques parcelles charbonneuses (ce qu'il est bon d'éviter) ; on introduit dans un tube à essais, et l'on chauffe pendant 10 minutes au bain-marie bouillant.

Dans ces conditions, 14 centièmes de milligr. d'arsenic donnent une coloration noirâtre ou des flocons bruns bien visibles.

*Pour le glucose.* — Pour les glucoses, le réactif de Bougault permet de retrouver la tolérance (2/10 de milligr. dans 100 gr.). On effectue d'abord la précipitation magnésienne en opérant sur 100 gr., dissous sans filtrer dans 100 d'eau. On suit le mode opératoire décrit plus haut, mais en prenant seulement 1 cc. de phosphate de soude et des doses appropriées des autres réactifs ; on lave le précipité deux ou trois fois à l'ammoniaque au quart

son procédé ; sur 25 échantillons prélevés dans le Pas-de-Calais et la Somme, six étaient acceptables, c'est-à-dire ne contenaient pas plus de 0,002 d'arsenic p. 100 ; les autres contenaient 0,010, 0,020 et 0,040 d'arsenic p. 100. La dose de glucose employée en brasserie atteint, par litre de bière, en moyenne, 12gr. 5.

On fait encore usage de sulfite pour la conservation de la bière (la dose d'acide sulfureux employée par litre est de 0,110). Il y a donc lieu de se préoccuper aussi des impuretés arsenicales des sulfites.

Les facteurs d'introduction de l'arsenic dans la bière envisagés par Vuafart sont le glucose et l'acide sulfureux. On ne doit pas, dit-il, en tolérer, pour le glucose, plus de 0,0002 p. 100 et pour les sulfites plus de 0,001 ou 0,002 p. 100.

Toutefois un glucose renfermant même 0,001 d'arsenic p. 100 conviendrait encore, car la teneur en arsenic de la bière resterait dans les limites fixées depuis 1901 par la Commission anglaise (14/100 de milligr.). Le Service de la répression des fraudes a estimé que tout glucose qui contiendrait plus de 4 milligr. d'arsenic par kilogr. doit être rejeté par la brasserie.

MM. Calvet et Muttelet viennent de constater que les glucosiers sont en état de fournir des glucoses ne contenant que des traces d'arsenic et même n'en contenant pas du tout (*Annales des falsifications*, octobre 1916). Nous-même avons constaté que les glucoses diastasiques n'en renferment pas de traces notables.

LIMITE DES TRACES ARSENICALES TOLÉRABLES DANS LES BOISSONS. — La limite d'arsenic tolérée dans la bière doit, à notre avis, être effectivement inférieure à celle qu'on pourrait tolérer dans le vin, à cause du volume plus considérable de liquide consommé par les buveurs de bière. Nous nous rallions donc aux conclusions des autorités anglaises, mais en attachant plus d'importance à l'ordre de grandeur des traces qu'on peut tolérer qu'à leur valeur absolue. Par exemple, nous admettrons 14/100 à 20/100 de milligr. d'arsenic par litre de bière, et de 0 milligr. 72 à 1 milligr. par litre de vin, cette dernière limite de 1 milligr. ne pouvant être tolérée que si la consommation quotidienne du vin par tête ne dépasse pas 50 à 75 centilitres.

*Aliments divers.* — La présence de l'arsenic dans les glucoses risque effectivement d'entraîner celle du métalloïde dans les pâtisseries, surtout dans celles de second choix. Dans des maca-

pour le débarrasser du glucose. 10cc. du réactif de Bougault suffisent (Toutefois, l'emploi de l'appareil de Marsh est préférable).

Dans la description de ce procédé, l'auteur n'indique pas quelle quantité de brôme il faut employer pour oxyder les traces de composés arsénieux.

rons dont la provenance nous était connue, nous avons trouvé 0,0013 d'arsenic p. 100. Dans certaines autres substances alimentaires, les doses d'arsenic trouvées du fait de l'emploi de produits chimiques impurs utilisés lors de leur préparation étaient parfois des plus notables.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Caractérisation de la spartéine.** — M. VALEUR (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 2 mai 1916). — M. Valeur propose, pour la caractérisation du sulfate de spartéine, un essai basé sur la diminution de la solubilité de la spartéine lorsque la température de la solution s'élève. Si l'on prend une solution limpide de ce sel saturée à froid, et si l'on élève si peu que ce soit la température de cette solution, il se produit un trouble qui disparaît par le refroidissement.

Ce phénomène est très sensible lorsqu'on opère en présence du carbonate de soude, de telle sorte qu'il peut constituer une réaction de la spartéine. On opère alors de la manière suivante : on mélange dans un tube à essais, à la température ordinaire, volumes égaux d'une solution au dixième de sulfate de spartéine officinal, c'est-à-dire contenant  $5H^2O$ , et d'une solution au dixième de carbonate de soude ; le mélange est limpide ; on plonge le tube dans un bain-marie porté à  $40^{\circ}$  ; le mélange se trouble, puis devient lactescent ; si l'on immerge alors le tube dans l'eau froide, et même dans l'eau dont la température est inférieure à  $30^{\circ}$ , le contenu du tube redevient immédiatement limpide.

**Procédé rapide pour la recherche de l'alcool dénaturé dans les préparations à base d'alcool éthylique.** — M. F. RICHARD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 décembre 1914). — Le procédé qu'emploie M. Richard consiste à rechercher l'acétone, qui, on le sait, donne de l'iodoforme au contact de l'iode en milieu alcalin ; l'alcool éthylique et la faible proportion d'aldéhyde acétique que cet alcool peut contenir ont également la propriété de donner de l'iodoforme en présence de l'iode et d'un alcali, mais l'iodoforme se produit instantanément avec l'acétone, plus tard avec l'aldéhyde et plus tard encore avec l'alcool éthylique.

Pour constater cette différence dans la rapidité de la production de l'iodoforme, il faut absolument opérer à froid, car, en chauffant, on obtiendrait immédiatement de l'iodoforme dans les trois cas.

*Recherche de l'alcool dénaturé dans la teinture d'iode.* — On prend 1 cc. de teinture, dans laquelle on verse brusquement

20 cc. de potasse à 5 p. 100, de manière à obtenir le mélange sans agiter ; si la teinture contient de l'alcool dénaturé, il se produit immédiatement un louche, puis un trouble plus ou moins abondant, suivant la proportion d'acétone présente. Si la teinture d'iode est pure, le liquide est teinté de jaune par l'hypoiodite de potassium formé, mais il reste limpide pendant quelque temps et devient plus tard opalescent par suite de l'action de l'iode sur l'alcool éthylique en milieu alcalin : cette opalescence se produit d'autant plus rapidement que l'alcool employé pour la préparation de la teinture renfermait plus d'aldéhyde.

La sensibilité de la réaction dépasse le dix-millième ; en ajoutant 20 gr. de potasse à 5 p. 100 à 1 cc. d'un mélange contenant 1 gr. d'alcool dénaturé et 99 gr. de teinture d'iode pure, on obtient une opalescence très nette.

Si l'on éprouve quelque hésitation, on prend trois tubes, dans l'un desquels on introduit 1 cc. de teinture d'iode pure ; dans un deuxième 1 cc. de teinture d'iode pure additionnée d'une goutte d'alcool dénaturé ; dans un troisième 1 cc. de la teinture d'iode à essayer ; on ajoute dans chaque tube 20 cc. de potasse à 5 p. 100 ; dans le premier tube, on n'observe aucun trouble immédiat ; dans le deuxième, le trouble est immédiat ; le liquide du troisième tube se trouble en même temps que celui du premier si la teinture est pure ; le trouble a lieu en même temps dans les deuxième et troisième tubes si la teinture contient de l'acétone et conséquemment de l'alcool dénaturé.

On peut effectuer la réaction après s'être débarrassé de l'iode contenu dans la teinture, ce qui est facile *si la teinture est récente* ; pour cela on additionne la teinture de deux fois son volume d'eau distillée ; on filtre pour séparer l'iode précipité ; on reçoit le filtratum sur des planures de cuivre ; on agite, et on laisse en contact jusqu'à décoloration ; on filtre pour séparer l'iodure cuivreux déposé ; on prend 3 cc. du filtratum, qu'on additionne de 2 cc. 5 de solution iodo-iodurée du Codex, et l'on verse brusquement sur le tout 20 cc. de potasse à 5 p. 100 ; en cas de présence d'alcool dénaturé, on observe un louche, puis un trouble comme précédemment.

Comme réaction de contrôle, et si la teinture à essayer n'est pas trop vieille, on prend 5 cc. du filtratum incolore obtenu après l'action du cuivre ; on les additionne d'une goutte de solution aqueuse de permanganate de potassium au millième ; si la teinture ne contenait pas d'alcool dénaturé, le liquide garde pendant quelque temps une couleur rose-violacé ; si la teinture contenait de l'alcool dénaturé, il y a réduction immédiate ou presque immédiate du permanganate, et le mélange prend une teinte jaune-brunâtre.

Après un temps variable, avec la température ambiante, le permanganate de potassium est réduit par l'alcool pur ; la réduction

est un peu plus rapide si cet alcool renferme des traces d'aldéhyde, mais, en tous cas, la réaction n'est jamais aussi rapide qu'en présence des impuretés entrant dans la composition des dénaturants.

*Lorsque la teinture d'iode est trop vieille*, deux volumes d'eau précipitent peu ou ne précipitent pas d'iode, celui-ci étant maintenu en solution par l'acide iodhydrique, et le cuivre seul est impuissant à enlever les produits acides formés ; dans ce cas, le permanganate de potassium est immédiatement réduit par l'alcool seul en milieu acide ; on peut, il est vrai, faire disparaître l'acidité à l'aide de l'oxyde de cuivre, mais il reste en solution, malgré tout, des corps complexes qui agissent instantanément sur le permanganate et rendent illusoire le contrôle par ce réactif.

*Recherche de l'alcool dénaturé dans l'eau-de-vie camphrée.* — On prend 1/2 cc. (pas davantage) de ce liquide, qu'on mélange avec 2 cc. 5 de solution iodo-iodurée du Codex et 20 cc. de potasse à 5 p. 100. La présence de l'alcool dénaturé se manifeste par une opalescence immédiate, à laquelle succède un trouble.

On peut remplacer la solution iodo-iodurée par 1 cc. de teinture d'iode pure ; l'alcool supplémentaire de cette teinture ne gêne pas la réaction, mais en procédant avec la teinture d'iode, on ne doit pas agiter ; on se borne à verser *brusquement* la potasse dans le liquide.

En ne dépassant pas 1/2 cc., le camphre ne gêne pas, mais, si l'on désire s'en débarrasser, on opère comme suit : on prend 1 volume d'eau-de-vie camphrée, qu'on additionne de 2 volumes d'éther pur à 0.720 (l'éther ordinaire ne convient pas parce qu'il contient des aldéhydes) ; on agite ; après un repos de quelques minutes, il se sépare 1/2 volume environ de liquide aqueux, chargé de peu d'alcool et de peu d'éther et à peu près complètement privé de camphre ; on prend 2 cc. de ce liquide, qu'on additionne de 2 cc. 5 de solution iodo-iodurée et de 20 cc. de potasse à 5 p. 100. La présence de l'alcool dénaturé est révélée par une opalescence immédiate suivie d'un trouble, parce que le liquide aqueux renferme assez d'acétone pour que la réaction caractéristique se produise. On peut ainsi retrouver moins de 1 p. 100 d'eau-de-vie dénaturée à 60° dans l'eau-de-vie camphrée du Codex.

On peut contrôler le résultat en pratiquant l'essai au permanganate de potassium ; à cet effet, on prend 5 cc. d'eau-de-vie camphrée et une goutte de solution de permanganate au millième ; il y a réduction immédiate si l'eau-de-vie camphrée contient 5 p. 100 d'eau-de-vie dénaturée à 60° ; l'action du permanganate sur le camphre, qui est très lente, ne gêne pas la réaction.

*Alcool camphré.* — Pour rechercher l'alcool dénaturé dans l'alcool camphré, on opère comme pour l'eau-de-vie camphrée, avec cette différence qu'on n'en prend que 5 gouttes comme prise d'essai. L'essai au permanganate est effectué avec 5 cc. comme pour l'essai de l'eau-de-vie camphrée.

Pour se débarrasser du camphre, on prend 1 volume d'alcool camphré, 1 volume d'eau et 2 volumes d'éther à 0.720 ; après repos, il se sépare un liquide aqueux, dont on prend 3 à 4 cc. pour faire l'essai à l'iodoforme.

*Alcoolat de Fioravanti.* — L'essai direct à l'iodoforme est impossible ; il faudrait opérer sur une liqueur trop diluée pour ne pas être gêné par l'opalescence résultant de l'addition de liqueurs aqueuses. On doit se débarrasser des essences ; à cet effet, on mélange, dans une ampoule à décantation, 1 volume d'alcoolat, 1 volume d'eau et 2 volumes d'éther à 0.720 ; après repos, il se sépare 2 volumes de liqueur aqueuse, dont on prend 4 à 5 cc. pour faire l'essai à l'iodoforme avec la solution iodo-iodurée ; on peut ainsi retrouver 4 p. 100 d'alcool dénaturé dans l'alcoolat de Fioravanti.

La présence des essences rend impraticable l'essai au permanganate de potassium.

*Alcoolats.* — Pour les alcoolats de cochléaria, de Garus et vulnéraire, on effectue la réaction à l'iodoforme directement sur une prise d'essai de 1 cc., avec 2 cc. 5 de solution iodo-iodurée (de préférence à 1 cc. de teinture d'iode) et 20 cc. de potasse à 5 p. 100.

Pour l'alcoolat de cochléaria, afin de retarder une réaction secondaire, on verse la solution alcaline en premier et l'iode ensuite. Cette réaction secondaire consiste en un louche qui se produit lorsqu'on met en présence l'iode et l'alcoolat et qui résulte de la formation d'urées composées aux dépens des essences de raifort et de cochléaria.

Pour les alcoolats de Garus et vulnéraire, il n'y a pas d'inconvénients à substituer 1 cc. de teinture d'iode à 2 cc. 5 de solution iodo-iodurée.

*Elixir de Garus.* — On effectue directement, sur une prise d'essai de 2 à 3 cc., la réaction à l'iodoforme.

*Teintures d'essences (anis, menthe, etc.).* — *Eau de Cologne.* — On enlève la plus grande partie des essences en agitant avec 1 volume d'eau distillée et 2 volumes d'éther à 0.720 ; on effectue la réaction à l'iodoforme sur 4 à 5 cc. de la liqueur aqueuse, de préférence avec la solution iodo-iodurée.

*Alcool éthylique et alcool méthylique.* — Les réactions à l'iodoforme et au permanganate de potassium sont applicables aux diverses solutions de ces deux alcools. Les alcools éthyliques du commerce se comportent presque toujours normalement vis-à-vis de ces deux réactifs. Il n'en est pas de même pour les alcools méthyliques, même pour ceux qui sont vendus comme chimiquement purs. Ils donnent souvent de l'iodoforme réduisant presque toujours instantanément le permanganate. Quelquefois, la réaction à l'iodoforme est négative, mais le permanganate est instantanément réduit, ce qui est dû à des traces de composés pyrogé-

nés qui ne doivent pas se trouver dans les alcools méthyliques vraiment purs. Les alcools méthyliques purs, lorsqu'ils ne contiennent pas d'alcool éthylique, ne donnent jamais d'iodoforme, même au bout d'un certain temps, ni même en chauffant.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Analyse de métal Babbitt et autres alliages d'étain, antimoine, plomb, cuivre.** — M. E. W. HAGMAIER (*Met. and. Chem. Eng.*, 1917, p. 84, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1917, p. 221).

**Antimoine.** — 1 gr. de l'échantillon en tournures est chauffé avec 10 cc. d'eau et 25 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  jusqu'à disparition complète de particules noires. La solution refroidie est diluée avec 100 cc. d'eau; on ajoute 10 cc. d' $\text{HCl}$ ; on fait bouillir pendant 10 minutes, afin de chasser l'acide sulfureux, et l'on titre au permanganate de potassium, après refroidissement et dilution par 100 cc. d'eau.

**Étain.** — 0 gr. 5 sont dissous dans  $\text{HCl}$  (avec du chlorate de potassium si c'est nécessaire), et l'étain est déterminé par titrage avec une solution d'iode N/10 après réduction par le fer et  $\text{HCl}$ .

**Plomb.** — On dissout dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  dilué en présence d'un grand excès d'acide tartrique; on ajoute  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , et l'on fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses, mais sans carbonisation de l'acide tartrique; on filtre le sulfate de plomb; on le dissout dans une solution d'acétate d'ammonium, et on le précipite à l'état de chromate.

**Cuivre.** — On dissout comme précédemment; on filtre le sulfate de plomb; on acidifie par  $\text{HCl}$ , et l'on chauffe avec de l'aluminium pur. Le cuivre précipité est filtré, dissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  dilué et déterminé électrolytiquement ou par l'iode. P. T.

---

**Dosage du nickel en présence du zinc et du fer.** — M. S. ROTSCHELD (*Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1917, p. 238). — Le dosage du nickel par électrolyse d'une solution ammoniacale est faussé par la présence du zinc ou du manganèse, et aussi par le cobalt en solution de sulfite de sodium.

Par un alcali et l'eau de brome, on n'élimine pas complètement le zinc.

La séparation peut se faire par la diméthylglyoxime, mais le nickel précipité entraîne du fer, même en présence d'un grand excès d'acide citrique; pour surmonter ces difficultés dans le dosage du nickel, l'auteur recommande la précipitation par la diméthylglyoxime, puis on redissout le précipité dans  $\text{AzO}^3\text{H}$ ; on chauffe pendant quelques minutes avec l'eau oxygénée; on additionne d'un grand excès d' $\text{AzH}^3$ , et l'on électrolyse à la manière ordinaire. P. T.

**Méthode à l'oxalate et à l'iode pour le dosage du vert de Paris.** — MM. C. A. PETERS et L. E. FIELDING (*Journ. Ind. and Eng. Chem.*, 1916, p. 1114, d'après *The Analyst*, 1917, p. 56). — On traite 0 gr. 25 de substance par 1 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué (1 : 10) et 59 cc. d'eau ; le mélange est porté à l'ébullition pendant deux minutes ; alors qu'il est encore chaud, on ajoute 2 gr. d'acide oxalique cristallisé, et cela par petites portions à la fois, car, à la première addition, il se produit un violent dégagement gazeux ; on fait bouillir de nouveau, et on laisse reposer pendant une nuit. L'oxalate de cuivre est séparé sur un creuset de Gooch ; on le lave soigneusement à l'eau. Le creuset et son précipité sont placés dans le récipient originaire, et l'oxalate cuivrique est dissous dans l'eau additionnée de 5 à 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué (1 : 1) à une température voisine de l'ébullition ; l'acide oxalique est titré avec le permanganate de potassium ; de la proportion de permanganate employé on déduit le cuivre.

Le filtrat dont a été séparé l'oxalate de cuivre est neutralisé à l'aide du bicarbonate de soude ; on ajoute un excès de ce composé, et l'arsenic est titré avec la solution d'iode. De grands nombres d'essais ont montré que cette méthode est aussi exacte que celles ordinairement employées.

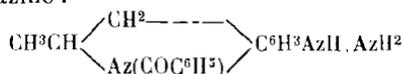
H. C.

**Emploi de la réaction acide iodique-amidon pour caractériser les acides minéraux dans les vins et les vinaigres.** — M. J. JEANPRETRE (*The Analyst*, 1916, p. 379). — Un mélange d'acide sulfureux, d'acide iodique et d'amidon donne une coloration bleue après un temps plus ou moins long. L'étude de cette réaction, découverte par Landolt, montre que le développement de la coloration bleue dépend de la nature de l'acide, de sa concentration, de la température, etc. Le réactif employé consiste en un mélange de 10 cc. d'une solution d'iodate de soude à 0,2 p. 100, de 10 cc. d'une solution de sulfite de soude à 0,2 p. 100, de 5 cc. d'empois d'amidon à 0,5 p. 100 et de 75 cc. d'eau.

Lorsque 10 cc. de ce réactif sont mélangés avec 10 cc. d'acides en solution N/10, le temps nécessaire pour que la coloration apparaisse est le suivant : acide acétique, 438 secondes ; acide succinique, 320 secondes ; acide malique, 52 secondes ; acide citrique, 45 secondes ; acide tartrique, 26 secondes ; l'acide oxalique et les acides minéraux donnent immédiatement la coloration. Comme le temps exigé pour le développement de la coloration est considérablement diminué par la présence d'une trace d'acide minéral libre, la réaction peut être employée pour la recherche des acides minéraux dans le vin et le vinaigre. Si, lorsqu'on mélange avec le réactif 10 cc. d'un liquide à essayer, il se produit une coloration dans un temps moindre que celui exigé par 10 cc. d'une solution d'acide citrique de même concentration, on peut être certain

qu'une proportion anormale d'acide minéral libre est présente.  
H. C.

**Nouveau réactif du galactose.** — M. J. BRAUN (*The Analyst*, 1916, p. 385). — Ce réactif est la benzoyldihydrométhylkétol hydrazine :



qui donne un précipité cristallin et incolore dans une solution de galactose, en un temps qui varie d'une demi-heure à deux heures suivant la concentration. Avec le dextrose, le lévulose, le mannose, l'arabinose et le xylose, il ne se forme aucun précipité. La base est préparée avec le benzoyldihydrométhylkétol, qu'on nitre et qu'on réduit ensuite à l'état de m-amino-benzoyldihydrométhylkétol. Cette dernière amine est diazotée, et le composé ainsi obtenu est réduit par le chlorure stanneux ; enfin l'hydrazine ainsi formée est isolée suivant la voie ordinaire. Ce dérivé hydrazinique cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fondant à 150-151° ; il paraît stable lorsqu'il est bien sec. Le chlorhydrate fond à 197°, et le dérivé semi-carbazidique à 213°. H. C.

**Huile d'arachide.** — MM. JOHNS et JONES (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p. 139). — L'arachide contient deux globulines, l'arachine et la conarachine, contenant respectivement 4,96 et 6,55 p. 100 d'azote. Cette richesse donne au tourteau une valeur alimentaire considérable. A. D.

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Projet de constitution d'une Société de chimie industrielle.** — Nous sommes informés du projet de constitution d'une nouvelle Société, qui serait désignée sous le nom de *Société de chimie industrielle*, analogue à la *Society of chemical Industry* existant dans la Grande-Bretagne. Les fondateurs de cette Société ont obéi à de louables préoccupations en cherchant à montrer aux industriels les bienfaits d'une science dont les multiples applications trouvent leur utilité dans les domaines les plus divers ; ils s'efforceront d'établir entre la science et l'industrie une union des plus étroites et de faire connaître les services que la chimie est susceptible de rendre dans toutes les branches de l'activité industrielle.

Ce programme ne peut que recevoir l'approbation de tous ceux qui s'adonnent à la chimie, mais nous ne pouvons nous dispenser de faire remarquer qu'il ne diffère guère de celui qu'a envisagé le Syndicat central des chimistes de France en modifiant son organisation et en fondant la *Société des chimistes français* ; d'autre part, le *Syndicat général des produits chimiques* s'est, lui aussi, préoccupé de contribuer de toutes ses forces au développement de l'industrie chimique française en élargissant son rôle, en perfectionnant son organisation

matérielle et en donnant une impulsion vigoureuse à l'activité dont elle ne s'est jamais départie.

Il est à craindre que cet éparpillement des efforts ne nuise au but poursuivi. Un groupement solide et nombreux répondrait mieux, selon nous, aux nécessités actuelles que l'existence de plusieurs sociétés plus ou moins rivales se partageant toutes les bonnes volontés et les initiatives qui pourraient se manifester.

---

**Loi établissant un droit de consommation sur la saccharine.** — Le Parlement a voté la loi suivante, qui a été promulguée le 7 avril 1917 (voir *Journal officiel* du 8 avril) et qui a établi un droit de consommation de 200 francs par kilogramme sur la saccharine et autres édulcorants similaires.

« Article unique. — Un droit intérieur de consommation de 200 fr. par kilogr. sera perçu, à la sortie des fabriques, sur la saccharine et toutes autres substances édulcorantes artificielles ou produits chimiques assimilés, définis par les articles 49 de la loi du 30 mars 1902 et 41 de la loi du 8 avril 1910.

« Les fabricants pourront se libérer par la souscription d'obligations cautionnées dans la forme prévue par la loi du 15 février 1875 ».

---

**Loi et décret autorisant pendant la guerre l'emploi de la saccharine pour remplacer le sucre dans la préparation des denrées ou boissons.** — La Chambre des députés et le Sénat ont adopté la loi suivante, qui avait été présentée par le Gouvernement et qui a été promulguée le 7 avril 1917 (Voir *Journal officiel* des 9-10-11 avril).

« Article unique. — Par dérogation à l'article 49 de la loi de finances du 30 mars 1902, à partir de la promulgation de la présente loi, et pendant la durée des hostilités, des décrets rendus sur la proposition des ministres du commerce, de l'industrie et de l'Agriculture, des finances et du ravitaillement, et après avis conformes de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène publique de France, pourront autoriser l'emploi de la saccharine ou de toute autre substance édulcorante artificielle pour remplacer le sucre dans la préparation des denrées ou boissons propres à la consommation.

« Ces décrets détermineront les mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi en ce qui concerne la fabrication, la vente et l'emploi des dites substances.

« Seront punies d'une amende de 100 à 1.000 francs les infractions aux prescriptions des décrets susvisés, sauf application de l'article 463 du Code pénal. »

D'autre part, nous empruntons au *Temps* du 8 avril 1917 l'entrefilet suivant :

*La question de la saccharine.* — « Une Commission spéciale s'est réunie au ministère de l'intérieur, sous la présidence du professeur Gariel, pour étudier la question de la saccharine, dont l'emploi, comme on sait, pourra être autorisé par décret, après avis conformes de l'Académie de médecine et du Conseil supérieur d'hygiène de France.

« La Commission était composée du bureau du Conseil supérieur d'hygiène, auquel étaient adjointes quelques personnalités compétentes. Étaient présents : M. Schnerb, chef du bureau d'hygiène, les

professeurs Pouchet, Bourquelot, Gilbert, Albert Robin, MM. Bordas, Roux, Pottévin, Bardet et Regnault. Appelée à donner un avis médical et à formuler des propositions qui seront soumises au Conseil supérieur d'hygiène, la Commission a accepté qu'on remplaçât le sucre par la saccharine dans les liqueurs édulcorantes pour vins mousseux, cidres et bières, dans les vins de liqueur fabriqués (sauf les produits destinés à l'exportation), les liqueurs communes et les limonades. Elle a proposé d'autoriser la suppression du sucre dans les cafés et chez les débitants de vins, avec liberté pour le consommateur d'utiliser la saccharine; d'accepter l'usage du glucose sacchariné pour la fabrication des confitures, des sirops usuels, des fruits confits et des compotes. A ce propos, la Commission a émis le vœu qu'on favorisât la fabrication du glucose et qu'on livrât à la consommation tout le glucose qui n'est pas utilisé pour la fabrication de l'alcool destiné aux poudreries et qu'on n'autorisât pas l'utilisation de ce disponible pour la fabrication de l'alcool de bouche.

« La Commission a rejeté l'usage de la saccharine pour la fabrication des confitures, fruits confits, compotes, sirops, confiseries, pâtisseries fraîches ou sèches, chocolats, laits condensés. Elle a déclaré que, si le sucre manque, mieux vaut en supprimer la distribution à ces industries que de permettre de répandre l'usage d'un produit suspect pour continuer la consommation de produits devenus inutiles au point de vue alimentaire. Elle a rejeté l'usage de la saccharine pour les produits pharmaceutiques. Elle a proposé que les pharmaciens fussent autorisés à fabriquer des sirops de sucre, mais fussent surveillés, afin qu'ils ne pussent livrer au public des sirops de confiserie et ne fabriquassent que des sirops médicamenteux. Elle a exprimé l'avis que le public devait être averti que les produits saccharinés ne doivent pas être donnés aux enfants et que malades et vieillards doivent également s'en abstenir. »

Dans sa séance du 7 avril 1917, le Conseil supérieur d'hygiène publique a statué à son tour sur la question posée par le Gouvernement; il a émis l'avis qu'on pourrait sans inconvénient sérieux, au point de vue de l'hygiène, tolérer l'emploi de la saccharine, mais à la double condition que ce fût à titre provisoire, et seulement pour la préparation des boissons ou denrées où le sucre n'intervient pas essentiellement en raison de sa valeur alimentaire.

Le Conseil supérieur d'hygiène estime que l'emploi de la saccharine doit être absolument interdit : 1° dans les produits destinés à être consommés par les enfants au-dessous de 15 ans, par les vieillards et les malades ; 2° dans toute préparation pharmaceutique comme succédané du sucre ; 3° dans tout produit où le sucre entre comme aliment essentiel ou dans lequel, la saveur sucrée étant très prononcée, la quantité de saccharine à laquelle on devrait recourir serait trop importante.

Le rapport du Conseil supérieur d'hygiène a été transmis par le ministre de l'intérieur à l'Académie de médecine. Dans sa séance du 1<sup>er</sup> mai 1917, M. le professeur Pouchet a présenté à cette Compagnie un rapport qui divise en trois catégories les produits qui sont ordinairement édulcorés avec du sucre.

La première catégorie comprend ceux pour lesquels l'emploi de la saccharine peut être autorisé, le sucre n'intervenant dans ces produits que comme adjuvant pour donner une saveur particulière; ces produits sont : les *liqueurs*, les *vins de liqueurs* (à l'exception de ceux destinés à la préparation des vins médicamenteux), les *limonades*, les *cidres et poirés*, les *eaux-de-vie*.

Le rapporteur estime même qu'il n'y aurait aucun inconvénient à ce que le sucre fût remplacé par la saccharine dans les *cafés, bars, maisons de thé, cabarets*, etc.

La deuxième catégorie comprend les produits pour lesquels l'emploi de la saccharine doit être interdit; ce sont : les *bières* et *petites bières*, les *boissons de ménage*, les *boissons de cidre*, les *confitures*, les *gelées*, les *marmelades*, les *compotes de fruits* et les *fruits confits*, les *pâtisseries fraîches ou sèches*, les *chocolats et cacao sucrés*, le *lait condensé*.

À côté de ces deux catégories, M. Pouchet en prévoit une troisième, qui comprendrait des produits pouvant, en raison de leur valeur alimentaire à peu près nulle, disparaître sans inconvénient et pour la préparation desquels l'emploi de la saccharine serait formellement interdit : Ce sont : les *sirups non destinés à un usage thérapeutique*, les *glaces*, les *sorbets*, les *crèmes*, les *bonbons* et les *pastilles non médicamenteuses*.

D'après le rapport de M. Pouchet, les récipients renfermant des substances édulcorées avec la saccharine devraient porter une indication très apparente permettant aux acheteurs de savoir que le produit qui leur est offert est sacchariné.

De plus, il serait bien entendu que la tolérance dictée par la nécessité d'économiser le sucre prendrait fin lors de la cessation des hostilités.

Les conclusions du rapport de M. le professeur Pouchet ont été, après une courte discussion, adoptées intégralement par l'Académie de médecine dans sa séance du 1<sup>er</sup> mai 1917.

La Société de thérapeutique s'est également préoccupée de la question de l'emploi de la saccharine comme succédané du sucre, et elle a voté, dans sa séance du 14 mars 1917, les conclusions suivantes, qui lui ont été présentées par M. Bardet, président :

1. D'après l'état actuel de nos connaissances, on peut admettre que la saccharine n'est pas toxique aux doses habituellement employées pour remplacer le sucre. Aucune observation n'a été fournie qui impose la conviction d'une action dangereuse. Cependant, il est impossible de préjuger les résultats d'une consommation prolongée chez les enfants, les vieillards et tous sujets à rein et foie insuffisants.

2. Les actions antizymasiques signalées sont faibles; elles paraissent surtout se manifester dans l'usage de la saccharine pure, à réaction acide; elles sont très faibles ou nulles avec la saccharine neutralisée par un alcalin. Il en est de même des propriétés irritantes qui ont été parfois signalées.

3. L'augmentation de la saveur sucrée du glucose par addition d'un millième de saccharine alcalinisée ne paraît pas présenter d'inconvénients; cette pratique permettrait d'économiser d'importantes quantités de sucre, tout en fournissant un aliment de même valeur alibile que le saccharose.

4. L'usage de la saccharine employée seule dans la fabrication des chocolats, sirops, conserves de fruits, confiseries, etc., ne présente aucun intérêt alimentaire, ces produits n'ayant d'utilité que s'ils possèdent les qualités nutritives qui leur sont fournies par le sucre qu'on y ajoute ; aussi cet usage ne saurait être admis, car il prêterait à de multiples falsifications.

5. Dans l'utilisation de la saccharine, il est indispensable de n'autoriser que le produit neutralisé par un alcalin (saccharine sodique du commerce).

6. La substitution de la saccharine au sucre doit être formellement interdite dans tous les produits destinés aux enfants, aux malades et aux convalescents. Les produits saccharinés mis dans le commerce devront porter une étiquette spéciale indiquant très nettement au consommateur la nature de la préparation.

Le *Journal officiel* du 9 mai 1917 publie le décret rendu le 8 mai 1917 en exécution de la loi dont nous reproduisons plus haut le texte.

Voici le texte de ce décret :

Article 1<sup>er</sup>. — L'emploi de la saccharine ou de toute autre substance édulcorante artificielle est autorisé dans la préparation des denrées et boissons ci-après désignées : vins mousseux, vins de liqueurs (à l'exception des vins destinés à la préparation des vins médicamenteux), cidres et poirés, eaux-de-vie, liqueurs (sauf pour les produits destinés à l'exportation), limonades, café et thé (boissons).

Art. 2. — Les industriels qui fabriqueront la saccharine ou toute autre substance édulcorante artificielle destinée à la préparation des denrées et boissons énumérées à l'article 1<sup>er</sup> du présent décret, sont tenus de faire, au ministère du ravitaillement général, une déclaration à l'effet d'être autorisés à effectuer cette fabrication.

Sont applicables à ces industriels les dispositions du décret du 12 avril 1902, à l'exception de celles de l'article 10.

Art. 3. — Il devra être apposé, d'une manière apparente, sur tout récipient contenant les produits mis en vente et dans la préparation desquels sera entrée la saccharine ou toute autre substance édulcorante artificielle, une inscription indiquant la teneur en saccharine pure et le nom du fabricant.

Art. 4. — Le ministre du ravitaillement général fixera le prix limite auquel les fabricants pourront vendre la saccharine ou toute autre substance édulcorante artificielle, sous quelque forme que ce soit.

Art. 5. — Le ministre du ravitaillement général et des transports maritimes, le ministre des finances, le ministre de l'agriculture et le ministre de l'intérieur sont chargés chacun en ce qui le concerne de l'exécution du présent décret.

---

**Nomenclature de journaux éditée par l'Argus de la Presse.** — *L'Argus de la Presse*, poursuivant ses travaux documentaires, vient, grâce à la sûreté et à l'étendue de son organisation, d'éditionner dans un volume méthodiquement ordonné de 271 pages, la nomenclature des journaux et revues ayant continué à paraître pendant la guerre 1914-1917 et qui sont soit publiés en France, soit publiés en langue française à l'étranger.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Dosage de l'ozone,

Par M. DAVID.

Ayant eu à doser de très petites quantités d'ozone, soit dans l'eau, soit dans l'air, et cela au point de vue chirurgical et thérapeutique, j'ai pensé qu'il serait souhaitable d'avoir un procédé très rapide, exact et sensible pour doser ces quantités infinitésimales en quelques minutes.

J'ai donc cherché un corps s'oxydant instantanément sous l'influence de très petites quantités d'ozone, et j'ai reconnu, après de nombreuses expériences, qui m'ont toujours donné le même résultat, que le sulfate de fer ammoniacal pur, en solution sulfurique très étendue, ne s'oxyde pas à l'air, et absorbe l'ozone plus rapidement que n'importe quel autre corps.

Dans ces conditions, j'ai préparé une solution sulfurique de sulfate de fer ammoniacal pur à la richesse de 3 gr. 920 par litre, puis, une solution de permanganate de potasse pur à la richesse de 0 gr. 316 par litre, ces deux solutions se saturant à volumes égaux lorsque les produits sont purs.

Cette dilution correspond à des solutions décimes, qui ne changent pas de titre ; et, ce qu'il y a d'assez curieux, c'est que la solution décime ne varie pas, alors qu'une solution normale de sulfate ferreux ammoniacal, acidifiée, contenant 39 gr. 20 de ce sel par litre, c'est-à-dire dix fois plus forte, s'oxyde très légèrement avec le temps.

Ayant ainsi deux solutions, l'une de permanganate, dont 5 cc., soit 50 divisions de la burette, correspondent à 0 millim. 4 d'oxygène, l'autre, de sulfate ferreux ammoniacal, dont 5 cc. correspondent à cette même quantité d'oxygène, j'ai pu doser, avec une parfaite netteté, dans un litre d'air, 20 millièmes de milligr. d'ozone, une seule goutte de permanganate décime faisant virer très nettement au rose les 5 cc. de sulfate ferreux décime.

Cette méthode d'analyse est pratique, puisqu'il faut environ 2 à 3 minutes pour faire un dosage ; elle permet d'analyser directement, dans une salle où l'on répand de l'oxygène ozoné, la quantité d'ozone contenue. Pour cela, on remplit un flacon d'un litre avec de l'eau ; on vide cette eau ; l'air de la salle la remplace, et l'on effectue le dosage directement dans le flacon, dans lequel on introduit 5 cc. de sulfate ferreux ammoniacal décime. On agite très légèrement ; l'absorption de l'ozone est immédiate, et l'on

AOÛT 1917.

ajoute le permanganate jusqu'à ce qu'une goutte fasse apparaître la coloration rosée.

J'ajoute que, pour m'assurer de la fixité de la solution décime de sulfate ferreux ammoniacal acidifiée, j'ai fait passer dans une certaine quantité de cette solution 20 litres d'air bulle à bulle, et qu'après ce barbotage, le titre au permanganate n'a pas changé.

La préparation des liqueurs décimes se fait en prenant, d'une part : 3 gr. 920 de sulfate de fer ammoniacal pur, qu'on dissout dans l'eau distillée à laquelle on ajoute 20 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pur à 66°, et complétant le volume à 1 litre à la température de 15°; d'autre part, en dissolvant 0 gr. 316 de permanganate de potassium cristallisé et pur dans l'eau distillée et en complétant également le volume à 1 litre à la température de 15°.

Si l'on veut faire des dosages de plus grandes quantités d'ozone, la solution normale de sulfate de fer ammoniacal, acidifiée, contenant 39 gr. 20 de ce sel par litre, peut parfaitement être employée; on prend dans ce cas une solution de permanganate à 3 gr. 16 par litre, et ces deux solutions peuvent servir pendant environ un mois à six semaines sans subir de changement. Si l'on constate des différences au bout de ce temps, on en est quitte pour faire de nouvelles solutions.

---

### Dosage de la potasse et de la soude.

APPLICATION A L'ANALYSE DES CENDRES DE VÉGÉTAUX.  
OBSERVATIONS ANALYTIQUES,

PAR M. H. PELLET.

Les *Annales de chimie analytique* du 15 juin 1917 contiennent une note de M<sup>lle</sup> Bronislava Turkus, relative au dosage du potassium et du sodium sous forme de sulfates, et ce au moyen du chlorure de platine.

Le procédé consiste, en résumé, à transformer la potasse en chlorure double de platine et de potassium en excès d'après les méthodes connues; lorsque le chloroplatinate de potasse est lavé, on le calcine fortement pour le décomposer et chasser par volatilisation la plus grande partie du chlorure de potassium; on lave le résidu pour enlever encore un peu du chlorure de potassium non volatilisé, et, après lavage suffisant, on calcine le platine; on le pèse et l'on en déduit la potasse. Connaissant le poids des deux sulfates et celui de la potasse, il est facile de calculer la proportion de sulfate de potasse et d'évaluer ensuite la soude par différence.

Or, pour l'analyse des cendres de certains végétaux, et notam-

ment de la canne à sucre ou de la pomme de terre, qui contiennent relativement peu de soude par rapport à la potasse (surtout la pomme de terre), il nous a toujours paru important de vérifier le dosage de la soude par la pesée de la soude sous la forme de chlorure de sodium.

De plus, nous avons constaté qu'il était toujours plus facile d'obtenir la potasse et la soude sous forme de chlorure que sous forme de sulfates.

Voici pourquoi : lorsqu'on a préparé les liquides contenant la potasse et la soude et qu'on a éliminé tous les éléments étrangers par les méthodes connues, on obtient un liquide ne renfermant plus (ou ne devant plus renfermer) que la potasse et la soude ; or, pour les avoir à l'état de sulfates, il faut ajouter de l'acide sulfurique, qui est toujours en excès. A la concentration on a du bisulfate, qu'il faut décomposer totalement pour avoir les sulfates neutres. On est parfois obligé, pour y parvenir, d'ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque, d'évaporer lentement au bain-marie et de calciner à nouveau pour chasser complètement les sels ammoniacaux et enlever l'acide sulfurique libre sous forme de sulfate d'ammoniaque.

D'autre part, la pratique nous a démontré qu'il est indispensable non seulement de peser le sel de soude après la séparation de la potasse, mais encore de procéder à une vérification du dosage de la potasse en dosant cet alcali sous forme de chloroplatinate de potasse dosé directement et en vérifiant ensuite le dosage par la détermination du platine, d'après la méthode de Contamine, ou par la calcination directe de ce sel pur, en dosant le platine d'après la méthode décrite par M<sup>lle</sup> Bronislava Turkus.

Si nous formulons ainsi notre manière de voir, c'est que, depuis près de 50 ans, nous assistons à des discussions souvent renouvelées au sujet de la quantité de soude contenue dans les cendres de végétaux, et cela à propos de la composition des cendres de pommes de terre et aussi des cendres de canne à sucre. Nous avons eu l'occasion de démontrer que, dans bien des cas, on avait indiqué, par exemple, que, pour la canne à sucre, cette plante pouvait contenir une quantité de soude représentant 30, 40 et 50 p.100 de la quantité de potasse, ce que nous n'avons jamais eu l'occasion de constater, même sur des cannes récoltées en Egypte dans des terrains où la soude abonde.

Nous avons pu, après échange de correspondance avec divers collègues spécialistes, nous assurer que ces chiffres résultaient de l'application de procédés analytiques laissant à désirer et que

même des cannes récoltées sur des terrains absolument salés, n'arrivaient à contenir que 14, 16 et 18 parties de soude p. 100 parties de potasse, alors que les cendres de cannes ordinaires n'ont pas plus de 5, 6, 7 de soude p. 100 de potasse. Depuis longtemps, par conséquent, nous avons cherché à employer une méthode pour le dosage de la potasse et de la soude permettant la pesée du sel de soude, avec vérification du dosage de la potasse.

Nous n'avons eu qu'à suivre le procédé de M. A. Pagnoul, que nous utilisons depuis plus de 25 ans et que nous allons décrire, car il nous paraît peu connu. Nous profiterons de l'occasion pour indiquer notre méthode générale de préparation des liquides destinés à obtenir la potasse et la soude sous forme de chlorures purs.

Nous suivons évidemment des méthodes qui sont déjà plus ou moins bien connues, mais qui peuvent néanmoins présenter quelque intérêt pour certains collègues.

Nous prendrons pour type l'analyse des cendres de canne.

*Préparation des cendres.* — Naturellement il faut prélever des cannes complètement débarrassées de la terre qu'elles peuvent retenir à l'arrachage; les tiges sont coupées en rondelles et desséchées, et, lorsque la masse a été desséchée, on procède à la préparation des cendres; il a été reconnu que, pour préparer les cendres des végétaux, il était absolument indispensable de carboniser d'abord la masse, de lessiver la matière carbonisée, de calciner à nouveau le résidu, de le lessiver une deuxième fois, et enfin de calciner le résidu insoluble après une ou deux carbonisations.

Les liquides sont réunis et évaporés jusqu'à réduction à un faible volume; on introduit la liqueur dans une capsule de platine, et l'on ajoute le résidu insoluble calciné après lessivage; pendant la dessiccation, on agite, surtout lorsque la masse devient pâteuse, et l'on termine la dessiccation avec prudence, en élevant progressivement la température, de manière à avoir un produit sec, qu'on détache de la capsule d'autant plus facilement qu'on a agité la matière pendant les derniers moments de la dessiccation. On a donc les cendres complètes, qui sont ou blanches ou grises ou encore légèrement teintées, suivant qu'on a procédé avec plus ou moins de soin aux carbonisations et qu'on a ainsi détruit plus ou moins complètement la matière organique sans cependant chauffer assez fort pour commencer la volatilisation partielle des chlorures alcalins. En effet, en cherchant à obtenir les cendres par une seule calcination directe, on est forcé d'élever

la température et de chauffer assez longtemps ; or, dans ces conditions, une partie plus ou moins importante des chlorures alcalins est entraînée ; de plus, les phosphates, même en quantité importante, décomposent plus ou moins les carbonates alcalins, et enfin, lorsqu'il y a des silicates en quantité notable en présence de la potasse et de la soude, une haute température prolongée amène la formation de silicates qui englobent du charbon, et la cendre ne veut pas blanchir. De plus, la masse devient moins facilement attaquable par l'eau, et même par l'acide chlorhydrique ; lorsque la matière est détachée de la capsule de platine, on la broie, et on la passe, dans la même capsule, au mouffle à la température du rouge très sombre, pour éviter toute fusion, et l'on verse la cendre encore chaude dans un flacon très sec, qu'on bouche aussi hermétiquement que possible.

*Analyse de la cendre.* — Ne considérons que le dosage de la potasse et de la soude.

Ces cendres renferment de la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie. Si elles sont pures (c'est-à-dire sans terre), il n'y aura pas d'alumine, ou il n'en existera que des traces ; on trouvera aussi du titane, parfois du manganèse. Enfin il y a de l'acide sulfurique, du chlore, de l'acide phosphorique, de la silice et de l'acide carbonique.

Pour le dosage de la potasse et de la soude, on prend, par exemple, 5 gr. de cendres, qu'on traite par l'eau bouillante à plusieurs reprises ; on filtre le liquide sur un ballon de 500 cc. ; après épuisement, on lave le filtre ; on refroidit, et l'on complète 500 cc. à la température ordinaire ; on agite ; on mesure 200 cc. de liquide.

A partir de ce moment, on peut suivre deux méthodes pour arriver à obtenir un liquide final ne contenant plus que la soude et la potasse sous forme de sels sensiblement purs après calcination.

*Première méthode.* — On prépare une solution saturée de baryte pure ; on en mesure 50 cc., et l'on verse cette eau de baryte dans les 200 cc. de liquide correspondant à 2 gr. de cendres de canne ; on pratique cette affusion par petites quantités à la fois, en agitant et en s'assurant si l'addition de la baryte produit un précipité ; au besoin, on laisse reposer pendant quelques instants, afin de voir si, dans le liquide limpide qui surnage, un peu d'eau de baryte provoque ou non un précipité ; on arrive ainsi à mettre un excès d'eau de baryte.

Il y a formation de carbonate, de sulfate et de phosphate de baryte insolubles. La magnésie et le titane se précipitent aussi, ainsi que la silice.

Il reste dans le liquide de la baryte en excès, de la chaux, de la potasse et de la soude et tout le chlore. On a mesuré le volume d'eau de baryte employée. On colore le liquide trouble à l'aide de la phénolphthaléine ; on fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que le liquide soit décoloré ; à ce moment, toute la chaux est à peu près passée à l'état de carbonate, mais une légère partie de silice et de magnésie sont redissoutes, parce qu'elles ne restent insolubles qu'en présence d'une alcalinité qui est au moins de 0,6 par litre. Pour maintenir ces substances à l'état insoluble, il est indispensable d'ajouter à la masse quelques cc. de solution de carbonate d'ammoniaque pur saturée à froid. La liqueur se colore à nouveau.

Par précaution, on porte le tout au bain-marie à l'ébullition, et l'on filtre ; on lave le précipité à l'eau distillée bouillante, pour enlever toute la potasse et la soude ; le liquide est évaporé d'abord dans une capsule de porcelaine, en évitant les projections ; lorsque le volume est réduit, on passe le liquide dans une capsule de platine, et l'on continue la concentration ; on calcine très légèrement de façon à éliminer les sels ammoniacaux ; on reprend par l'eau ; on filtre de nouveau et on lave le filtre. Il y a toujours un léger résidu, qui peut être une trace de magnésie, de silice ou de carbonate de chaux ; dans le liquide filtré, on a la potasse et la soude, en partie sous forme de chlorures et en partie sous forme de carbonates ; on évapore à nouveau dans la capsule de platine tarée, et l'on ajoute, avant la fin de l'évaporation, quelques gouttes d'HCl pur ; on s'assure que la masse est acide ; on continue l'évaporation, mais, vers la fin, on dessèche d'abord au bain-marie ; on porte ensuite au moufle, légèrement chauffé, mais avec précaution afin d'éviter toute projection. Lorsque tout danger de projection a disparu, on porte la capsule pendant quelques secondes à une température voisine du rouge sombre ; on a alors la soude et la potasse sous forme de chlorures ; on pèse le tout. On a donc le chlorure de potassium et le chlorure de sodium. Nous verrons plus loin comment on dose la potasse et la soude.

La deuxième méthode qu'on peut suivre consiste à remplacer le courant de gaz carbonique par du carbonate d'ammoniaque, qu'on ajoute dans le liquide trouble qui a reçu la quantité voulue de baryte. Une certaine quantité de carbonate d'ammoniaque est nécessaire pour précipiter la baryte en excès ; on note cette quantité comme on a noté celle de l'eau de baryte. On verra plus loin pourquoi.

On porte le mélange à l'ébullition ; on filtre, et on lave le pré-

cipité; le restant des opérations est identique à ce qui a été dit précédemment.

*Dosage de la potasse et de la soude dans les deux chlorures.*

*Dosage de la potasse.* — On a pesé les deux chlorures, qui, dans le cas qui nous occupe, peuvent représenter la valeur de 1 gr. ; on considère ce poids comme étant de la potasse, et l'on y ajoute la quantité de chlorure de platine en solution connue ; on mélange le tout, et il se forme immédiatement un précipité important de chloroplatinate de potasse ; on continue la dessiccation de la masse jusqu'à ce que le tout soit à l'état de matière pâteuse ; on reprend le précipité par un mélange composé de 500 cc. d'alcool à 80° et de 80 cc. d'éther (Peligot) ; on agite le précipité de chloroplatinate avec un certain volume de ce liquide, et on laisse déposer ; on décante le liquide plus ou moins coloré en jaune, suivant le volume et l'excès de platine contenu dans la solution ; le liquide est reçu sur un filtre à analyse faisant équilibre à un autre filtre qu'on met de côté ; on continue les lavages jusqu'à ce que tout le chloroplatinate soit ramassé sur le filtre et débarrassé de l'excès de platine et que la totalité du chlorure de sodium soit passée en solution ; on cesse les lavages lorsque le liquide filtré, reçu dans une capsule de porcelaine, ne paraît plus être teinté ; comme on a parfois quelque difficulté à saisir ce moment, il est préférable de recevoir 1 ou 2 cc. du liquide de lavage dans une capsule de porcelaine et d'y ajouter quelques centigrammes de formiate d'ammoniaque ; on chauffe ; le liquide doit rester incolore. La moindre trace de platine donnerait un liquide grisâtre.

Tout le liquide qui a été filtré, limpide jusqu'au moment où l'on a fait l'essai au formiate d'ammoniaque, est passé sur un filtre témoin du même poids que celui qui a reçu le chloroplatinate de potasse, et traité de la même manière ; on le lave également à l'alcool étheré, de façon qu'il ne renferme plus traces de platine.

On dessèche les deux filtres séparément, l'un servant de tare, et, après dessiccation jusqu'à poids constant, on a, par différence, le poids du chloroplatinate de potasse, lequel, multiplié par 0,1945, donne la potasse. On procède ensuite à la vérification comme il sera dit plus loin.

Tous les liquides de lavage sont réunis et évaporés dans une capsule de porcelaine sur un bain-marie ne contenant, au début, que de l'eau presque bouillante, c'est-à-dire sans feu sous le bain-marie pour éviter l'inflammation de l'éther ; lorsque l'éther a été suffisamment chassé, on chauffe le bain-marie, et l'on arrive à

avoir un liquide ne contenant plus que le chlorure de sodium et le chlorure de platine en excès, et peut-être un peu de platine réduit, si, en essayant le liquide de lavage avec le formiate d'ammoniaque, on a obtenu un liquide encore teinté de gris.

(A suivre).

---

### Nouvelle contribution à l'analyse du lait (1)

par M. le Dr ED. ACKERMANN, chimiste cantonal, Genève (2).

Pour déceler le mouillage du lait, on se contente, d'après les anciennes méthodes, de déterminer le poids spécifique, la matière grasse, le résidu sec (éventuellement le degré d'acidité) et de calculer le résidu sec dégraissé. Depuis quelques années, on utilise le chiffre réfractométrique du sérum. Dans certains cas, lorsqu'il s'agit de faire la preuve du mouillage, cela est insuffisant, car un lait provenant de vaches malades peut donner des résultats analytiques identiques à ceux d'un lait mouillé. Les épreuves à l'étable le montrent de temps en temps. L'analyste doit avoir pour but, actuellement, de déceler aussi le lait des vaches malades, au moyen d'autres méthodes, surtout biologiques.

La détermination du chiffre de catalase devrait, dans notre *Manuel des denrées*, être indiquée comme indispensable. L'essai à l'alcool-alizarine donne de bons résultats. L'ancien essai de fermentation de Walter n'est pas remplacé par les méthodes récentes ; il doit être remis en honneur, car il donne souvent de précieux renseignements.

Tous les laits qui présentent un chiffre réfractométrique inférieur à 38°5 doivent être examinés au microscope, en appliquant les différentes méthodes de coloration.

Il est bien démontré que le lait de vaches malades donne très souvent un chiffre réfractométrique faible. C'est pour cela que nous avons toujours dit que, même avec la méthode réfractométrique, la contre-épreuve à l'étable est indispensable.

Le chiffre réfractométrique dépend presque uniquement de la proportion de sucre de lait, et l'on peut admettre que la proportion de substances minérales du sérum est presque constante. De sorte que la détermination du chiffre réfractométrique du sérum n'est, à tout prendre, qu'une détermination réfractométrique du sucre de lait. Cela découle très clairement des travaux de Wiegner.

(1) Voir sur le même sujet l'article que l'auteur a publié dans les *Annales de chimie analytique*, 1908, page 469.

(2) Extrait d'une conférence faite en 1916 à l'assemblée de la Société suisse des chimistes-analystes, à Zurich.

Puisque nous savons que la détermination du sucre de lait est si importante pour le jugement du lait de vaches malades, il est de tout intérêt que ce dosage puisse être effectué facilement et rapidement, de manière que ses résultats puissent contribuer à l'appréciation du lait. Le vétérinaire du district de Davos, A. Gabathuler (1) a publié un travail très intéressant et documenté sur l'*Importance du sucre de lait pour l'appréciation du lait au point de vue hygiénique*. Il a déterminé le sucre de lait, d'après la méthode de Wolny, sur un très grand nombre d'échantillons, et simultanément le chiffre réfractométrique selon notre méthode au moyen du réfractomètre à immersion. Cette publication nous engage à sortir de notre réserve et à recommander la détermination du sucre de lait dans le lait de vache au moyen de notre dosage réfractométrique. Car si la détermination de la réfraction du sérum permet un dosage quantitatif du sucre de lait, celle de notre chiffre de réfraction rend ce dosage des plus simples et des plus exacts.

L'ancienne méthode de Wolny présente les désavantages suivants : 1° La concentration de la solution de chlorure de calcium employée n'est pas suffisamment indiquée ; 2° La prescription d'addition de 5 gouttes est trop élastique ; 3° La cuisson en tube fermé, éventuellement ficelé, est très peu pratique ; 4° La filtration indispensable de chaque essai rend la méthode longue et ennuyeuse.

Indépendamment de la préparation peu commode du sérum, les données du tableau de Wolny sont obtenues avec son réfractomètre, dont les degrés sont beaucoup plus rapprochés les uns des autres que ceux du réfractomètre à immersion.

Nous avons calculé le tableau de Wolny en degrés du réfractomètre à immersion ; quelques petites singularités ont été arrondies. Les résultats obtenus par Gabathuler avec la méthode de Wolny concordent généralement bien avec ceux qu'on obtiendrait si l'on calculait le sucre de lait d'après les chiffres réfractométriques qu'il indique.

Les résultats des dosages de sucre de lait (dans le lait de vache) obtenus selon Allihn (*Manuel des denrées*) concordent bien avec ceux obtenus par voie réfractométrique. Il est bien entendu que ce tableau n'est valable que pour le lait de vache et non pour celui des autres mammifères.

Nous revenons à dessein sur un point spécial du travail de Gabathuler. L'auteur écrit : « Dans le dosage du sucre de lait

(1) *Zeitschr. f. Fleisch-und Milchhygiene*, 1914, page 97.

selon Wolny, il est indiqué que la lecture doit être faite de suite après la cuisson et le refroidissement. Au début, j'ai fidèlement suivi ces prescriptions et obtenu des résultats qui ne pouvaient être justes. Par la suite, j'ai attendu pour faire la lecture, et j'ai obtenu non seulement plus de sérum, mais trouvé plus de sucre de lait. J'ai établi par des essais que la concentration du sérum est terminée au bout de 24 heures ; une lecture préalable est impossible, car, d'après mes expériences, après 4 heures de refroidissement, le sérum ne donne pas encore des chiffres constants ».

*Dosage réfractométrique du sucre de lait dans le lait de vache.*

Sérum chlorocalcique selon Ackermann.

Réfractomètre à immersion de Zeiss.

Chiffre réfractométrique à 17°5	Lactose p. 100	Chiffre réfractométrique à 17°5	Lactose p. 100	Chiffre réfractométrique à 17°5	Lactose p. 100	Chiffre réfractométrique à 17°5	Lactose p. 100	Chiffre réfractométrique à 17°5	Lactose p. 100	Chiffre réfractométrique à 17°5	Lactose p. 100	Chiffre réfractométrique à 17°5	Lactose p. 100
16,0	0,19	28,2	2,55	30,5	2,99	32,8	3,44	35,1	3,88	37,4	4,33	39,7	4,78
17,0	0,39	28,3	2,57	30,6	3,01	32,9	3,46	35,2	3,90	37,5	4,35	39,8	4,80
18,0	0,58	28,4	2,59	30,7	3,03	33,0	3,48	35,3	3,92	37,6	4,37	39,9	4,82
19,0	0,77	28,5	2,61	30,8	3,05	33,1	3,50	35,4	3,94	37,7	4,39	40,0	4,83
20,0	0,96	28,6	2,63	30,9	3,07	33,2	3,52	35,5	3,96	37,8	4,41	40,1	4,85
21,0	1,16	28,7	2,65	31,0	3,09	33,3	3,54	35,6	3,98	37,9	4,43	40,2	4,87
22,0	1,35	28,8	2,67	31,1	3,11	33,4	3,56	35,7	4,00	38,0	4,44	40,3	4,89
23,0	1,54	28,9	2,69	31,2	3,13	33,5	3,58	35,8	4,02	38,1	4,46	40,4	4,91
24,0	1,73	29,0	2,70	31,3	3,15	33,6	3,60	35,9	4,04	38,2	4,48	40,5	4,93
25,0	1,93	29,1	2,72	31,4	3,17	33,7	3,62	36,0	4,06	38,3	4,50	40,6	4,95
26,0	2,12	29,2	2,74	31,5	3,19	33,8	3,64	36,1	4,08	38,4	4,52	40,7	4,97
27,0	2,32	29,3	2,76	31,6	3,21	33,9	3,66	36,2	4,10	38,5	4,54	40,8	4,99
27,1	2,34	29,4	2,78	31,7	3,23	34,0	3,67	36,3	4,12	38,6	4,56	40,9	5,01
27,2	2,36	29,5	2,80	31,8	3,25	34,1	3,69	36,4	4,14	38,7	4,58	41,0	5,02
27,3	2,38	29,6	2,82	31,9	3,27	34,2	3,71	36,5	4,16	38,8	4,60	41,1	5,04
27,4	2,40	29,7	2,84	32,0	3,28	34,3	3,73	36,6	4,18	38,9	4,62	41,2	5,06
27,5	2,42	29,8	2,86	32,1	3,30	34,4	3,75	36,7	4,20	39,0	4,64	41,3	5,08
27,6	2,44	29,9	2,88	32,2	3,32	34,5	3,77	36,8	4,22	39,1	4,66	41,4	5,10
27,7	2,46	30,0	2,89	32,3	3,34	34,6	3,79	36,9	4,24	39,2	4,68	41,5	5,12
27,8	2,48	30,1	2,91	32,4	3,36	34,7	3,81	37,0	4,25	39,3	4,70	41,6	5,14
27,9	2,50	30,2	2,93	32,5	3,38	34,8	3,83	37,1	4,27	39,4	4,72	41,7	5,16
28,0	2,51	30,3	2,95	32,6	3,40	34,9	3,85	37,2	4,29	39,5	4,74	41,8	5,18
28,1	2,53	30,4	2,97	32,7	3,42	35,0	3,86	37,3	4,31	39,6	4,76	41,9	5,20

Dans le cas qui nous occupe, il s'agit d'une solution aqueuse de sucre de lait ; une concentration de cette solution, comme le prétend l'auteur, ne peut se faire que : 1° par évaporation de l'eau, ou 2° par formation d'une nouvelle quantité de sucre de lait. Dans le mode de préparation du sérum selon Wolny, une perte d'eau est impossible, puisque la cuisson et le refroidissement se font en vase hermétiquement clos ; s'il y avait perte

d'eau, le dosage serait d'autant plus faux; en opérant correctement, une concentration par perte d'eau est impossible. Il ne reste donc que le deuxième cas : concentration par formation d'une nouvelle quantité de sucre de lait ; en tant que chimiste, nous savons que cela est possible.

D'après le tableau suivant, nous voyons, par exemple :

	Directement après le refroidissement	Après 24 heures	Augmentation du sucre de lait	Chiffres réfractométriques correspondants	
Lactose	3,87	4,66	0,79 p. 100	35,0	39,1
»	4,61	4,71	0,10 »	38,9	39,4
»	3,82	4,64	0,82 »	34,8	39,0
»	3,67	4,79	1,12 »	34,0	39,7
»	3,52	4,69	1,17 »	33,2	39,2

Ainsi 24 heures après la coagulation, il se serait formé, selon les échantillons, de 0,1 à 1,17 p. 100 de sucre de lait.

Comment l'auteur arrive-t-il à cette conclusion ?

Il observe le chiffre réfractométrique directement après le refroidissement d'une part et 24 heures après d'autre part ; il constate qu'il a augmenté dans le second cas et en tire à tort la conclusion que le dernier chiffre lui donne, selon le tableau de Wolny, la teneur exacte en sucre de lait.

D'après les travaux qui nous sont connus, et d'après nos expériences personnelles, la chose s'explique ainsi :

G. Schütz et Wein (2) rendent attentif à une propriété du sérum chlorocalcique non publiée à leur connaissance : « Le chiffre réfractométrique du sérum augmente avec la durée de conservation et l'acidification du lait ; il augmente aussi avec la durée de refroidissement du sérum fini ».

*Chiffres réfractométriques 1/2 heure et 24 heures après le refroidissement.*

après 1/2 heure.	38,89	38,42	38,48	39,51	39,81	39,70
après 24 heures.	39,20	39,10	39,21	40,12	40,35	40,45

Des expériences ultérieures ont montré que cette augmentation du chiffre réfractométrique du sérum abandonné à lui-même ne se produit que dans le cas où le sérum et le coagulum se trouvent en contact. Si le sérum est décanté immédiatement après

(2) *Zeit. f. Untersuchung der Nahr. und Gen.* 1913, p. 180.

refroidissement, puis conservé en vase hermétiquement clos, il ne se produit aucune augmentation du chiffre réfractométrique.

Nous avons répété ces expériences, et les résultats ont été les mêmes. Ces auteurs admettent, d'après Pfyl et Turnau, « qu'il s'agit d'une redissolution lente des sels de calcium précipités ». Nous ne sommes pas complètement de cet avis. Si l'on fait bouillir avec de l'acide nitrique le sérum séparé du coagulum immédiatement après refroidissement, on obtient un léger louche, tandis que le sérum traité de la même manière, après être resté longtemps en contact avec le coagulum, donne un précipité blanc floconneux et abondant ; il s'agit donc surtout d'albumine rentrée en solution.

De ce qui précède nous arrivons à la solution suivante :

Dans les prescriptions concernant la méthode réfractométrique, il a toujours été entendu que le sérum doit être décanté et observé immédiatement après le refroidissement ; nous constatons qu'il n'est pas superflu de le spécifier très spécialement.

Nous avons parlé, comme introduction, de l'importance du sucre de lait pour l'appréciation du lait ; nous devons déclarer que ce chiffre a une valeur réelle et n'est pas destiné seulement à faire figure sur un bulletin d'analyse.

La détermination du chiffre réfractométrique nous dote d'une méthode de dosage du sucre de lait rapide et suffisamment exacte, et cela nous permet d'insister davantage sur l'importance de la détermination du résidu sec dégraissé et d'en tirer des conclusions intéressantes.

Ripper a établi le principe que le chiffre réfractométrique du sérum du lait permet de déceler les vaches malades. Il lui a été objecté que ses conclusions n'avaient pas une portée générale ; au fond il avait raison, mais il n'aurait pas dû généraliser sa thèse.

Le rapport entre le résidu sec dégraissé et le sucre de lait est d'un grand secours pour le jugement du lait ; nous calculerons provisoirement seulement le chiffre résidu sec dégraissé diminué du sucre de lait, que nous nommons : *résidu sec maigre délactosé*.

On ne peut faire une étude approfondie sans un grand nombre de résultats ; ces lignes ne sont qu'un aperçu de la question.

*Lait de composition normale (Récipients de 40 litres).*

Résidu sec maigre p 100	9,15	9,44	9,25	9,26	9,22	9,24	9,20	9,13	9,19	9,23	9,10	9,09
Lactose . . . . .	4,80	4,78	4,78	4,78	4,76	4,76	4,75	4,74	4,74	4,74	4,80	4,66
Résidu sec maigre délac- tosé	4,35	4,36	4,47	4,48	4,46	4,48	4,44	4,39	4,42	4,49	4,30	4,43
Chiffre réfractométrique du sérum. . . . .	39,8	39,7	39,7	39,7	39,6	39,6	39,6	39,5	39,5	39,5	39,8	39,1

La teneur en sucre est plus élevée que celle du résidu sec maigre délactosé ; dans tous les cas, ce chiffre est au moins égal à 4.

*Lait de vaches atteintes d'affection de la mamelle (mammite).*

Résidu sec maigre p. 100 . . . . .	7,58	7,58	9,07	8,87	9,66	8,30	8,87	8,44	8,44
Lactose . . . . .	3,38	3,50	4,00	4,00	4,25	4,29	4,54	4,14	4,35
Résidu sec maigre délactosé . . . . .	4,20	4,08	5,07	4,87	5,41	4,01	4,33	4,00	4,09
Chiffre réfractométrique du sérum . . . . .	32,5	33,4	35,7	35,7	37,0	37,2	38,5	36,4	37,5

Dans 4 cas, la teneur en lactose est supérieure ; dans 5 cas, elle est inférieure à celle en résidu sec maigre délactosé ; dans tous les cas, ce dernier est au moins égal à 4.

*Lait d'une vache atteinte d'une affection de la mamelle (mammite).*

Traite pis par pis.

Résidu sec maigre p. 100 . . . . .	8,87	8,83	8,61	8,88
Lactose . . . . .	4,25	4,25	4,22	4,44
Résidu sec maigre délactosé . . . . .	4,62	4,58	4,39	4,44
Chiffre réfractométrique du sérum . . . . .	37,0	37,0	36,8	38,0

Dans 3 cas, la teneur en lactose est inférieure ; dans un cas, elle est égale à celle en résidu sec maigre délactosé ; ce dernier est en tous cas supérieur à 4.

*Lait normal additionné d'eau.*

Eau ajoutée p. 100 . . . . .	0	10	20	30	40
Résidu sec maigre. . . . .	9,19	8,35	7,66	7,07	6,56
Lactose . . . . .	4,64	4,20	3,83	3,54	3,28
Résidu sec maigre délactosé . . . . .	4,55	4,15	3,83	3,53	3,28
Chiffre réfractométrique du sérum . . . . .	39,0	36,7	34,8	33,3	32,0

*Conclusions.* — I. Dans le lait mélangé normal, la teneur en sucre de lait est supérieure à celle en résidu sec maigre délactosé ; en général, la teneur en résidu sec maigre délactosé est supérieure à 4.

II. Lorsqu'il s'agit de lait de vaches atteintes d'affections de la mamelle (mammite), dans la majorité des cas, la proportion de sucre de lait diminue, tandis que la proportion de substances albuminoïdes resté normale ; la teneur en résidu sec maigre délactosé ne tombe pas au-dessous de 4.

Il va de soi que, dans le cas d'une addition d'eau, tous les composants diminuent proportionnellement.

III. Pour tous les cas où le chiffre réfractométrique du sérum est anormal, il faut calculer le chiffre : *résidu sec maigre délac-*

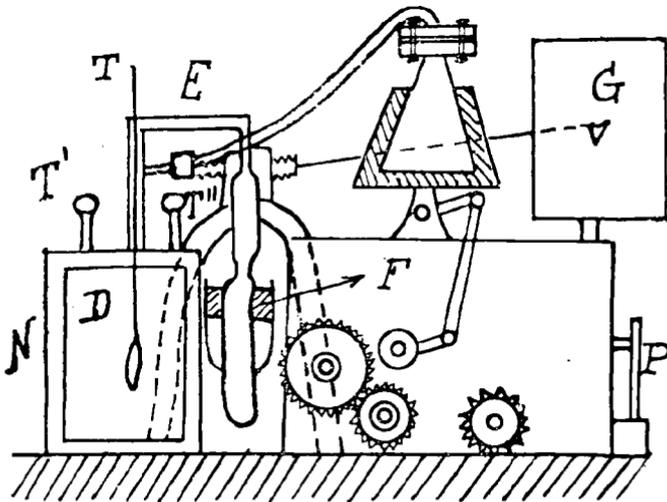
*tosé: Si l'on constate que seule la teneur en sucre de lait est anormale, alors que celle en résidu sec maigre dé lactosé est normale, on peut en conclure qu'il ne s'agit pas d'un lait mouillé, mais d'un lait provenant de vaches atteintes d'affections de la mamelle.*

Pour ne pas tomber dans la même erreur que Ripper, nous déclarons que nos conclusions ne sont pas absolument définitives ; nous procédons encore à de nombreuses constatations. Nous prions nos collègues de faire de même, et nous les remercions d'avance pour les communications qu'ils voudront bien nous faire.

### **Dosage automatique de l'acide carbonique dans les terres arables. Enregistrement du phénomène. Classement rationnel des terres qui en découle.**

par M. G. HUTIN.

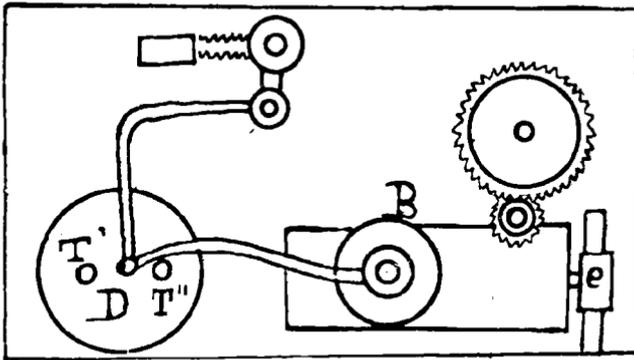
On a décrit bien des calcimètres, dont certains sont basés sur la pression de l'acide carbonique dégagé et l'observation d'une colonne d'eau qui multiplie l'intensité du phénomène (Voir les divers Traités de chimie agricole, et en particulier celui de Grandeau et Dehérain) ; mais l'enregistrement graphique du phénomène, portant en abscisses les temps d'attaque et en ordonnées les pressions de  $\text{CO}_2$  à diverses phases du phénomène, est moins connu. M. Roussel (1), ex-directeur du service agronomique de la



(1) Ce chimiste a, malheureusement pour la science agronomique, trouvé une mort glorieuse en entraînant sa compagnie au feu.

*Sociedad general de industria y comercia* (2), Société franco-espagnole qui applique les données les plus récentes de la science à l'agriculture, et qui ne recule pas devant les frais qu'entraînent les recherches nécessaires, a fait construire, sur les données de M. Houdaille, un appareil enregistreur dont nous allons donner la description et dont elle a rendu la manœuvre facile.

Cet appareil se compose d'une petite plate-forme A, mise en mouvement, de droite à gauche et de gauche à droite, par un mouvement d'horlogerie ; sur cette plateforme, est fixée une fiole conique d'attaque B, parfaitement obturée, et communiquant, par un tuyau de caoutchouc fixé avec soin, avec un récipient cylindrique en cuivre D, parfaitement étanche, entouré d'une cuve cylindrique N, remplie d'eau pour obtenir la température de 15° « optima » d'observation ; dans ce récipient D, se produit l'expansion de l'acide carbonique dégagé. Cet espace D communique avec un tube manométrique E, qui agit sur du mercure ; un flotteur F communique ses variations de niveau, en les amplifiant considérablement, à l'aiguille à plume de tous les appareils de ce genre.



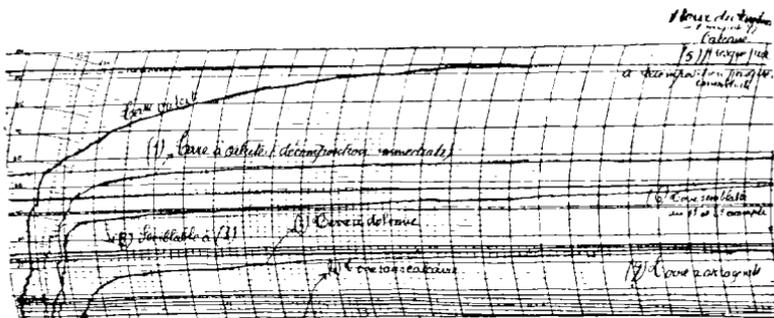
Le tambour G est mis en mouvement par le système d'horlogerie pendulaire P, et cela synchroniquement avec les mouvements alternatifs de balottement de la fiole. T, T', T'' sont des thermomètres.

On introduit 0 gr. 5 de l'échantillon de terre à examiner dans la fiole B, ainsi que l'acide nécessaire renfermé dans un petit

(2) Cette société, avec une patience inlassable, a fait analyser gratuitement dans ses laboratoires de recherches, durant de longues années, les terres les plus diverses d'Espagne, contribuant ainsi à la vulgarisation des données agronomiques jusque dans les plus petits villages d'Espagne.

tube ; on ferme hermétiquement ; on met le système d'horlogerie en mouvement. L'acide attaque les carbonates.

La pression de  $\text{CO}_2$  se produit plus ou moins rapidement, suivant la nature des carbonates, et cela pendant que le cylindre enregistreur tourne à la vitesse de 1 tour 1/2 par minute environ. Cette vitesse peut être réglée à volonté.



Les terres qui contiennent la chaux à l'état d'arragonite (forme peu attaquable du carbonate de chaux) exigent, avant de fournir leur ordonnée *ne varietur* d'attaque totale, plusieurs tours du cylindre enregistreur.

Si, au contraire, le calcaire se trouve à l'état de calcite, la dite ordonnée s'inscrit presque immédiatement. Les terres dolomiti-ques, qui contiennent la majeure partie de leur  $\text{CO}_2$  à l'état de  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , sont les plus lentes à s'attaquer.

L'aspect de la courbe donne donc une indication très intéressante sur la nature de la substance calcaire renfermée dans la terre à analyser.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Dosage des ferricyanures par manganimétrie.**  
— M. C. DE COQUET (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1917, n° 3). — Le titrage manganimétrique des ferricyanures solubles nécessite leur transformation en ferrocyanures : on réalise cette transformation par l'action réductrice de l'hydrogène naissant obtenu par l'emploi des amalgames de sodium ou d'aluminium ; le premier de ces amalgames étant coûteux, et le deuxième ne conduisant pas facilement au but cherché, l'auteur a eu recours à l'aluminium en nature et non amalgamé ; il recommande d'opérer de la façon suivante : on prend dans

un tube de 5 à 50 cc. de solution de ferricyanure de potassium dont le titre est voisin de 5 gr. par litre ; on plonge le tube dans un bain-marie bouillant pendant quelques instants ; on retire le tube ; on y introduit quelques fragments d'aluminium (0 gr. 50 suffisent pour réduire 0 gr. 50 de ferricyanure) et 20 à 25 gouttes de lessive des savonniers ; au bout de 20 minutes, la réduction est complète, ce qu'on reconnaît à la décoloration du liquide ; on verse le contenu du tube et les eaux de lavage dans un vase façon Bohême ; on ajoute assez d'eau pour que le liquide alcalin n'attaque pas le filtre ; on filtre ; on lave le filtre ; on dilue le filtratum de façon à l'amener au volume de 200 cc. ; on ajoute 5 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  pur ; il se forme un précipité d'hydraté d'alumine, qui disparaît par agitation lorsque l'alcalinité du milieu a complètement disparu ; on verse alors goutte à goutte une solution de permanganate de potassium N/10 jusqu'à coloration rouge. Le nombre de cc. employés, multiplié par 0,033, donne la quantité de ferricyanure contenu dans la prise d'essai.

Des expériences faites par M. de Coquet, il résulte que, pour les solutions contenant moins de 0 gr. 50 de ferricyanure dans la prise d'essai, il faut retrancher du nombre de c. cubes lu sur la burette un facteur de correction de 0 cc. 2.

Cette méthode permet de doser le ferricyanure du potassium dans les milieux complexes, dans les poudres employées en photographie, par exemple, qui peuvent contenir du nitrate d'urane, du citrate de fer ammoniacal, du chlorure de cuivre.

Voici comment il convient alors d'opérer : on prend 1 gr. de poudre, qu'on dissout dans 30 ou 40 cc. d'eau ; on alcalinise la solution jusqu'à cessation de précipité ; on complète 50 cc. ; on filtre ; on prend 25 cc. de filtratum, qu'on introduit dans un tube à essais ; on ajoute l'aluminium et la soude comme il a été dit plus haut ; lorsque la réduction est effectuée, on filtre ; on acidifie, et l'on titre avec la solution de permanganate N/10 ; le nombre de cc. de permanganate employés, diminué de 0 cc. 2, puis multiplié par 0,033, donne la teneur des 25 cc. de solution en ferricyanure ; en multipliant par 2, on a la quantité de ce sel contenue dans 1 gr. de la poudre essayée.

---

**Dosage volumétrique rapide de l'albumine urinaire.** — M. J. MUELLER (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de janvier-février 1917). — Le procédé que propose l'auteur consiste à mettre à profit la propriété que possède l'albumine de se combiner avec le ferrocyanure de potassium, et à se servir de ce sel pour la titrer en employant comme indicateur à la touche l'alun de fer et d'ammoniaque ou le sulfate de cuivre.

Le réactif ferrocyanhydrique est préparé avec 1 gr. 26 de ferrocyanure de potassium pur et sec pour 1 litre d'eau distillée.

L'indicateur se compose de 10 gr. d'alun de fer et d'ammoniaque, 10 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  et 80 cc. d'eau.

Lorsqu'on emploie le sulfate de cuivre, on se sert d'une solution au dixième.

Avant de procéder au dosage, on évalue approximativement, à l'aide de la chaleur et de l'acide trichloracétique, la quantité d'albumine que contient l'urine. Si l'urine contient de 0 gr. 50 à 2 gr. d'albumine par litre, on la dilue à 10 p. 100 ; si elle contient davantage, on la dilue à 10 p. 1000.

On prend, dans un vase à précipité, 10 cc. d'urine, filtrée et limpide, qu'on additionne de 80 cc. d'eau et de 10 cc. de solution d'acide acétique à 50 gr. par litre ; on ajoute ensuite le réactif ferrocyanhydrique à l'aide d'une burette graduée ; on opère la touche sur une plaque de porcelaine blanche avec une goutte d'urine et une goutte de solution d'alun de fer : on arrête l'affusion du réactif lorsqu'il se forme *immédiatement*, au contact des deux gouttes, une coloration bleu-ciel.

La saturation de l'eau distillée acidifiée exigeant 3 cc. 5 de réactif ferrocyanhydrique, la lecture n'est à faire qu'à partir de ce chiffre.

Lorsque l'urine est insuffisamment diluée, la trop grande proportion d'albumine qu'elle renferme forme, avec le ferrocyanure de potassium des premiers 3 cc. 5 de réactif ferrocyanhydrique, un précipité floconneux finement divisé, qui réagit immédiatement à la touche. Dans ce cas, on dilue l'urine, et l'on recommence l'opération. On peut aussi, sans diluer, faire les touches avec la solution de sulfate de cuivre au dixième (3 ou 4 gouttes d'urine pour 1 de solution cuivrique). On ajoute le réactif jusqu'à ce qu'on obtienne une teinte lie de vin persistante.

Dans les cas douteux, on contrôle les touches à l'alun de fer par celle au sulfate de cuivre.

Le réactif ferrocyanhydrique est composé de telle sorte que  $\frac{1}{10}$  de cc. correspond, pour une urine non diluée, à 1 centigr. d'albumine par litre. Il n'y a donc qu'à lire le nombre de cc. de réactif employés, à en déduire 3 cc. 5 et à diviser le chiffre restant par 10 pour obtenir la quantité d'albumine en grammes par litre.

Lorsque l'urine est diluée, on multiplie le nombre de cc. de réactif en conséquence.

Cette méthode donne des résultats qui concordent avec ceux obtenus par pesée ; elle est rapide et peut être effectuée sans instruments spéciaux, ce qui permet de l'appliquer au lit du malade.

De plus, elle présente l'avantage d'exprimer numériquement les minimas quantités d'albumine qu'on désigne habituellement par les expressions : *traces, traces légères, traces indosables*.

Elle se distingue encore par sa grande sensibilité, à tel point que, en cas d'incertitude sur la présence de l'albumine, elle donne une indication très nette. Si l'urine donne, avec 3 cc. 5 de réactif ferrocyanhydrique, la réaction à la touche avec l'alun de

fer, elle ne contient pas d'albumine ; par contre, si elle en contient la moindre trace, il n'y aura pas de coloration avec 3 cc. 5 de réactif, et il faudra un ou plusieurs dixièmes de cc. pour obtenir une coloration. On est ainsi positivement fixé, non seulement sur la présence de l'albumine, mais encore sur la quantité qu'elle renferme, si faible qu'elle soit.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage de l'ammoniaque par l'acide borique.** — M. L. ADLER (*Zeitsch. ges. Brauw.*, 1916, p. 161, d'après *The Analyst*, 1917, p. 51). -- Dans le dosage volumétrique de l'ammoniaque par la méthode de Kjeldahl, il est d'usage d'employer  $\text{SO}^4\text{H}^2$  titré comme liquide absorbant. Winkler, en 1913, recommanda l'emploi de l'acide borique, qui est pratiquement neutre au méthylorange, et l'auteur de cette note recommande la modification suivante à la méthode de Winkler : le gaz ammoniac est absorbé dans 50 cc. de solution d'acide borique pur cristallisé à 4 p. 100 placée dans une fiole de 300 cc. Le tube à dégagement doit plonger dans le liquide absorbant pendant les premières 15 minutes, puis il doit être relevé de façon que le liquide qui distille opère le rinçage de l'extrémité de ce tube.

Le réfrigérant alimenté par de l'eau est disposé de telle sorte que le distillat qui s'écoule dans la fiole à absorption soit à la température du laboratoire ; 20 minutes d'une ébullition énergique suffisent amplement pour distiller la totalité de l'ammoniaque. Afin d'assurer le maximum d'exactitude dans le titrage du distillat, il est recommandé d'employer comme contrôle une couleur type qu'on prépare en ajoutant à 250 cc. d'eau distillée, 0 cc. 15 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  N/10 et quelques gouttes d'une solution de méthylorange à 0,05 p. 100. L'ammoniaquese calculé d'après la proportion d'acide employé, sans qu'il soit nécessaire de tenir compte de la présence de l'acide borique.

Le maximum d'ammoniaque qui peut être absorbé sans perte par la quantité de solution d'acide borique mentionnée ci-dessus (50 cc. à 4 p. 100) n'a pas été déterminé, mais on peut compter que cette solution peut absorber largement 70 milligr. Les résultats sont aussi exacts que lorsque  $\text{SO}^4\text{H}^2$  est employé comme liquide absorbant.

H. C.

---

**Dosage de l'arsenic dans les composés arsenicaux organiques.** — A. J. EWINS (*Jour. chem. Society*, 1916, p. 1355, d'après *The Analyst*, 1917, p. 50). — 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de substance est mélangé avec environ 0 gr. 25 d'amidon, 10 gr. de sulfate de potasse et 20 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dans une fiole de Kjel-

dahl ; on fait digérer pendant quelque temps ; on porte à l'ébullition jusqu'à décoloration. Le mélange refroidi est neutralisé par la soude caustique, puis on rend faiblement acide à l'aide de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ; on alcalinise de nouveau avec le bicarbonate de soude, dont on ajoute un excès (5 à 10 cc. d'une solution saturée). La solution contenant l'arsenic à l'état d'arsénite alcalin est titrée à l'aide de la solution d'iode N/20, en employant l'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à ce que la coloration bleue persiste. Cette méthode a été appliquée à un grand nombre de composés arsenicaux organiques et n'a jamais été en défaut, tandis que celle de Lehmann (1), excellente pour le salvarsan et le néo-salvarsan, ne donne pas de bons résultats avec l'acide benzarsénique et avec les acides diméthyl ou diéthylbenzarséniques.

H. C.

**Séparation qualitative du tellure d'avec l'arsenic.** — MM. P. E. BROWNING, G. S. SIMPSON et L. E. PORTER (*Chemical News*, 1916, p. 254, d'après *The Analyst*, 1917, p. 53).

— Le tellure est précipité sous sa forme habituelle par l'action du sulfate de soude et de HCl dilué, en présence de l'iodure de potassium ; on filtre ; le filtrat est porté à l'ébullition pour éliminer l'excès d'acide sulfureux, et traité par l'eau oxygénée ; on fait bouillir à nouveau pour éliminer la plus grande partie de l'iode ; on alcalinise à l'aide de la soude caustique, et l'on traite par un grand excès d'eau oxygénée pour oxyder l'arsenic à l'état d'arséniate. La solution est acidifiée, puis rendue alcaline avec l'ammoniaque et enfin traitée par la mixture magnésienne pour précipiter l'arsenic.

H. C.

**Dosage volumétrique de l'étain.** — M. R. L. HALLETT (*Jour. Soc. of chem. Industry*, 1916, p. 1087, d'après *The Analyst*, 1917, p. 28). — Cette méthode est une modification de celle de Pearce et Low ; elle est exacte à 0,1 p. 100 près et ne demande qu'une heure et demie environ. Elle est basée sur l'oxydation du chlorure stanneux à l'état de chlorure stannique par l'action de l'iode en présence d'HCl à froid.  $\text{SO}^2\text{H}^2$  en petite quantité n'influence pas la réaction, mais  $\text{AzO}^3\text{H}$  ou les nitrates doivent être éliminés. Lorsque l'étain est dissous dans HCl, il est essentiel qu'il soit complètement à l'état de chlorure stanneux, si l'on veut avoir des résultats exacts ; pour cela, on fait passer pendant la dissolution et le titrage un courant de  $\text{CO}^2$ , et la solution finale doit être additionnée de 25 à 40 p. 100 d'HCl concentré. On opère de la façon suivante : on dissout 0 gr. 5 à 2 gr. d'étain à analyser dans 50 cc. d'HCl ; la solution est diluée à 200 cc. avec de l'eau ; on fait bouillir doucement pendant 30 minutes cette solution, dans laquelle on suspend une toile de nickel enroulée, mesurant

(1) *Apoth. Zeitung*, 1912..27. 545.

6 centim. sur 6, le récipient étant recouvert d'un verre de montre. La réduction est indiquée par le changement de couleur du liquide, qui passe du jaune au vert pâle; on laisse refroidir le liquide après y avoir introduit deux petits morceaux de marbre, qui produisent un dégagement de  $\text{CO}_2$ . La toile de nickel est enlevée et lavée avec  $\text{HCl}$  au  $\frac{1}{3}$ , puis on titre avec la liqueur d'iode en employant l'amidon comme indicateur. La solution titrée d'iode renferme par litre 10 gr. 7 d'iode pur et 20 gr. de  $\text{KI}$ . 1 cc. de cette liqueur = 1 p. 100 d'étain.

Le nickel, le cobalt, le manganèse, le molybdène, l'urane, le chrome, l'aluminium, le zinc, le plomb, le calcium, les sulfates, les phosphates, les bromures, les iodures et les fluorures n'ont pas d'influence sur le résultat, à condition qu'ils ne soient pas en quantité suffisante pour masquer la coloration donnée par l'indicateur.

L'acide arsénieux, l'acide antimonieux n'ont pas non plus d'influence en raison de la grande proportion d' $\text{HCl}$  concentré utilisée pour ce dosage. La précipitation de l'antimoine à l'état métallique par la toile de nickel pourrait être évitée en employant 25 cc. d' $\text{HCl}$  très concentré en plus de la dose indiquée. Quelques traces de cuivre ne modifient pas les résultats, mais s'il en existait plus de 0 gr. 05, il devrait être éliminé par un traitement préalable par  $\text{AzO}^3\text{H}$ . Le bismuth est précipité sous forme métallique dans l'opération ci-dessus, mais ce précipité n'affecte en rien le titrage. Le tungstène est également précipité, mais sous forme d'oxyde bleu; si celui-ci est en petite quantité, son effet est négligeable; dans le cas contraire, la solution doit être filtrée, mais il faut procéder avant le titrage à une nouvelle réduction par le nickel. Le titane est éliminé en convertissant l'étain en oxyde par évaporation avec  $\text{AzO}^3\text{H}$ , fondant le résidu pendant 5 minutes avec du bisulfate de potassium, dissolvant le produit fondu dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué et filtrant la solution. Le tungstène peut être séparé de l'étain par un traitement au carbonate d'ammoniaque, dans la solution duquel l'étain est insoluble. Le chlorure ferreux n'est pas oxydé pendant le titrage, à moins qu'une forte proportion d'iode ne soit ajoutée et qu'il ne soit laissé en cet état pendant quelque temps.

H. C.

---

**Dosage de petites quantités de sulfates.** — M. H. J. HAMBURGER (*Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam*, 1916, p. 115, d'après *The Analyst*, 1917, p. 57). — La méthode microvolumétrique appliquée au dosage de petites quantités de potassium a été reconnue très satisfaisante en dosant le sulfate par précipitation à l'état de sulfate de baryum. Le précipité formé est amené par centrifugation dans un tube capillaire calibré où il occupe un volume qu'il suffit de lire. Ce tube est gradué par des expériences préliminaires avec des solutions contenant des quan-

tités connues de sulfates. Les expériences ont montré que le volume d'une proportion donnée de sulfate de baryum précipité dépend de la forme et de la grandeur des cristaux ; c'est pourquoi il a été reconnu nécessaire de faire la précipitation dans certaines conditions bien définies. En particulier, il est essentiel que ce précipité de sulfate de baryum consiste en très petits cristaux, et ce résultat peut être atteint par l'addition d'acétone. Le procédé adopté consiste à ajouter 2 cc. 5 d'HCl (1 : 1) à 5 cc. de solution de sulfate ; à cette solution on ajoute 5 cc. d'une solution de chlorure de baryum à 2,4 p. 100 de  $BaCl^2 + 2H^2O$ , contenant de de trois à cinq gouttes d'acétone. Lorsque le dosage est conduit de cette manière, les résultats obtenus ne sont pas affectés par la présence du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, des chlorures ou des phosphates contenus dans la solution originale.

H. C.

**Modification de la méthode de Pratt pour le dosage de l'acide citrique.** — M. J. J. WILLAMAN (*Jour. Amer. chem. Society*, 1916, p. 2193, d'après *The Analyst*, 1917, p. 20).

— Les principes pectiques en solution aqueuse sont précipités par l'addition de deux fois leur volume d'alcool à 50°. On filtre et on lave le précipité avec de l'alcool à 65°. Le filtrat est dilué de manière à amener le titre alcoolique à 30°, et additionné de 5 cc. d'une solution d'acétate de baryte à 10 p. 100 dans l'alcool à 30° ; on filtre sur un creuset de Gooch le citrate de baryte précipité ; on le lave une fois avec de l'alcool à 30° ; on le sèche, puis on le dissout dans 60 cc. d'acide phosphorique à 6 p. 100 chaud, étendus de 40 cc. d'eau chaude ; la solution est transvasée dans un ballon de distillation muni d'un réfrigérant et d'un entonnoir à robinet dans lequel on introduit une solution de permanganate de potassium à 0 gr. 05 p. 100. Le récipient qui doit recevoir le distillat contient 40 cc. de réactif Denigès, obtenu en dissolvant 50 gr. d'oxyde rouge de mercure dans 200 cc. de  $SO^2H^2$  additionnés de 500 cc. d'eau ; après dissolution, on complète 1000 cc., et l'on filtre. La solution d'acide citrique est chauffée à l'ébullition, et la solution de permanganate y est introduite à la vitesse de 5 cc. par minute environ au début, en augmentant cette proportion graduellement. Lorsque la liqueur contenue dans le ballon prend une teinte rose persistant pendant deux minutes, la réaction est terminée. Le volume du distillat obtenu doit être de 30 cc., et, s'il y a davantage, on ajoute 15 cc. de réactif de Denigès pour chaque 100 cc. dépassant 300 cc. Le distillat est porté à l'ébullition pendant 45 minutes dans un récipient muni d'un réfrigérant ascendant ; on filtre le précipité, et on le lave deux fois à l'eau chaude. Le précipité adhérent au ballon est dissous dans une petite quantité d'HCl chaud à 5 p. 100, qui est ensuite employé pour dissoudre le précipité contenu dans le filtre. Le ballon et le

filtre sont lavés à l'eau chaude ; la solution est presque neutralisée avec de la lessive de soude à 10 p. 100, amenée au volume de 100 cc. et transvasée dans une burette ; on laisse écouler cette solution dans une quantité mesurée de solution de KI, contenant 28 gr. 020 de KI par litre. 1 cc. de cette solution équivaut à 2 milligr. d'acide citrique.

H. C.

**Dosage volumétrique rapide de l'indigo.** — MM. S. JONES et W. SPAAN'S (*Journ. Ind. Eng. chem.*, 1916, p. 1001, d'après *Journ. of. Soc. of chemical Industry*, 1916, p. 1213). — La méthode consiste à titrer l'acide indigo-disulfonique par une solution de formaldéhyde-sulfoxylate de sodium, dans une atmosphère d'hydrogène, la réduction de l'indigo étant accélérée par addition de bisulfite de sodium, qui libère le sulfoxylate de sodium du dérivé formaldéhydique. 1 gr. de poudre d'indigo (ou 2 gr. de pâte à 50 p. 100 ou 5 gr. de pâte à 20 p. 100) est sulfoné avec 15 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ( $D = 1.84$ ) pendant 2 à 4 heures à 55-60° ; après refroidissement, le produit sulfoné est dilué dans un litre d'eau, puis filtré ; on prélève 50 cc. de filtratum, qu'on additionne de 50 cc. d'une solution à 35 p. 100 de bisulfite de sodium, et l'on introduit dans un vase conique de 300 cc. fermé par un bouchon portant un thermomètre, la tige d'une burette et 2 tubes de dégagement pour entrée et sortie d'hydrogène. La solution est chauffée à 75° ; on fait passer un fort courant d'hydrogène, et l'on titre l'acide indigosulfonique avec une solution contenant 1 gr. de formaldéhyde-sulfoxylate de sodium (Rongalite C) dans un litre d'eau.

La quantité nécessaire approximative de sulfoxylate est déterminée par un essai préliminaire.

La solution de sulfoxylate est titrée en opérant de même avec 1 gr. d'indigo chimiquement pur.

P. T.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Cours préparatoires pour l'admission aux Instituts de chimie.** — L'École technique *Scientia*, 23, rue François Gérard, Paris, 16<sup>e</sup>, prépare les élèves pour l'admission aux divers Instituts de chimie dont les études comportent, après l'examen de sortie, un diplôme d'ingénieur-chimiste.

Le programme du cours comporte toutes les matières demandées à l'examen d'entrée.

Se reporter aux indications données par les divers Instituts.

La durée des cours, qui commencent en octobre, est de une année, à la condition que l'instruction générale soit suffisante au moment de l'entrée à l'École.

*Les programmes normaux de l'École technique Scientia (voir le prospectus spécial) comportent l'enseignement préparatoire.*

**Le prix des cours, externat, est de 1.650 francs, payables par trimestre et d'avance.**

Pour tous renseignements et pour le demi-pensionnat ou l'internat, s'adresser à l'Ecole technique Scientia, les lundis, mercredis et vendredis de 2 à 7 heures.

**Cours d'aide-chimiste analyste.**—L'Ecole technique *Scientia* prépare aussi des aides-chimistes analystes, hommes ou femmes, ayant des connaissances suffisantes en chimie et en physique pour rendre de bons services dans l'industrie. Un certificat d'aide-chimiste d'analyse est délivré aux élèves ayant satisfait aux examens de sortie.

La durée des cours est d'une année, cours de demi-temps, permettant aux élèves de trouver dans l'industrie une occupation rétribuée. Une bonne instruction primaire est suffisante pour permettre de suivre les cours.

Le programme ci-dessous est établi de façon que les élèves travaillant dans les laboratoires de chimie et de physique environ 66 p.100 du temps passé à l'Ecole, dont les deux tiers environ sont consacrés à la chimie, de telle sorte que, en sortant de l'Ecole, les élèves sont aptes à rendre les services qu'on est en droit d'attendre d'eux.

*Programme de physique.* — Propriétés générales des corps. — Balances. Principes d'Archimède. Principe de Pascal. Densités. Alcomètres. Baromètres. Manomètres. Machines à vide et à compression. Appareils de mesure. Chaleur. Thermomètre. Calorimètre. Etuves. Stérilisateurs. Fusion. Evaporation. Ebullition. Combustion. Inflammabilité. Dissolution. Cryoscopie. Cristallisation. Osmose. Diffusion. Gaz liquéfiés. Notions d'électricité. Unités. Mesures. Galvanoplastie. Electro-chimie. Spectroscope. Réfraction. Polarimètre.

*Programme de chimie.* — *Cours.* — Métalloïdes et leurs principaux composés dans leurs caractères essentiels. — Métaux (mêmes remarques que pour les métalloïdes). — Notions élémentaires de chimie organique. — Compléments de chimie organique. — Technologie chimique. — OEnologie.

*Travaux pratiques.* — Principes de montage et montage de divers appareils. — Analyse minérale qualitative. — Caractères des bases et des acides. — Analyse d'un mélange de deux sels. — Analyse minérale quantitative. — Quelques préparations de chimie minérale. — Analyse minérale qualitative d'un mélange de plusieurs sels. — Acidimétrie. — Alcalimétrie. — Chlorométrie. — Manganimétrie.

Analyse organique élémentaire qualitative et quantitative. — Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. — Analyse d'un engrais. — Essai et analyse d'un combustible, d'un savon, d'un vin, d'une huile. — Analyse d'un minerai, d'un alliage (fer, bronze, fonte, acier), d'un ciment. — Analyse d'un sucre. — Analyse d'une eau. — Quelques préparations de chimie organique (principales fonctions). — Travail du verre.

Les élèves devront déposer une somme de 100 francs environ, représentant, suivant inventaire, la valeur de la verrerie mise entre leurs mains. Cette verrerie, dont ils ont la garde (des armoires sont mises à leur disposition), sera reprise au prix d'inventaire à la fin du cours.

**Le prix des cours, qui commencent en septembre, est, pour l'externat, de 800 francs, payables 300 francs à l'inscription, 250 francs le 1<sup>er</sup> décembre et 250 francs le 1<sup>er</sup> mars.**

Pour tous renseignements s'adresser à l'Ecole technique Scientia, les lundis, mercredis, vendredis, de 2 à 7 heures.

---

*Le Gérant : C. CRINON.*

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Sur un dilatomètre à tube à lecture directe, applicable à la mesure de la dilatation absolue des liquides,

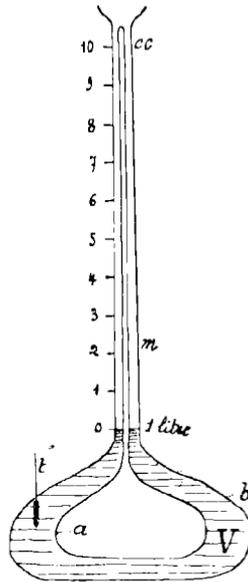
Par M. Jean ESCARD, lauréat de l'Institut.

Le dispositif de ce dilatomètre repose sur le principe suivant, facile à démontrer : si l'on considère deux récipients *a* et *b*, dont l'un *a*, placé intérieurement, a un coefficient de dilatation double de *b*, le volume *V*, occupé par l'espace annulaire compris entre *a* et *b* est constant, quelle que soit la température.

L'appareil comprend un vase *a* en cuivre ( $\beta = 0,0000175$ ) et un récipient en verre ( $\beta' = 0,00000875$ ), ces deux récipients se prolongeant simultanément par un tube *m* soigneusement gradué. Ce tube sert à l'introduction du liquide dont on veut mesurer la dilatation ; *a* possède une capacité de 1 litre, *b* de 2 litres ; le volume *V* est donc de 1 litre.

Comme dans les dilatomètres ordinaires à tube, la graduation du tube *m* est établie de façon que le volume de chaque division soit dans un rapport connu avec le volume *V*. Le thermomètre *t* sert à donner la température à chaque mesure. Il suffit donc d'effectuer simultanément les lectures sur *t* et sur la graduation du tube *m*. La hauteur à laquelle s'arrête le liquide dans ce dernier donne la valeur de la dilatation absolue de ce liquide, sans nécessiter deux opérations (dilatation apparente du liquide et dilatation du verre) comme avec les méthodes courantes.

Bien entendu, la mesure exacte des dilatations cubiques du cuivre et du récipient en verre doit être faite une fois pour toutes avant la première opération. Il est du reste à remarquer que cet appareil, qui résout à la fois le problème de la *capacité invariable* avec la température et de la mesure directe de la dilatation absolue d'un liquide, est identique, en principe, à celui du pendule compensateur (*longueur invariable*) : il suffit de considérer et de remplacer les dilatations linéaires par les dilatations cubiques.



## **Note relative au dosage du sucre dans l'urine,**

Par M. D. SIDERSKY.

Lorsqu'on effectue le dosage volumétrique du sucre diabétique au moyen de la liqueur cuivrique, il est parfois difficile de saisir le point final de la réaction, qui consiste dans la décoloration du liquide, le précipité ne se séparant que très lentement à cause de la nature colloïdale de l'urine dont le protoxyde de cuivre est imprégné. On y remédie généralement en diluant l'urine avec de l'eau, ce qui atténue quelque peu l'inconvénient signalé.

Ayant un jour remplacé l'eau distillée par l'eau ordinaire pour diluer une urine dans laquelle il avait à doser le sucre, M. Lenk a remarqué que le précipité cuivrique se réunissait plus rapidement au fond du verre, facilitant ainsi l'observation de la décoloration du liquide devenu limpide. L'eau que ce chimiste avait employée renfermant des sels de magnésie, il a essayé d'opérer avec de l'eau distillée additionnée d'un peu de sulfate de magnésie, et il a pu observer un phénomène identique.

Cette intéressante constatation peut être mise à profit d'une façon plus pratique si l'on ajoute le sel magnésien directement dans la liqueur cuivrique, soit, par exemple, en préparant les deux solutions suivantes :

I. 34 gr. 64 de  $\text{CuSO}_4$  + 5 gr. de  $\text{MgSO}_4$  et 500 cc. d'eau ;

II. 173 gr. de sel de Seignette + 60 gr. de  $\text{NaHO}$ , et 500 cc. d'eau.

Pour faire un essai, on prend 1 cc., 2 cc. 5 ou 5 cc. de chacune des deux solutions, qu'on introduit dans une fiole conique, afin d'y avoir 2 cc., 5 cc. ou 10 cc. de liqueur cuivrique, correspondant à 10, 25 ou 50 milligr. de glucose ; on porte à l'ébullition ; on ajoute l'urine contenue dans une burette graduée, en faisant bouillir après chaque addition. Le précipité rouge se sépare rapidement et tombe au fond de la fiole, surtout si l'on opère avec l'urine additionnée de son volume d'eau ; le liquide qui surnage le précipité devient limpide bien avant la fin de la réaction, de sorte qu'il est facile d'observer la décoloration.

### **A propos d'un travail de M. Ackermann.**

#### **L'extrait sec délactosé,**

Par M. CH. PORCHER,

Professeur à l'École vétérinaire de Lyon,

et M. RENÉ DAGE,

Expert-chimiste près la Douane et le Tribunal de commerce de la Seine.

Au cours d'une conférence faite à l'Assemblée de la Société suisse des chimistes-analystes, à Zurich, et dont les *Annales de*

*chimie analytique* (1) ont publié une analyse, M. le Dr Ackermann s'est proposé de faire état, pour l'appréciation des laits, du *résidu sec maigre délactosé*, c'est-à-dire de l'*extrait dégraissé délactosé du lait*, expression très claire se définissant d'elle-même.

Les lecteurs des *Annales de chimie analytique* se seront sans doute rendu compte que la note de M. Ackermann ne comportait pas d'ailleurs de conclusion vraiment ferme. Cet auteur avance, en effet, sur le seul vu de quelques chiffres d'analyses, que « *le rapport entre le résidu sec maigre et le sucre de lait est d'un grand secours pour le jugement du lait* », mais il n'en est pas moins le premier à réclamer un supplément d'enquête, afin de déterminer la valeur de l'opinion qu'il émet.

C'est ce qui nous a engagés à faire, le 11 juillet dernier, une communication à la *Société des experts chimistes de France*, communication qui sera insérée intégralement dans les *Annales des Falsifications* et que nous résumons ici pour les lecteurs des *Annales de chimie analytique*.

∴

A la vérité, dans le travail de M. Ackermann, il y a deux choses indépendantes l'une de l'autre : la première, d'ordre analytique, la préparation du sérum chloro-calcique en vue de déterminer l'indice de réfraction de ce sérum, la seconde, d'ordre interprétatif, ayant trait à l'extrait dégraissé délactosé.

Nous ne dirons que quelques mots relativement au premier point, désirant surtout aborder la discussion du second, qui est l'objet principal de ce travail.

M. Ackermann écrit donc que « le chiffre réfractométrique dépend presque uniquement de la proportion de sucre de lait, et l'on peut admettre que la proportion des substances minérales du sérum est presque constante. De sorte que la détermination du chiffre réfractométrique du sérum n'est, à tout prendre, qu'une détermination réfractométrique du sucre de lait. Cela découle très clairement des travaux de Wiegner ».

Et M. Ackermann conclut que « sa détermination réfractométrique nous dote d'une méthode de dosage du sucre de lait rapide et suffisamment exacte ».

Cela est vrai pour des laits normaux, mais ne l'est que dans une mesure moindre pour les laits mammiteux. Ceux-ci sont parfois profondément altérés, riches en albumines, en globulines, qui peuvent, dans la préparation du sérum chloro-calcique, se dis

(1) Voir *Annales de chimie analytique* du 15 août 1917.

soudre en partie sous l'action pour ainsi dire digérante du chlorure de calcium.

M. Ackermann montre que, lors de la préparation du sérum lacté destiné aux examens réfractométriques (1), il est indispensable de séparer le sérum du caillot formé aussitôt après le refroidissement ; faute de prendre cette précaution, le chiffre réfractométrique s'élève, laissant croire à une augmentation du sucre de lait allant, suivant le cas, de 1 à 11,7 p. 100. En réalité, il ne s'est pas formé de lactose, car cela est impossible, mais, en présence du chlorure de calcium, le caillot a subi une digestion partielle, qui a solubilisé des substances protéiques ; ce sont ces dernières qui élèvent l'indice de réfraction du sérum.

Au cours de nos recherches, nous avons constaté que les sérums obtenus ont des aspects très variables : les uns sont limpides, fort peu opalescents, tels les sérums de laits normaux ; d'autres, au contraire, sont très louches. Certains sérums, très limpides au bout de sept à huit minutes, sont troubles à la quinzième minute de chauffage. Ces troubles sont dus à des substances protéiques solubilisées

Nous sommes donc fondés à dire que le calcul de l'indice de réfraction du sérum, très préconisé pour l'analyse des laits non pathologiques et la détermination du mouillage de ceux-ci, doit l'être moins pour l'examen des laits mammitieux.

Mais c'est principalement, répétons-le, sur la valeur qu'il convient d'attribuer au *résidu dégraissé délactosé* que nous désirons faire porter notre argumentation.

..

*A priori*, la détermination du chiffre qui correspond à l'extrait sec délactosé paraît devoir être l'objet d'une sérieuse critique.

L'examen des taux de l'extrait dégraissé et de la matière grasse autorise des conclusions intéressantes et vraiment fondées lorsqu'il s'agit surtout de laits de mélange, dont les normes par régions et par saisons sont régulièrement établies. Le dit examen a moins de portée s'il s'agit d'un lait individuel non malade ; il n'en a plus aucune dans le cas d'un lait pathologique.

Mais si la fragmentation de l'extrait sec total en extrait dégraissé et matière grasse est légitime, car il s'agit de deux parties pour ainsi dire indépendantes l'une de l'autre dans leur formation physiologique, on peut se demander dans quelle mesure on est fondé à fragmenter à son tour l'extrait dégraissé et à y con-

(1) 50 cc. lait + 0 cc. 45 d'une solution de chlorure de calcium à 200 gr. par litre ; chauffer au bain-marie pendant 15 minutes, puis refroidir et filtrer.

sidérer, d'une part, le lactose et, d'autre part, ce qui n'en est pas, et à mettre en balance ces deux catégories pour en tirer une conclusion sur la valeur du lait originel.

Tous les constituants de l'extrait dégraissé dérivent d'un même processus cellulaire, d'allure régulièrement continue, ainsi qu'en témoigne la quasi-fixité de composition de l'extrait dégraissé du matin au soir du même jour et d'un jour à l'autre.

Ces constituants sont fabriqués simultanément, éliminés de même de la lumière de l'acinus, et l'on ne voit pas bien, déjà pour cette raison physiologique, qu'une séparation puisse être faite sur la base proposée par M. Ackermann. D'autant plus, et ici nous serrons davantage notre raisonnement, qu'à distraire le lactose des autres principes qu'il accompagne, nous le séparons de cristalloïdes avec lesquels il est en relations étroites; nous voulons parler des matières minérales et, parmi celles-ci, en premier lieu, du chlorure de sodium.

L'un de nous (1) a, il y a plus de dix ans, appelé l'attention sur le balancement qui se fait dans le lait normal ou pathologique entre le lactose et le chlorure de sodium en vue de maintenir constant l'équilibre osmotique. Cet équilibre, à l'état de santé, ne s'éloigne jamais beaucoup du chiffre qui le caractérise :  $\Delta = 0,55$ , même au cours de troubles profonds de la sécrétion mammaire, ainsi qu'il résulte des recherches de M. Monvoisin (2).

C'est pour satisfaire à ce balancement que nous voyons le taux du chlorure de sodium s'élever dans le lait toutes les fois que celui du lactose vient à baisser.

Cette notion a, d'ailleurs, reçu de nombreuses confirmations depuis qu'elle a été mise en lumière; nous rappellerons celles de MM. Bordas et de Raczkowski (3) sur les laits aphteux et les observations de M. Mathieu (4) sur la constante moléculaire simplifiée.

Qu'on veuille, dans l'extrait dégraissé, distinguer entre les cristalloïdes d'une part et les colloïdes de l'autre, cela peut se concevoir dans une certaine mesure, mais nous ne voyons pas, pour les solides raisons que nous venons d'indiquer, la justification d'une distinction à faire chez les cristalloïdes, dont deux

(1) CH. FORCHER, Du chlorure de sodium dans le lait (*Revue générale du lait*, t. V, 1905, n<sup>os</sup> 8 et 9).

(2) A. MONVOISIN, Sur la composition du lait tuberculeux (*Revue générale du lait*, t. V, 1906, n<sup>os</sup> 20 et 21).

(3) F. BORDAS et S. de RACZKOWSKI, Influence de la fièvre aphteuse sur la composition du beurre et du lait (*Annales des falsifications*, 1914, p. 271).

(4) L. MATHIEU et FERRÉ (*Annales des falsifications*, 1914, p. 42).

tronçons les plus importants : lactose et chlorure de sodium, ont entre eux des rapports extrêmement étroits.

Nous n'insisterons pas davantage, pour l'instant, sur ces notions résultant de nos connaissances physiologiques, car les meilleurs raisonnements ne valent rien contre les faits.

C'est ceux-ci que nous allons présenter.

Nous avons trouvé, dans les animaux des parcs de ravitaillement du camp retranché de Paris, une mine inépuisable de documents vivants, dans lesquels nous n'avons eu que l'embarras du choix.

Qu'entend-on par mammite ? Telle est la première question qu'il faut se poser.

Au premier abord, elle peut paraître superflue, mais il est bien évident qu'entre les lésions franchement déclarées, en pleine évolution, et la lésion insidieuse qui débute ou la lésion en régression qui tend à disparaître, il y a de nombreux intermédiaires.

Nous n'avons jamais eu affaire à des mammites aiguës ou subaiguës ; c'est toujours sur les processus chroniques d'intensité variée qu'ont porté nos recherches.

C'est l'apparition de fins caillots, qui ne passent point inaperçus aux yeux de la trayeuse attentive, qui a déterminé le choix de certains des animaux sur lesquels ont porté nos investigations.

Les autres étaient des mammiteux anciennement chroniques. En dehors de ces caillots, la couleur, la viscosité plus marquée, la formation plus ou moins rapide d'un dépôt puriforme sont les signes qui ont également servi pour l'élimination des animaux malades du reste du troupeau.

Tous les animaux isolés des bêtes saines ont été soumis à l'épreuve de la tuberculine ; le plus grand nombre a réagi, mais on ne saurait avancer que la mammite dont ils étaient porteurs était également tuberculeuse. Il y a, en effet, des mammites tuberculeuses et des mammites à streptocoques plus ou moins banales chez des animaux tuberculeux.

Nous avons d'ailleurs, au cours de notre communication, insisté sur la distinction qui devait être faite entre les mammites. Nous y renvoyons le lecteur.

..

Avant de produire nos résultats, nous ferons remarquer que les chiffres réfractométriques des sérums y sont donnés en chiffres décimaux, suivant l'usage, et que, par conséquent, la comparaison n'est pas possible, *sur ce point*, avec les résultats de M. Ackermann.

*Vaches atteintes de mammies (Races diverses. Animaux isolés des bêtes saines des parcs du camp retranché de Paris). — N. B. La matière grasse a été déterminée par la méthode de Neillère; le lactose a été dosé au Fehling, après défatéction par le nitrate mercurique.*

Numéros	Matière grasse	Densité	Extrait sec 100°	Extrait dégraissé	Lactose	Extrait dégraissé, détactose, réfraction	Indice de réfraction	Epreuve à la tuberculine	Etat des trayons (+ : malade)			
									Antérieur droit (A. D.)	Postérieur droit (P. D.)	Antérieur gauche (A. G.)	Postérieur gauche (P. G.)
1	48	1027,8	132,9	84,9	41,20	43,07	1,3423	+	»	»	»	»
2	43,9	1030,8	136,3	92,4	44,75	47,65	1,3428	»	»	»	»	»
3	43,2	1030,6	136,6	93,4	46,71	46,69	1,3429	»	»	»	»	»
4	47	1031,4	144,9	97	42,66	54,34	1,3448	»	»	»	»	»
5	51,1	1030,5	143,8	97,7	36,78	55,92	1,3443	»	»	»	»	»
6	57,8	»	148,4	90,6	40,76	49,84	1,3444	»	»	»	»	»
7	33,8	»	118,4	85,1	37,86	47,24	1,3434	»	»	»	»	»
8	30,1	»	107,3	77,2	35,35	41,85	1,3436	»	»	»	»	»
9	37,8	»	143,5	105,7	46,71	58,99	1,3442	»	»	»	»	»
10	43	»	131,4	87,2	44,44	42,76	1,3439	»	»	»	»	»
11	54,3	»	135,1	100,8	49,23	51,57	1,3436	»	»	»	»	»
12	47,9	»	136,5	88,5	33,53	55,27	1,3426	»	»	»	»	»
13	56,6	»	140,1	83,5	42,95	40,55	1,3434	»	»	»	»	»
14	40,2	»	135	84,8	46,37	38,43	1,3433	»	»	»	»	»
15	42,9	»	132,6	89,7	48,12	44,58	1,3436	»	»	»	»	»
16	20,9	1025	102	81,1	23,02	58,08	1,3399	»	»	»	»	»
17	18,6	1028,5	103,4	86,6	33,13	53,67	1,3400	»	»	»	»	»
18	8,7	1027,1	118,6	109,9	41,29	68,61	1,3390	»	»	»	»	»
19	35,9	1028,8	120,7	93,8	44,13	49,67	»	»	»	»	»	»
20	36,8	1028,8	127,5	90,7	45,71	44,99	»	»	»	»	»	»
21	38,3	1028,8	129,5	91,2	44,75	46,45	»	»	»	»	»	»
22	7,8	»	80,6	72,8	»	»	1,3374	»	»	»	»	»
23	24,9	1028,8	114,6	85,7	»	»	1,3413	»	»	»	»	»
24	30,7	1029,3	126,3	95,6	»	»	1,3424	»	»	»	»	»
25	14 »	»	85,1	71,1	6,40	64,70	1,3389	+	Mauvais trayon (A. G.).			
26	3 »	»	89	86	12,30	73,70	1,3381	+	Mauvais trayon (P. G.).			
27	32 »	1028,5	119,8	87,8	43,83	43,97	1,3427	+	Trayon paraissant bon (P. D.).			
28	38 »	1029,5	132,9	94,9	44,83	53,07	1,3422	+	Trayon paraissant bon (A. G.).			
29	47 »	»	99,6	82,6	41,85	70,75	1,3397	+	Mauvais trayon (P. D.).			
30	40 »	1028,3	130,3	90,3	35,15	55,15	1,3421	+	Bons trayons (A. D.) (P. G.).			

Ajoutons que nous avons fait état, non seulement de recherches antérieurement effectuées par nous sur des animaux de même provenance, mais aussi d'analyses faites par différents auteurs, il y a plusieurs années, et qui confirment les conclusions que nous entendons faire porter sur la signification de l'*extrait dégraissé délactosé*.

Vaches tuberculeuses avec lésions de la mamelle.  
(Parcs du camp retranché de Paris).

Matière grasse	Extrait sec 100°	Extrait dégraissé	Lactose	Extrait dégraissé délactosé	Cendres	Chlorures	Epreuve à la tuberculine
45,4	132,5	87,1	33,1	54	7,8	»	Réac. positive
55,3	156,8	101,5	46,3	55,2	7,2	»	»
35,7	138,4	102,7	43,6	59,1	7,5	»	»
43,9	128,9	85	33,9	51,1	7,4	»	»
53,4	158	104,6	40,3	64,3	7,7	»	»
39,5	118,5	79	42	37	7,1	2,28	»
39,2	120,1	80,9	28	52,9	8,2	4,32	»
42,7	133,7	91	44,2	46,8	7,8	1,90	»
62,9	152,4	89,5	42,3	47,2	8,1	2,65	»
53,4	141,9	88,5	40,1	48,4	8,9	2,75	»
37,8	131,4	93,6	45,6	48	7,6	»	»
36,4	125	89,4	43,1	46,3	7	»	»

Vaches simplement tuberculeuses sans lésions apparentes de la mamelle.  
(Parcs du camp retranché de Paris).

Matière grasse	Extrait sec 100°	Extrait dégraissé	Lactose	Extrait dégraissé délactosé	Cendres	Epreuve à la tuberculine
48	146	98	50,3	47,7	7,2	réact. positive
63	149,8	86,8	47,2	39,6	6,1	»
56	149,8	93,8	50,3	43,5	6,1	»
51	146,3	95,3	47,5	47,8	7,5	»
66	157,5	91,5	49,2	42,3	7,7	»
52	155,3	103,3	50	53,3	8	»
66	160	94	50,3	43,7	8,4	»
55	157,9	102,9	55,2	47,7	8,1	»
44,5	145,6	101,1	53,5	47,6	7,5	»
38,8	129,4	90,6	51,4	39,2	7	»

Avec tous ces résultats, pouvons-nous produire une conclusion ferme ? Pouvons-nous dire, avec M. Ackermann, que « le rapport entre le résidu sec maigre et le sucre de lait est d'un grand secours pour le jugement du lait » ?

Nous ne le pensons pas.

Déjà, comme on peut en juger, les conclusions de M. Acker-

mann lui-même manquaient de décision. D'après lui, l'extrait dégraissé délactosé dans un *lait de mélange* est supérieur à 4 ; lorsqu'il s'agit de lait mammitieux, il n'est jamais inférieur à 4. C'est autour de ce chiffre 4 (40, si, comme on le fait en France, nous rapportons en grammes au litre) que tourne l'interprétation à donner sur un lait.

Nous avouerons que c'est là une base d'appréciation un peu fragile.

L'extrait dégraissé délactosé ne peut avoir la prétention de se suffire à lui-même pour énoncer un jugement sur un lait.

On pourrait nous dire qu'il résume un rapport ou mieux une comparaison entre ce qui est lactose et ce qui n'est pas lactose, mais est-ce vraiment là une comparaison, et y a-t-il lieu de la faire sur une telle base ?

Ayant déjà exprimé notre avis sur ce point, nous jugeons inutile d'y revenir. Il faut, croyons-nous, examiner le chiffre de lactose en lui-même, et non le masquer derrière une différence qui tend à montrer le chiffre élevé des matières colloïdes (caséine, albumine, globuline) sans y déceler ce qui y existe d'important pour nous : le chiffre également élevé du chlorure de sodium.

Les chiffres des tableaux précédents montrent que le taux de l'*extrait dégraissé délactosé* est très variable. Quatrefois il descend au-dessous de 4, très peu d'ailleurs ; il s'élève beaucoup lorsque la sécrétion est très altérée, et le chiffre de lactose est très abaissé.

Nous croyons qu'il est dangereux de tendre à baser l'appréciation d'un lait sur un seul chiffre. C'est une arme qu'on mettrait à la disposition des fraudeurs qui sauraient en jouer.

Nous ne voyons pas, il est vrai, que, dans la pensée de M. Ackermann — à lire sa note on en juge ainsi tout de suite — l'extrait dégraissé délactosé puisse devenir un élément important d'appréciation d'un lait, mais ceux qui se serviraient de son travail pourraient n'être pas aussi circonspects, et c'est là qu'est le danger.

La rigidité du chiffre est un leurre, mais le fraudeur ne le pense pas toujours ainsi, dès l'instant où cette rigidité peut servir à sa défense.

Or, ici il s'agit d'un chiffre assez élastique, même à l'état normal, et les conclusions qu'on pourrait faire porter sur lui à propos du mouillage ne nous semblent pas solidement assises.

Nous estimons qu'en présence d'un lait soupçonné d'être « mammitieux », la ligne de conduite à suivre est la suivante : procéder à l'analyse comme d'ordinaire ; doser le lactose, les cendres et dans celles-ci le chlorure de sodium ; doser l'ensemble des

matières protéiques, et, dans ces dernières, faire la part de la caséine. De la confrontation des chiffres obtenus, on pourra en tirer des conclusions positives qu'on assoiera encore mieux si l'analyse chimique est complétée, comme cela s'impose, par un examen microbiologique et cytologique.

Deux observations sont encore à faire au sujet du calcul de l'*extrait dégraissé dé lactosé*.

Nous croyons que ce calcul devrait porter sur l'extrait dégraissé ramené au litre de lait écrémé, ce qui rendrait les observations beaucoup plus comparables. Ce n'est pas le chiffre 4 (40 en calculant au litre) qui servirait de base, mais un chiffre supérieur : 4,2 environ (ou 42). Enfin, lorsqu'il s'agit de laits ayant un fort dépôt puriforme, on doit, à notre avis, éliminer ce dépôt par centrifugation pour le calcul de l'extrait dégraissé et du lactose.

..

L'examen critique que nous venons de faire du travail de M. Ackermann nous a engagés à faire part à la *Société des experts-chimistes de France* de deux affaires d'expertise pour lesquelles l'un de nous avait été antérieurement consulté.

Dans la première, il s'agissait d'un lait individuel faible, provenant d'une mamelle dont le quartier antérieur droit était atrophié, alors que le postérieur du même côté présentait des noyaux indurés ; les deux quartiers gauches étaient, au contraire, souples et donnaient un lait de composition normale.

Le lait de la traite complète était *faible*, par suite du mélange de la sécrétion régulière des deux quartiers gauches avec celle *très faible* du quartier postérieur droit.

Le juge d'instruction eut la bonne pensée de faire procéder à l'examen de l'animal par un vétérinaire, qui fournit un rapport très circonstancié, constatant que la mamelle droite avait dû être touchée à un moment donné, qu'elle avait été le siège d'un processus aigu ou subaigu qui avait disparu en sclérosant tout à fait le quartier antérieur et en indurant partiellement le quartier postérieur.

Si, dans cette affaire, il s'agit d'une seule vache, dont la sécrétion d'un quartier malade retentit sur l'ensemble de la sécrétion mammaire pour en *affaiblir* la composition, dans la seconde affaire il s'agit d'un cas encore plus intéressant, celui d'un lait de mélange de 4 vaches dont la composition était *faible*, parce que, sur les 4 animaux, 3 donnaient une sécrétion normale, alors que le quatrième, un animal mammitieux, fournissait une sécré-

tion dont l'extrait dégraissé n'était que de 77 gr. au litre avec 39 gr. de lactose.

L'expert eut l'heureuse idée de procéder à l'examen du lait de chaque animal en particulier, et c'est ainsi qu'il lui fût possible de trouver l'origine de la *faiblesse* du lait de mélange.

Toute fraude étant écartée, si l'analyse chimique prouve que la composition du lait examiné est faible, il faut chercher à établir une liaison entre cette composition et une origine pathologique plus que probable.

Nous estimons qu'avant de conclure un peu trop hâtivement à un lait *anormal*, il faut être tout à fait fixé sur l'état de santé générale et locale (mammaire) de l'animal qui l'a fourni. Ce qualificatif *anormal* paraît être employé d'une façon souvent abusive, car l'anormalité vraie résulterait pour nous d'une déviation analytique fort difficile à expliquer. Mais lorsque cette anomalie peut être rattachée à l'existence de lésions tuberculeuses de la mamelle, à une mammite chronique ou à un reliquat anatomo-pathologique d'une affection qui devient aiguë ou subaiguë, il n'y a là rien que de très explicable.

La composition chimique du lait de telles provenances est, sans jeu de mots aucun, *normalement anormale*.

La conclusion que nous croyons devoir donner de nos recherches est que l'*extrait dégraissé délactosé* nous paraît de peu de valeur pour l'appréciation d'un lait, aussi bien d'un lait de mélange que d'un lait individuel.

---

### **Dosage de la potasse et de la soude.**

APPLICATION A L'ANALYSE DES CENDRES DE VÉGÉTAUX.

OBSERVATIONS ANALYTIQUES,

Par M. H. PELLET.

(suite et fin) (1)

*Dosage de la soude par différence.* — On a donc, d'une part, le poids des deux chlorures et celui de la potasse ; on calcule le poids correspondant de la potasse en chlorure de potassium, et, par différence, on a le chlorure de sodium, d'où la soude calculée par différence. Voilà les premiers résultats qu'il s'agit de vérifier.

*Vérification du dosage de la potasse.* — On a donc le poids de chloroplatinate de potasse, d'après lequel on a calculé la potasse à l'aide du coefficient 0,1945. Pour vérifier la potasse ainsi cal-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 146.

culée, il faut doser le platine renfermé dans ce précipité ; pour cela, on utilise la méthode de Contamine.

On dissout le chloroplatinate de potasse à l'aide de l'eau bouillante jetée sur le filtre, et l'on s'assure que tout ce sel a été bien entraîné par l'eau chaude et qu'il ne reste rien dans la pointe et dans les plis du filtre ; on doit, pour cela, ouvrir le filtre à l'endroit des plis et y projeter de l'eau bouillante. En un mot, on fait le nécessaire pour que tout le chloroplatinate soit remis en solution.

Le liquide est reçu dans une capsule de porcelaine dont l'intérieur a été frotté à l'aide d'un linge légèrement humecté d'huile d'amandes douces ou d'huile d'olive ; cette opération a pour but d'empêcher à peu près complètement l'adhérence du platine réduit qu'on va former ultérieurement ; de plus, il est préférable d'employer des capsules ayant peu servi et dont l'émail n'a pas été rayé.

Dans le liquide, on ajoute 0 gr. 50 ou 1 gr. ou 2 gr. de formiate de soude ; on agite, et l'on porte à l'ébullition en agitant toujours ; le liquide noircit avant d'atteindre l'ébullition, et l'on continue le chauffage pendant quelques instants ; on voit le platine réduit se rassembler, et tout le platine du chloroplatinate passe ainsi à l'état de platine réduit ; lorsque le chauffage a été suffisant, on acidifie la liqueur, et le platine est plus grenu ; on filtre ; la liqueur passe absolument limpide lorsque le chauffage a été suffisant ; on continue le lavage avec l'eau bouillante toujours acidifiée par un peu d'HCl, afin de maintenir le platine sur le filtre et de réduire le grimpage.

Lorsque le liquide devient neutre, le platine ne reste pas granuleux ; une partie très fine traverse le filtre et colore le filtratum en gris ou en noir ; on doit alors acidifier et filtrer de nouveau.

Peu à peu on a ainsi recueilli tout le platine réduit, qui est retenu sur le filtre. Si un peu de platine réduit reste adhérent à la capsule, on l'enlève avec un peu de papier à filtrer sans cendres, et le papier noirci est jeté sur le filtre avec le platine.

L'agitateur est nettoyé de même.

On a donc, en résumé, le platine réduit débarrassé du chlorure de potassium, du chlorure de sodium formé par l'action de HCl sur le formiate de soude et le carbonate de soude résultant de la réduction ; on calcine, et l'on pèse le platine, qu'on multiplie par 0,485 pour avoir la potasse. On voit de suite si ce chiffre se rapproche de celui obtenu d'après le poids du chloroplatinate de potasse. Lorsque toutes les opérations ont été bien exécutées, les deux résultats sont très rapprochés.

Parfois le résultat avec le chloroplatinate de potasse est plus

élevé, parce que le précipité renfermait des substances étrangères, notamment du chlorure de sodium, provenant de ce que le lavage avait été insuffisant pour l'éliminer ou bien de ce qu'on n'avait pas suivi la méthode décrite pour l'obtention de sels de soude et de potasse purs, ces sels pouvant contenir de la silice, de la magnésie et même de la chaux qui viennent s'ajouter au poids du chloroplatinate de potasse.

Lorsque l'écart est sensible entre les deux poids de potasse, celui calculé avec le poids du platine pesé représente plutôt la vérité, si l'opération de la réduction a été effectuée convenablement ; cette opération ne présente pas de difficultés, mais encore faut-il encore en avoir un peu la pratique.

Dans le doute, on procède à un nouvel essai complet sur 200 cc. du liquide des cendres de canne dont 5 gr. = 500 cc.

*Vérification du poids de la soude. Pesée du chlorure de sodium.* — Le liquide provenant du lavage du chloroplatinate, débarrassé de l'éther et de l'alcool, est additionné d'une quantité suffisante de formiate d'ammoniaque pur ; on chauffe à l'ébullition, après dilution à l'aide de l'eau distillée si c'est nécessaire ; le platine est réduit comme avec le formiate de soude ; on le recueille après avoir acidifié la liqueur pour bien retenir le platine réduit ; on lave avec de l'eau acidulée, et l'on évapore le liquide filtré et les eaux de lavage ; on remet le tout dans la capsule de platine, et l'on continue l'évaporation ; on concentre ; on chauffe de plus en plus et avec précaution, afin d'éliminer les sels ammoniacaux ; on porte pendant quelques secondes au rouge sombre ; on pèse une première fois, puis on reprend le liquide par l'eau ; on filtre ; on lave ; on évapore avec une ou deux gouttes d'HCl pur ; on évapore à siccité, puis on calcine avec précaution, en portant au rouge sombre pendant quelques secondes ; on pèse ; on a ainsi le chlorure de sodium, d'après lequel on calcule la soude. On voit de suite si le résultat se rapproche sensiblement de celui calculé par différence, mais après avoir vérifié la pureté des réactifs. Cette vérification est indispensable, attendu que, s'il est facile de trouver, dans certaines grandes villes, des réactifs purs et dans lesquels on peut avoir toute confiance, il n'en est pas de même lorsqu'on doit s'approvisionner dans des villes de moindre importance ou à l'étranger.

C'est pour cette raison que nous avons dit qu'il fallait mesurer l'eau de baryte, le carbonate d'ammoniaque, peser le formiate d'ammoniaque. Et alors on prend à part le même volume d'eau de baryte, auquel on fait subir le même traitement que celui suivi pour l'analyse du liquide des cendres, en y ajoutant le même

volume de carbonate d'ammoniaque, etc. Finalement on met quelques gouttes de chlorure de platine dans le résidu pour voir si ces réactifs renferment quelque trace de potasse dont il faudrait tenir compte.

De même, il y a lieu de voir si le formiate d'ammoniaque, après calcination, laisse un résidu appréciable dont il faudrait tenir compte sous forme de chlorure, pour le déduire de celui du chlorure pesé directement.

On doit aussi vérifier la pureté du chlorure de platine, pour être certain qu'après l'action du formiate d'ammoniaque pur, il ne laisse pas de résidu.

Ces vérifications effectuées, on peut être certain des résultats obtenus, qui, nous le répétons, sont très suffisamment concordants, si l'on a opéré comme il a été dit ci-dessus.

Malgré tous les détails donnés, il peut arriver que, lors d'une première opération, on ne réussisse pas, mais peu à peu on se fera la main comme on dit, et alors le procédé ne présentera plus aucune difficulté.

La méthode au formiate d'ammoniaque est due à A. Pagnoul, ancien directeur de la station agronomique du Pas-de Calais, qui est l'auteur d'un grand nombre de méthodes très pratiques, très exactes et le plus souvent très rapides et ingénieuses pour l'analyse des terres, des engrais et des cendres de végétaux.

Nous terminerons cette note par les observations suivantes :

1<sup>o</sup> La méthode que nous venons d'exposer donne le platine réduit de la potasse et celui du chlorure de platine en excès, si bien qu'il suffit de rassembler ces résidus métalliques purs, dans le but de les convertir en chlorure de platine.

2<sup>o</sup> Pour toutes les filtrations, nous employons des filtres sans cendres si possible, ou avec cendres (à la condition d'en tenir compte) ; ces filtres doivent être placés dans les entonnoirs de façon que le papier dépasse de 5 à 6 millim. au moins les bords de l'entonnoir ; cette manière de faire est contraire à tout ce qui est en général classiquement enseigné, mais pratiquement, elle présente de réelles commodités.

En effet, lorsque le filtre reste à quelques millimètres au-dessous du bord de l'entonnoir, on observe le phénomène connu sous le nom de grimpage.

3<sup>o</sup> Nous préférons toujours les filtres à analyse plissés, ne fut-ce qu'en 4 ; nous avons toujours constaté que, avec ces filtres, la filtration était plus rapide.

4<sup>o</sup> Lorsqu'on place le filtre simplement conique, non plissé, dans la partie évasée d'un entonnoir type Joulie, nous avons tou-

jours observé qu'on obtenait une filtration plus rapide en empêchant, à l'aide d'un petit bout de bois, le papier d'adhérer à la paroi intérieure du verre.

5° Nous préférons mettre à part le filtre témoin pour le traiter comme le filtre qui reçoit le précipité ; les deux filtres sont desséchés dans les mêmes conditions jusqu'à poids constant. A ce propos, nous cherchons toujours à peser les filtres placés sous une cloche avec acide sulfurique, mais en ne les laissant que refroidir. Nous avons remarqué que, sous la cloche à dessécher, malgré un vase à grande surface renfermant de l'acide sulfurique concentré, il restait encore une certaine quantité d'humidité. Pour s'en assurer, il suffit de placer un hygromètre à diverses hauteurs de l'étagère ; on constate alors qu'il peut y avoir encore 15°, 20°, 30° hygrométriques à certains étages, et, lorsque certains précipités absorbent facilement l'humidité, on les voit encore augmenter de poids sous la cloche sulfurique, si on les laisse refroidir pendant un certain temps (phosphomolybdate d'ammoniaque, etc.).

Pour obtenir une cloche dans laquelle l'air est à peu près dépourvu d'humidité, il faut un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré placé à chaque étage, et, en outre, renouveler souvent cet acide, car il se forme, à sa surface, une couche d'acide hydraté bien moins absorbant.

6° Pour la pesée, nous déclarons franchement ne peser qu'au milligr., quelquefois au 1/2 milligr., mais très rarement au 1/10 de milligr. Par la pratique, nous avons constaté qu'il nous paraissait préférable de peser rapidement les précipités, ce qu'on ne peut pas faire avec les balances ordinaires, dont beaucoup de laboratoires sont encore munies. Avec ces instruments, pour peser au dixième de milligr., l'opération exige un certain temps durant lequel bien des précipités absorbent plus ou moins d'humidité et en proportion beaucoup plus grande que la différence de quelques dixièmes de milligr. dont on ne tient pas compte.

Nous avons pu également constater que, dans certains procédés d'analyse, les méthodes adoptées ne fournissaient des résultats qu'avec des approximations de 1, 2 et 5 p. 100, tout en pesant au 1/10 de milligr., ou alors on doit adopter les balances de grand prix qui permettent de peser rapidement, même au dixième de milligr.

Nous avons adopté, dans bien des cas, la balance à chaîne, qui permet d'opérer très rapidement les pesées, les centigr. et les milligr. étant fournis par la manœuvre d'une chaîne (système Serin), qui permet d'avoir rapidement le nombre de centigr. et de milligr. et même le 1/2 milligr.

On n'a donc qu'à déplacer les décigr., rarement les grammes, dans les pesées des précipités.

De plus, nous prenons l'habitude de faire une nouvelle pesée après la dernière qui a fourni un poids sensiblement constant avec la pesée précédente. Cette dernière pesée se fait en remettant les filtres à l'étuve et en plaçant les poids de la dernière pesée; on met les filtres sur les plateaux de la balance, aussitôt qu'ils sont refroidis, sous la cloche à acide sulfurique, (du reste on a reconnu qu'il était préférable d'avoir des exsiccateurs isolés ne renfermant qu'une capsule ou un filtre, au lieu d'avoir des cloches à étage comme exsiccateurs n'ayant qu'un vase absorbant inférieur).

Ou bien on doit adopter la méthode classique consistant à placer les filtres dans des tubes à fermeture pour éviter toute absorption d'humidité.

7° Pour le dosage de la potasse sous forme de chloroplatinate de potasse avec vérifications par le platine et vérification de la de la soude, il est indispensable de mettre les alcalis sous forme de chlorure. Car, si l'on met ces deux alcalis sous forme de sulfates, on n'a pas de résultats exacts, ce qui tient à ce que le sulfate de soude est très peu soluble dans les divers mélanges d'alcool indiqués pour le lavage du chloroplatinate de potasse.

Par exemple : Nous avons mis du sulfate de soude légèrement humide avec un mélange d'alcool et d'éther d'après Pélégot (alcool à 80° + 1/6 d'éther); nous avons laissé le tout en contact pour obtenir la saturation; nous avons obtenu, pour 100 cc., une solubilité de 0 gr. 16 de sulfate de soude.

Dans le mélange préparé avec l'alcool dénaturé, le sulfate de soude est encore moins soluble : dans les mêmes conditions, on n'a que 0 gr. 04 de sulfate de soude solubilisé dans 100 cc., ce qui est très peu.

Il s'en suit que le chloroplatinate de potasse préparé avec les sulfates des deux alcalis (potasse et soude) est surchargé d'une grande partie de sulfate de soude. Par conséquent, dans le liquide filtré avec l'excès de chlorure de platine, on ne retrouve pas la soude.

Le même mélange d'alcool-éthéré dissout, par 100 cc. : 1 gr. 70 de chlorure de sodium à base d'alcool pur; 1 gr. 25 de chlorure de sodium à base d'alcool dénaturé.

Dans ces conditions, en employant un volume suffisant de ce mélange, on enlève complètement le chlorure de sodium; mais on doit toujours, par précaution, employer en excès le liquide servant à laver le chloroplatinate de potasse.

La marche que nous avons décrite permet d'avoir le platine réduit de toute la quantité de platine utilisé. Cela a une grande importance, attendu que, le prix actuel du chlorure de platine étant considérablement élevé, le dosage de la potasse coûte réellement peu de chose. C'est une simple mise de fond pour quelques grammes de ce réactif ; de plus, le platine, avons-nous dit, est obtenu très pur, ce qui permet de préparer rapidement une nouvelle solution de chlorure de platine pur.

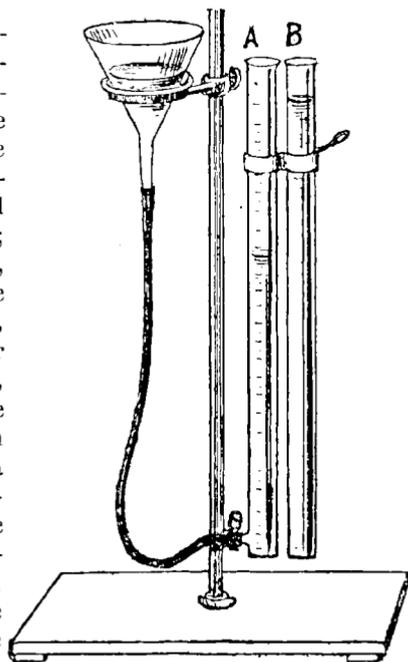
En ce qui concerne l'alcool rectifié, qui est d'un prix très élevé et qu'il est parfois impossible d'obtenir, son remplacement par l'alcool dénaturé est intéressant ; de plus, de même qu'on peut récupérer le platine, de même on peut, en recueillant tous les liquides de lavage et en les distillant d'abord au bain-marie, recueillir un liquide chargé d'alcool et d'éther, qui, après une deuxième distillation en présence d'un peu de chaux vive, fournit une grande partie du volume d'alcool-éthéré qui a été mis en œuvre.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Colorimètre pratique.** — M. MOREAU (*Annales des falsifications* de mai-juin 1917). — Le colorimètre qu'a imaginé M. Moreau se compose de deux tubes cylindriques en verre à fond plat et de même diamètre ; l'un d'eux B, non gradué, est destiné à contenir le liquide à doser ; l'autre A, gradué en cc., doit contenir une solution témoin ; il porte, à sa partie inférieure, une tubulure reliée, au moyen d'un tube en caoutchouc, à un entonnoir placé sur l'anneau d'un support ; une pince double permet de juxtaposer les deux tubes ; enfin, une pince de Mohr, placée sur le caoutchouc, permet de maintenir constant, à un



moment donné, le volume du liquide contenu dans le tube A.

Le principe de l'appareil consiste à faire varier l'épaisseur de la couche du liquide témoin du tube A, en diminuant ou augmentant son volume.

Supposons qu'on ait à doser l'ammoniaque dans 500 cc. d'eau ; on distille cette eau : on recueille, par exemple, 250 cc. de distillatum ; on en prend 50 cc., qu'on verse dans le tube B ; on additionne ces 50 cc. de 2 cc. de réactif de Nessler.

D'autre part, on prépare une solution type de chlorhydrate d'ammoniaque ; on en verse, dans un ballon de 100 cc., une quantité connue, contenant une proportion d'ammoniaque supérieure à celle supposée contenue dans l'eau à examiner (teneur dont on se rend compte par la teinte obtenue lors de l'addition du réactif de Nessler) ; on complète 100 cc. avec de l'eau distillée, et l'on ajoute 4 cc. de réactif de Nessler ; on verse dans le tube A du colorimètre ; les deux tubes étant juxtaposés, on regarde dans l'axe, et l'on fait varier le niveau du liquide type du tube A en élevant progressivement ce tube au moyen de la pince double, jusqu'à ce qu'on constate l'égalité de teinte dans les deux tubes. A ce moment, on maintient le niveau du liquide dans le tube A au moyen de la pince de Mohr, et on lit le nombre de cc. restant.

Sachant que 52 cc. du liquide témoin contenu dans le tube A correspondent à  $n$  milligr. d'ammoniaque, le volume restant étant  $v$ , la quantité d'ammoniaque contenue dans la prise d'essai sera donnée par la formule  $\frac{n \times v}{52}$ .

On peut, d'ailleurs, utiliser, pour les calculs du dosage, la formule générale de la colorimétrie  $x = T \times \frac{E}{E'}$ ,  $T$  représentant le titre de la solution étalon ;  $E$ , l'épaisseur sous laquelle on considère cette même solution, et  $E'$  l'épaisseur de la solution à doser ; mais comme, dans l'appareil ci-dessus, les tubes sont calibrés, la valeur des épaisseurs est rigoureusement proportionnelle à celle des volumes, et la formule devient

$$x = T \times \frac{V}{V_3} .$$

Afin d'apprécier facilement l'égalité de teinte dans les tubes, on les enveloppe latéralement d'un papier foncé, et l'on concentre les rayons lumineux sur le fond des tubes au moyen d'un papier blanc ou d'une petite glace.

Pour confirmer la lecture, le liquide étant immobilisé par la pince de Mohr, on peut aussi compléter avec de l'eau distillée, dans le tube A, jusqu'au trait correspondant au niveau du liquide à examiner (dans l'exemple choisi jusqu'au trait 52) et examiner à nouveau l'égalité de teinte.

M. Moreau a fait construire deux modèles de colorimètre, l'un correspondant à 52 cc., pratique pour le dosage de l'ammoniaque, des nitrates, des nitrites dans les eaux, l'autre d'un volume plus réduit, servant aux dosages pour lesquels on ne dispose que d'un petit volume de liquide (10 cc. par exemple).

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Dosage de l'arsenic soluble dans les arséniates de plomb.** — MM. G. P. GRAY et A. W. CHRISTIE (*Jour. Ind. and eng. Chem.*, 1916, p. 1109, d'après *The Analyst*, 1917, p. 53).

— Les insecticides arsénicaux employés pour le traitement des arbres doivent être exempts d'arséniates solubles dans l'eau, car ceux-ci sont de violents poisons pour les plantes. Pour cette raison, la législature des Etats de l'Union ont déterminé les limites dans lesquelles doivent se trouver les composés d'arsenic solubles dans l'eau pour que les préparations arsenicales ne soient pas nocives, et deux méthodes ont été recommandées à cet effet, afin qu'il y ait entente entre les chimistes officiels et les fabricants. L'une de ces méthodes demande plus de 10 jours de travail, ce qui constitue une très sérieuse objection au point de vue du laboratoire, tandis que l'autre ne décèle que 60 à 80 p. 100 de l'arsenic soluble lorsque la proportion de celui-ci est considérable; en fait, comme il a été reconnu que la proportion permise de l'impureté en question doit être comprise entre 0,75 à 1 p. 100, cette dernière méthode est tout à fait douteuse.

Les auteurs recommandent une nouvelle méthode, consistant à sécher la préparation et à prendre de celle-ci, après mélange intime, 0 gr. 50, qu'on porte à l'ébullition pendant 10 minutes avec 200 cc. d'eau exempt de l'ammoniaque; au bout de ce temps, on laisse digérer sur le bain-marie jusqu'à ce que les matières insolubles se soient déposées; la solution est filtrée et additionnée de 4 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  et de 1 gr. d'iodure de potassium; on concentre à environ 40 cc., puis on dilue à 200 cc.; l'iode libre est détruit par l'addition goutte par goutte d'une solution d'hyposulfite de sodium approximativement N/20; on ajoute du méthylorange, et la liqueur est neutralisée à l'aide de la soude caustique; on ajoute du bicarbonate de soude en excès, et l'acide arsenieux est titré au moyen d'une solution d'iode N/20.

Cette méthode diffère des deux précédentes principalement par l'emploi de l'eau bouillante pour l'extraction des substances solubles et par la grande réduction du temps exigé. Il a été constaté qu'une ébullition ou une digestion prolongée sur le bain-marie ne dissout pas une quantité appréciable d'arséniate de plomb. La nouvelle méthode donne des résultats plus élevés que

les deux méthodes en question dans lesquelles on emploie l'eau à la température du laboratoire ou à 32° pour obtenir l'arsenic soluble.

H. C.

---

**Dosage volumétrique du mercure.** — M. ADANTI. — (*Boll. chim. farm.*, 1916, p. 533, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1916, p. 1258.). — La méthode est basée sur la réduction des sels de mercure en mercure métallique par la formaldéhyde en présence de la potasse. Un gr. de sel de mercure est traité avec un peu d'eau et, s'il est nécessaire, avec du chlorure de sodium pour dissoudre le sel mercurique; on complète 250 cc.; 50 cc. du liquide sont mélangés dans un vase conique avec 5 cc. de formaldéhyde (solution à environ 40 p. 100 de formaldéhyde) et 40 cc. de solution de potasse caustique à 33 p. 100; on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes, et on laisse refroidir; on neutralise par l'acide acétique, et le mercure précipité est recueilli et lavé. Le filtre et le précipité sont agités avec 100 cc. d'eau légèrement acidifiée par l'acide acétique; on ajoute 20 cc. de solution N/10 d'iode, jusqu'à ce que tout le mercure soit passé en solution à l'état d'iodure mercurique; puis on titre l'excès d'iode.

1 cc. de solution N/10 d'iode = 0 gr. 01 de mercure ou 0 gr. 01355 de chlorure mercurique.

P. T.

---

**Dosage volumétrique des chlorures en présence des sulfocyanures.** — M. F. W. BRÜCKMILLER (*Jour. amer. chemical Society*, 1916, p. 1953). — Dans les solutions contenant à la fois des chlorures et des sulfocyanures, les premiers peuvent être déterminés volumétriquement par le nitrate d'argent en employant le chromate de potassium comme indicateur après décomposition des sulfocyanures par ébullition pendant 45 minutes avec une petite quantité d' $AzO^3H$ .

La solution est refroidie, neutralisée par le bicarbonate de soude, en employant le méthylorange comme indicateur, avant titrage au nitrate d'argent. Aucune perte d' $HCl$  n'a lieu dans ces conditions, et l'acide cyanhydrique formé est chassé jusqu'à une teneur de 3 milligr. par litre de liquide, ce qui est absolument négligeable.

P. T.

---

**Dosage de la strychnine dans la noix vomique.** — M. H. R. JENSEN (*Pharm. Jour.*, 1916, p. 458, d'après *The Analyst*, 1917, p. 16). — La nitration à chaud (50°) prescrite par la Pharmacopée britannique de 1914 pour la séparation de la brucine d'avec la strychnine n'est pas exacte et donne des résultats qui sont, pour la strychnine, de 5 à 11 p. 100 trop faibles. La nitration à 20° avec  $AzO^3H$  ou avec  $AzO^3H$  additionné de nitrite de sodium est préférable. Cependant l'auteur attire l'attention sur le fait que, lorsque le mélange nitré est traité par la soude caus-

tique, le nitrate de strychnine donne un nitrate particulier avant d'être décomposé par l'alcali ; ce nitrate est très légèrement soluble dans le chloroforme, mais sa présence suffit pour influencer les résultats. Dans un grand nombre d'expériences, la contamination de l'alcaloïde par ce nitrate particulier était de 8,8 p. 100, et ce nitrate cristallisait graduellement de l'extrait chloroformique. L'alcaloïde peut être aussi contaminé par les composés de strychnine isomériques formés pendant la nitration. On recommande, pour cette raison, de peser la strychnine obtenue, de la redissoudre, puis de la titrer en employant la cochenille comme indicateur. La proportion exacte de strychnine est déterminée en tenant compte des résultats obtenus tant par la méthode gravimétrique que par la méthode volumétrique. H. C.

**Détermination de l'acidité volatilée des vins.** — M. A. MARESCALCHI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1917, p. 7). — Décolorer 75 cc. de vin avec du noir animal pur ; filtrer ; prélever 20 cc., qu'on titre à la solution alcaline N/10. Soit  $a$  le nombre de cc. ; une deuxième prise d'essai de 20 cc. est évaporée avec 2 gr. de chlorure de sodium jusqu'à précipitation du sel ; on ajoute 20 cc. d'eau distillée, et l'on évapore jusqu'à séparation du sel ; on ajoute une nouvelle quantité d'eau distillée, et l'on titre à la solution alcaline N/10 ; soit  $b$  le nombre de cc.  $(a - b) \times 0,03 =$  acides volatils p. 100. A. D.

**Recherche de l'acide cyanhydrique.** — M. G. W. ANDERSON (*Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1917, p. 195). — L'acide cyanhydrique libre ou ses composés alcalins, même en très petite quantité, sont décelés par l'odeur d'amandes amères. Les acides faibles (acides carbonique, sulfhydrique, tartrique) libèrent l'acide cyanhydrique et permettent de le séparer.

Ordinairement, on fait passer un courant de  $\text{CO}_2$  à travers la solution chauffée à 50-60°, en recueillant HCy soit dans l'eau, soit dans une solution alcaline ; dans ces conditions, seuls les cyanures et cyanures doubles sont décomposés, tandis que les ferro-et sulfocyanures restent inaltérés.

L'auteur, afin d'essayer la sensibilité de certaines méthodes de recherche de HCy, a préparé des solutions de cyanure de potassium pur contenant de 0 gr. 00000393 à 0 gr. 0393 de HCy dans 100 cc. Pour chaque essai, on emploie 10 cc. de solution.

**Recherche à l'état de cyanure d'argent.** — Si l'on ajoute une solution de nitrate d'argent à une solution d'HCy ou d'un cyanure alcalin, en présence d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , il y a précipitation de cyanure d'argent. Le précipité est facilement soluble dans un excès de cyanure alcalin et dans  $\text{AzH}^3$ .

Il faut éviter un excès d'acide, de sels ammoniacaux et ajouter un excès de nitrate d'argent.

*Recherche à l'état de bleu de Prusse.* — On ajoute 2 gouttes d'une solution d'un sel ferroso-ferrique et 2 gouttes de soude caustique diluée, à 2 cc. de la solution à essayer ; après 5 minutes de contact, on acidule par HCl ; il se forme une coloration ou un précipité bleu. On doit éviter tout excès d'acide ou d'alcali. On peut faire bouillir pour accélérer la réaction.

La sensibilité est de 0,001 p. 100.

*Recherche à l'état de sulfocyanure.* — Proposée par Liebig. A la solution aqueuse d'HCy ou de cyanure alcalin, on ajoute un peu de sulfure d'ammonium jusqu'à coloration jaune, puis quelques gouttes de soude caustique diluée ; on évapore à siccité au bain-marie ; on reprend par l'eau, et l'on ajoute quelques gouttes d'HCl dilué. Par addition de quelques gouttes de solution de chlorure ferrique, il y a coloration rouge.

L'addition d'HCl est nécessaire pour détruire l'hyposulfite formé.

La limite de sensibilité est de 0,0001 p. 100.

*Recherche par l'acide picrique.* — Lorsqu'on additionne une solution d'HCy ou d'un cyanure alcalin de solution saturée froide d'acide picrique, avec un peu de potasse caustique, il se produit une coloration rouge foncé due à la formation d'isopurpurate de potassium ; la réaction se produit en une demi-heure à une heure.

Cet essai n'est pas très sensible.

*Recherche par le gaïacol.* — Cet essai, connu sous le nom de réaction de Schönbein-Pagenstecher, est le plus sensible des moyens de recherche d'HCy.

On sature du papier-filtre avec une solution alcoolique à 4 p. 100 de résine de gaïac, et l'on sèche. Immédiatement avant l'essai, le papier est humecté avec une solution à 0, 25 p. 100 de sulfate de cuivre ; le papier est ensuite suspendu au-dessus de la solution d'HCy, où il prend une coloration bleu-ciel. Cette coloration n'est pas causée par HCy lui-même, mais est due à l'oxydation de la résine de gaïac par l'oxygène ou l'ozone produit par la conversion du cyanure cuivrique en cyanure cuivreux.

Avec ce papier réactif, on peut pousser la recherche jusqu'à une dilution de 0,0001 p. 100. Pour de plus grandes dilutions, on emploie les réactifs en solution.

A la solution à essayer, on ajoute un peu de potasse caustique, et l'on concentre au bain-marie ; on acidifie par l'acide tartrique, et l'on ajoute les solutions de résine de gaïac et de sulfate de cuivre.

On peut ainsi déceler 0,00001 p. 100 de cyanure de potassium.

Une solution à 0,1 p. 100 de cyanure donne la coloration au papier immédiatement ; une solution à 0,01 p. 100 la donne au bout de quelques minutes ; celle à 0,0001 p. 100 en dix minutes. On obtient une coloration bleue pâle en vingt secondes, en

présence d'acide. H. Kunz-Krause recommande l'emploi d'une solution de gaïacol, au lieu de résine brute de gaïac, mélangée à une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 100; la coloration est plus pure.

Cette réaction peut être confondue avec celle produite par les vapeurs ammoniacales ou la fumée de cigare, cette dernière étant identique avec celle produite par HCy; AzH<sup>3</sup> donne une coloration bleu-verdâtre.

L'essai au bleu de Prusse ou au cyanure d'argent exige généralement une double distillation de la solution originale pour obtenir une liqueur exempte de chlore.

Mode d'essai	Concentration de la solution de cyanure de potassium	Quantité de Cy par 10 cc.	Sensibilité de la réaction calculée en HCy
Cyanure d'argent . . . . .	0,0001 p. 100	0,0000039	1 : 245000
Bleu de Prusse . . . . .	0,001 —	0,000039	1 : 24500
Sulfocyanure . . . . .	0,0001 —	0,0000039	1 : 245000
Acide picrique . . . . .	0,01 —	0,000039	1 : 2450
Gaïacol . . . . .	0,00001 —	0,00000039	1 : 2450.000

P. T.

**Sucre interverti dans le sirop de sucre.** — M. J. L. MAYER (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 545). — La présence du sucre interverti dans le sirop de sucre n'est pas la preuve d'une falsification. Il résulte, en effet, des analyses effectuées sur des échantillons de sirop conservés pendant un an et demi, que l'inversion se produit à la longue. En partant d'un sucre contenant 0,111 p. 100 de sucre interverti, un sirop, préparé à chaud le 28 janvier 1915, en contenait 0,138 p. 100; un autre sirop, préparé à froid le même jour, en renfermait 0,174 p. 100. L'analyse faite le 3 juin 1916 a donné 6,586 p. 100 de sucre interverti pour le sirop préparé à froid, et 5,751 p. 100 pour le sirop préparé à chaud. A. D.

**Glucose impur.** — M. W. B. COWIE (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p. 235). — La difficulté de se procurer du sucre a suggéré l'idée de le remplacer en totalité ou en partie dans les sirops par du glucose. Ce produit commercial, toujours impur, renferme d'une manière constante de l'anhydride sulfureux en quantité variable, allant de 0,160 à 0,350 p. 1.000.

La présence de l'anhydride sulfureux est facilement décelée par l'odeur d'acide sulfhydrique que dégage le glucose additionné d'hypophosphite de sodium en présence de l'acide phosphorique. La réaction demande quelques heures. A. D.

**Ammoniaque dans l'opium.** — M. J. N. RAKSHIT (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p. 255). — L'odeur qu'on perçoit en mélangeant de l'opium à la chaux dans le titrage est due à de l'ammoniaque. Les quantités dosées dans quatre échantillons d'opium ont donné : 0,219, 0,222, 0,278, 0,302 p. 100 d'opium.

A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**L'essor des Industries chimiques en France**, par Eugène GRANDMOUGIN. 4 vol. de 330 pages (H. Dunod et Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 46 francs.

La guerre actuelle a donné naissance à une littérature économique et industrielle des plus intéressantes, composée surtout d'ouvrages bien documentés, rédigés dans le but de contribuer, dans une certaine mesure, à la rénovation de notre industrie nationale dans la période de l'après-guerre.

Dans le livre portant le titre ci-dessus, l'auteur a essayé de tracer, dans ses grandes lignes, l'avenir de nos principales industries chimiques en tenant compte des ressources naturelles de notre pays, ainsi que des progrès réalisables dans les divers domaines industriels. Après avoir passé en revue nos ressources en *combustibles* et en *forces hydrauliques*, les *richesses minières et naturelles*, les *industries agricoles et alimentaires*, les *industries de fermentation*, les *corps gras*, le *caoutchouc*, les *engrais*, l'auteur s'occupe des *industries de l'azote*, du *chlore*, des *acides* et des *alcalis*, de la *grande industrie*, du *goudron de houille* et de ses dérivés, des *colorants artificiels*, des *produits pharmaceutiques*, des *parfums artificiels*, des *matières plastiques* et des *industries textiles et tinctoriales*. Dans un chapitre spécial, consacré à la *statistique*, l'auteur établit une comparaison entre notre industrie chimique et celle de nos ennemis, et il résume dans un tableau (page 221) la *production* et la *consommation* (en 1913-14) des *grands produits industriels, en France, en Allemagne, en Angleterre et aux Etats-Unis*, en les accompagnant de deux autres petits tableaux de statistique non moins intéressants. De nombreux tableaux (p. 228 à 259) donnent les *prix parisiens des produits chimiques* et des *extraits des tableaux du commerce extérieur de la France* des années 1913 à 1916. Quelques chapitres, rédigés par un frère de l'auteur et traitant des *industries chimiques étrangères* (Etats-Unis, Norvège, Suède et Russie), viennent à la suite pour compléter cet ouvrage très documenté.

Des notes bibliographiques, placées au bas des pages, permettront au lecteur de remonter aux sources utilisées par l'auteur.

Etant donné l'effort considérable fait par l'auteur pour documenter ses lecteurs, on aurait mauvaise grâce à lui reprocher la forme quelque peu disparate des statistiques intercalées dans les chapitres de l'important ouvrage qu'il vient de publier et qui est appelé à rendre de réels services à nos collègues.

D. SIDERSKY.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

---

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

---

### Réaction très sensible de l'eau oxygénée fondée sur la formation d'acide dioxytartrique,

Par M. G. DENIGÈS.

Fenton a montré (1) que l'acide tartrique, traité par l'eau oxygénée en présence d'un sel ferreux comme catalyseur, puis additionné d'un alcali caustique, fournissait une coloration violette due à la formation d'un dérivé ferrique de l'acide dioxytartrique ayant pris naissance dans cette réaction.

En en faisant quantitativement varier les divers facteurs, nous avons constaté que, si elle n'était pas d'une très grande sensibilité pour l'acide tartrique, elle permettait, par contre, en se plaçant dans certaines conditions, de caractériser avec une extrême facilité l'eau oxygénée et d'en déceler des traces.

Pour cela, on verse, dans un tube à essai, 2 cc. d'une solution d'acide tartrique à 5 p. 100 et 0 cc. 1 (II gouttes) d'une solution au même titre de sulfate ferroso-ammonique; après mélange, on ajoute, suivant son titre, de I à II gouttes d'eau oxygénée médicinale ou de titre voisin; on peut aller jusqu'à 2 cc. pour les grandes dilutions d'eau oxygénée; on ajoute, après avoir agité, V à VI gouttes de lessive de soude; on agite de nouveau, et il se développe aussitôt une coloration violette.

Une eau oxygénée à 0 vol. 01 et même à 0 vol. 005 — c'est-à-dire de 0 milligr. 04 à 0 milligr. 05 de ce produit dans la prise d'essai — fournit encore une teinte appréciable.

---

### Sur le dosage du carbone dans les aciers par la méthode d'Eggertz,

Par MM. H. LE CHATELIER et F. BOGITCH.

Parmi les procédés de dosage du carbone dans les aciers, la méthode colorimétrique d'Eggertz est certainement la plus simple, mais elle a le défaut de manquer de rapidité et de précision. L'étude systématique de ses différents facteurs doit permettre de l'améliorer notablement.

Rappelons d'abord, d'après Osmond, les phénomènes en jeu. Sous l'action de l'acide nitrique, le fer se dissout rapidement à

(1) *Chem. News*, t. XLIII, p. 110, et *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1882, t. XXI, p. 123.

l'état de nitrate ferrique ; en même temps, le carbone combiné au fer se divise en deux parties, dont l'une se dissout immédiatement et donne une liqueur brune ; l'autre reste au premier moment insoluble à l'état de flocons brunâtres. L'élévation de la température et la prolongation du chauffage décolorent progressivement la solution primitive par dégagement du carbone sous forme d'acide carbonique et de cyanogène. D'autre part, le résidu brun, en se dissolvant, tend au contraire à augmenter la coloration de la liqueur. Ce nouveau carbone disparaît à son tour à l'état gazeux, mais plus lentement que le premier carbone dissous.

Les colorations successives de la liqueur dépendent à la fois de la teneur en carbone de l'acier et de toute une série de conditions étrangères. En s'astreignant à maintenir ces conditions invariables, on peut doser le carbone par une comparaison colorimétrique avec des aciers types de composition connue. C'est là le principe de la méthode d'Eggertz.

La technique usuelle consiste à dissoudre le métal dans l'acide nitrique de densité 1,20, puis à maintenir la solution pendant 2 heures à 80°, de façon à provoquer la disparition complète des flocons charbonneux ; on refroidit, et l'on compare la coloration à celle d'une liqueur type.

Contrairement à la pratique courante, nous avons toujours opéré à la température d'ébullition, ce qui présente le grand avantage d'accélérer l'opération et d'assurer l'invariabilité de la température de réaction.

Dans les tableaux d'expériences, nous définirons, comme suit, les différentes grandeurs : la *concentration des acides*, par la densité de la liqueur à 15°, et la *coloration relative* par le rapport des volumes donnant la même coloration. Nous étudierons successivement l'influence du mode opératoire et celle de la composition, ainsi que l'état chimiques de l'acier.

#### INFLUENCE DU MODE OPÉRATOIRE.

*Concentration des acides.* — L'augmentation de la concentration des acides accélère la dissolution du résidu charbonneux, mais elle ralentit et peut même rendre incomplète, la dissolution de l'acier, par suite des phénomènes bien connus de passivité. La finesse trop grande des copeaux exagère cette difficulté. Avec de l'acide concentré et bouillant, on trouve parfois 25 p. 100 du métal inattaqué après 5 minutes d'ébullition. Voici des résultats relatifs à des poudres d'un acier à 0,85 p. 100 de carbone obtenus

nues par sciage du métal ; l'attaque a été faite à l'ébullition à raison de 50 cc. d'acide par gramme de métal.

Densité de l'acide.	Durée de la dissolution du métal.
1,25 . . . . .	attaque incomplète
1,21 . . . . .	4 minutes 0 secondes
1,19 . . . . .	2 — 30 —
1,175 . . . . .	1 — 30 —
1,16 . . . . .	1 — 30 —
1,14 . . . . .	2 — 0 —
1,11 . . . . .	3 — 0 —

La vitesse maxima d'attaque correspond à des densités comprises entre 1,18 et 1,15.

*Degré de précision de la mesure colorimétrique.* — La précision de la mesure colorimétrique finale semble indépendante de la concentration des solutions en carbone, au moins dans les limites usuelles, entre 2 milligr. et 10 milligr. de carbone par 100 cc. En employant des vases de 35 millim. de diamètre, on arrive sans difficulté à faire les comparaisons à 1/20 près et plus difficilement à 1/50 près. Dans les tableaux suivants, tous les écarts inférieurs à 1/50, soit 2 p. 100, devront être considérés comme inférieurs aux erreurs expérimentales.

La dilution des liqueurs, nécessaire pour les amener à égalité de coloration, peut se faire soit avec de l'eau pure, soit avec une solution de nitrate ferrique obtenue par attaque de fer électrolytique, facile à se procurer aujourd'hui dans le commerce. L'emploi de la solution ferrique est préférable pour le dosage des aciers très pauvres en carbone ; elle annule l'influence de la coloration, faible il est vrai, du sel ferrique.

*Influence de la lumière.* — Les solutions carbonées conservées à la lumière s'altèrent progressivement et finissent même par se décolorer complètement. Une solution renfermant 2 milligr. de carbone par 100 cc. était devenue, après conservation pendant 1 mois devant une fenêtre au midi, aussi incolore que l'eau distillée. Cette décoloration commence très rapidement à se manifester. Un acier à 0,45 p. 100 de carbone, dissous à raison de 1 gr. de métal par 50 cc. d'un acide de densité 1,23, chauffé pendant 5 minutes à l'ébullition, puis refroidi et conservé pendant 3 heures avant la mesure, a donné les résultats suivants :

Conditions d'éclairement.	Coloration relative.
Obscurité . . . . .	1,00
Lumière diffuse . . . . .	0,96
Plein soleil . . . . .	0,69

Les liqueurs types ne peuvent donc se conserver que dans l'obscurité complète, et il semble prudent, même dans ces conditions, de les renouveler au moins tous les huit jours.

On a proposé l'emploi du caramel pour la préparation de types d'une conservation plus assurée. On obtient facilement le caramel en chauffant du sucre de canne ordinaire pendant 30 minutes dans la naphthaline à l'ébullition ; on laisse un peu refroidir, et l'on décante la naphthaline fondue ; on dissout le caramel dans l'eau, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes pour chasser les dernières traces de naphthaline. Avec le caramel provenant de 1 gr. de sucre, on peut préparer de 1 à 2 litres d'une solution de coloration comparable à celle que donnent 10 milligr. de carbone par 100 cc.

Ces solutions sont également sensibles à l'action de la lumière. Après 48 heures de conservation devant une fenêtre au midi, où le soleil avait donné pendant 4 heures chaque jour, on a obtenu les résultats suivants avec deux solutions, correspondant l'une à 2 milligr. de carbone par 100 cc. et l'autre cinq fois plus concentrée.

	Liquueur	
	étendue.	concentrée.
Coloration initiale . . . .	1	1
Coloration finale . . . . .	0,5	0,59

*Influence de la température.* — La température des liqueurs au moment de leur comparaison exerce une influence d'autant plus marquée que leurs teneurs en fer sont plus inégales. A chaud, l'hydrolyse des sels ferriques provoque une coloration particulière, qui vient s'ajouter à celle du carbone. 1 gr. d'acier à 0,45 p. 100 de carbone, dissous dans 50 cc. d'acide de densité 1,23 et chauffé pendant 5 minutes à l'ébullition, a donné une liqueur qui a été chauffée à différentes températures et comparée à la même liqueur froide.

Température	Coloration relative
20° . . . . .	1,00
30° . . . . .	1,00
70° . . . . .	1,04
100° . . . . .	1,24

Aux températures inférieures à 50°, il n'y a donc pas à se préoccuper de l'influence de l'hydrolyse du sel ferrique sur l'intensité de la coloration.

*Limpidité des liqueurs colorées.* — La disparition du dépôt carbonneux isolé sous la première action de l'acide a lieu d'au-

tant plus rapidement que les acides employés sont plus concentrés. Pour les aciers contenant de 0,2 à 0,8 p. 100 de carbone, on obtient, après 5 minutes d'ébullition, les apparences suivantes :

Densité de l'acide.	Limpidité des liqueurs.
1,40 à 1,30 . . .	Complètement limpide.
1,26 à 1,18 . . .	Trouble faible.
1,14 à 1,09 . . .	Très trouble, flocons bruns.

La présence d'un dépôt insoluble rend toujours difficile les comparaisons colorimétriques et les rend même impossibles s'il se sépare en flocons isolés. La présence de ces dépôts augmente rapidement la coloration apparente de la liqueur.

*Durée du chauffage.* — La prolongation du chauffage amène, comme nous l'avons déjà rappelé, la volatilisation de composés de carbone et par suite la décoloration de la liqueur. Voici les résultats obtenus avec deux aciers différents en prolongeant l'ébullition pendant des temps variables :

Durée de l'ébullition.	Coloration relative.	
	Acier à 0,22 de carbone.	Acier à 0,45 de carbone.
3 minutes . . .	1,24	1,17
4 — . . .	1,08	1,07
5 — . . .	1,00	1,00
6 — . . .	0,92	0,97
10 — . . .	0,81	0,77

La vitesse du refroidissement ne joue aucun rôle. En refroidissant par immersion de la fiole dans l'eau froide ou en laissant refroidir à l'air libre, il n'y a pas de différence de coloration. La durée du refroidissement est de 1 minute dans le premier cas et de 10 minutes dans le deuxième.

*Influence du volume de la liqueur acide.* — Le même poids d'acier (1 gr.) a été attaqué par des volumes variables de solutions acides, chauffé pendant 5 minutes à l'ébullition, puis les liqueurs ont été étendues d'eau pour ramener les colorations à égalité. Le métal contenait 0,45 p. 100 de carbone.

Acide de densité 1,22.		Acide de densité 1,14.	
Volume d'acide.	Coloration.	Volume d'acide.	Coloration.
30 cc. . .	1,00	30 cc. . .	0,95
50 — . .	1,00	50 — . .	1,00
80 — . .	1,00	80 — . .	1,04

*Influence de la concentration de l'acide.* — Pour une même teneur en carbone et un même temps de chauffage, les colorations décroissent à mesure que la concentration de l'acide augmente.

L'acidité plus grande de la liqueur et sa température d'ébullition plus élevée accélèrent le dégagement du carbone sous forme de produits gazeux. Voici les résultats obtenus avec deux aciers différents, attaqués par 50 cc. d'acide avec 5 minutes d'ébullition.

Acier à 0,22 de carbone		Acier à 0,85 de carbone.	
Densité.	Coloration.	Densité.	Coloration.
1,30 . . .	1,00	1,26 . . .	1,00
1,26 . . .	1,02	1,24 . . .	1,02
1,22 . . .	1,04	1,18 . . .	1,06
1,18 . . .	1,06	1,14 . . .	1,16
1,14 . . .	1,20	»	»
1,09 . . .	1,30	»	»

Pour l'acier à 0,22 de carbone, les acides de densité 1,14 et 1,09 donnaient, comme cela a été indiqué plus haut, un abondant dépôt floconneux de composés carbonés, conditions défavorables pour un dosage précis.

*Pureté de l'acide.* — On a signalé depuis longtemps l'influence de HCl, dont la présence en quantité notable diminue la coloration. Les expériences suivantes ont été faites avec l'acide nitrique pur de densité 1,23, seul ou remplacé partiellement par les volumes indiqués d'HCl ou de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentrés ou enfin avec de l'acide ordinaire de même densité :

Nature de l'acide.	Coloration.
Acide ordinaire . . . . .	1,00
Acide pur . . . . .	1,02
Acide pur avec 4 p. 100 en volume de HCl . . . . .	0,83
Acide pur avec 5 p. 100 de $\text{SO}^4\text{H}^2$ . . . . .	0,98

L'acide ordinaire, l'acide pur et le même acide additionné de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  sont donc pratiquement équivalents.

*Conditions normales du dosage d'Eggertz.* — Des expériences précédentes on déduit les conclusions suivantes : les acides de densité moyenne comprise entre 1,18 et 1,15 donnent la dissolution la plus rapide du métal ; les acides de densité comprise entre 1,30 et 1,23 conviennent mieux pour obtenir une dissolution rapide des composés carbonés. Enfin une durée d'ébullition de 5 minutes paraît convenable. On réalise les conditions les plus avantageuses en faisant la dissolution du métal avec un acide étendu et en ajoutant ensuite un acide plus concentré pour achever la dissolution du carbone. D'où le mode opératoire suivant :

L'acier, pris en tournures ou limailles assez fines, placé dans une fiole conique de 250 cc., est additionné, pour 1 gr. de métal, de 20 cc. d'acide froid de densité 1,16, puis chauffé rapidement

de façon à atteindre l'ébullition en 1 minute ; on laisse bouillir encore pendant 1 minute, puis on ajoute 30 cc., d'acide bouillant de densité 1,33, et l'on continue l'ébullition pendant 3 minutes. L'opération dure ainsi au total 5 minutes. On refroidit rapidement en plongeant la fiole dans une terrine pleine d'eau et en agitant ; le refroidissement dure 1 minute. On fait alors la comparaison colorimétrique avec un type de composition connue ou avec une solution de caramel préparée à l'avance et correspondant à un type donné. (à suivre).

---

### Les piquettes et leur conservation,

PAR M. P. CARLES.

Lorsque le marc de vendange écoulé a été mis à la presse, il renferme encore deux éléments précieux : l'un est représenté par une proportion de vin interposé qui est d'environ 50 p. 100, et l'autre par du bitartrate de potasse ou tartre, sel propre du seul raisin. Nous allons voir que l'alimentation en boisson apprécie ce sel en notre pays autant que la panification à l'étranger pour laquelle nous sommes en Europe les principaux exportateurs.

Sur les 50 p. 100 de vin interposé que contient le marc de raisin, 45 p. 100 peuvent être enlevés par la diffusion, sans qu'on ait à craindre le mouillage (1). Mais ce résultat ne peut être atteint que grâce à un habile tour de main ; la diffusion exige un outillage spécial et surtout une conscience très sévère. Aussi n'a-t-elle jamais été employée dans le sud-ouest de la France. On lui préfère l'arrosage au tourniquet ou d'autres procédés qui font du vin franchement mouillé — appelé en Languedoc 1/2 vin — non marchand sans doute, mais très apprécié pour la consommation familiale. Cette première piquette est de conservation aisée si elle est soignée comme le vin de goutte.

Après le lavage restreint du marc, d'autres vont plus loin et en font un second plus abondant. C'est à celui-ci que le monde viticole réserve plus spécialement le nom de *piquette*.

Ce lavage ultime produit un breuvage qui a bien son cachet particulier : peu coloré, d'odeur vineuse faible, mais tout à fait individuelle, titrant un demi degré alcoolique en moyenne, contenant de 3 à 5 gr. d'extrait sec à peine, il se distingue surtout, en dehors de la saveur de marc, par un goût aigrelet persistant dans la bouche et l'arrière-gorge, ce qui lui communique une

(1) *La Diffusion*, par Roos, 1915, p. 112 (Editeur Masson et Cie, 120 boul. St-Germain, Paris).

vertu désaltérante particulière. L'impression ressentie est quelque chose comme l'effet d'un grain de verjus qu'on s'efforceraient d'user lentement avec la langue. Voilà ce qui fait son principal mérite au près des gens travaillant en plein soleil.

En réalité, cette piquette est surtout une solution de bitartrate de potasse ou tartre, sel toujours surabondant dans les marcs de vendange. Cette solution se conserve relativement bien pendant l'hiver, mais, lorsqu'arrivent les chaleurs, elle est envahie par des microorganismes au nombre desquels domine celui de la tourne ou pousse du vin, celui qu'on désigne parfois à tort sous le nom de microbe du mildiou. On sait qu'il a une prédilection pour l'acide tartrique et que, dans le vin notamment, il détruit non seulement tout celui qu'il contient en dissolution, mais aussi celui qui, avec les années, s'est fixé dans le bois des fûts (1). Il n'a pas toutefois le pouvoir de détruire la potasse, agent minéral impérissable, de telle sorte qu'une piquette altérée n'est guère plus acide, son tartre ayant été transformé en sel alcalin de potasse.

Lorsqu'une piquette en est arrivée à ce degré d'altération, il n'y a aucun remède à lui appliquer. Si le mal n'est que commençant, on peut l'arrêter avec 50 gr. d'acide tartrique par hectolitre, qu'on fait dissoudre dans un sachet introduit par la bonde. Le mieux est d'agir préventivement à l'aide d'un léger méchage, auquel on adjoint 100 gr. de crème de tartre concassée par hectolitre, avec un sachet en suspension, comme tout à l'heure.

Rappelons que cette crème de tartre ou bitartrate de potasse, qu'on trouve raffinée dans les pharmacies et les maisons de drogueries, peut être remplacée sans grand désavantage, par le sel brut, mais cristallisé. Ce sel est bien connu des gens de chai qui le trouvent adhérent au bois des barriques et brillant dans les grosses lies. On dirait parfois du sable rouge dans les vins rouges, blanc dans les blancs.

Eh bien, voilà l'élément principal des piquettes des vignerons et agriculteurs, voilà l'élément désaltérant par excellence ; voilà ce qui est diurétique dans cette boisson ; voilà ce qui régularise l'émission des urines des gens suralimentés en viande ou des hommes de chai dont les reins sont surmenés par une absorption exagérée de vin pur.

---

(1) Les fûts qui ont contenu de la piquette altérée à ce point sont désormais inutilisables, quoiqu'on fasse, pour contenir un vin sain. Ils donneront fatalement au vin un goût de piquette altérée.

## Evaluation de l'alcalinité des cacao et recherche des substances alcalines ajoutées,

par M. X. ROCQUES.

Le décret du 19 décembre 1910, articles 17 et 18, prescrit que le qualificatif *pur* s'applique exclusivement aux produits dénommés *cacaos en poudre* ou *poudre de cacao*, obtenus par la pulvérisation, après dégraissage partiel de la pâte de cacao, ainsi qu'à ce même produit solubilisé sans addition de substances chimiques.

Le décret ne considère pas comme une falsification l'addition, aux amandes de cacao destinées à la préparation de la poudre de cacao, de carbonates alcalins ou d'alcalis, à condition que la quantité ajoutée ne dépasse pas 5 gr. 75 de carbonate de potasse, ou une quantité équivalente d'un autre carbonate alcalin, pour 100 de cacao supposé sec et dégraissé, et que la poudre ainsi obtenue ait conservé, sans addition d'une substance susceptible de l'acidifier, une réaction légèrement acide.

La méthode officielle pour l'analyse des chocolats et des cacao (*Ann. des Falsifications*, août 1911, p. 418) complète ces indications en ajoutant :

« Le pourcentage de l'alcalinité exprimé en carbonate de potasse pour 100 de cacao sec et dégraissé, ne doit pas excéder 2,75 p. 100 dans les produits qui n'ont reçu aucune addition d'alcali, et les cacao solubilisés, préparés conformément à l'article 18 du décret précité, ne doivent pas excéder 5,75 + 2,75, soit 8,50 p. 100 de carbonate de potasse. »

Il ressort donc de ces prescriptions que, lorsque l'alcalinité des cendres d'un cacao n'est pas supérieure à 2,75 p. 100, celui-ci peut être vendu sous le nom de *cacao pur* ; s'il excède cette limite, il doit être dénommé *cacao solubilisé*.

Or, M. Arpin a montré (1) que des cacao *purs* peuvent normalement renfermer une proportion de substances alcalines notablement supérieure à 2,75 p. 100.

Nous avons eu l'occasion de faire la même constatation ; aussi estimons-nous, comme lui, qu'il y a lieu de modifier la méthode actuellement employée pour doser l'alcalinité des cacao.

Nous proposons d'effectuer les dosages suivants : *cendres totales*, *cendres insolubles* et *solubles dans l'eau* ; *alcalinité des cendres solubles* ; *dosage de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> dans les cendres solubles*.

Voici la technique que nous avons adoptée : on effectue d'abord

(1) *Annales des falsifications*, 1917, p. 10.

le dosage de l'humidité et de la matière grasse : soient H et G la proportion centésimale de ces deux éléments.

On prend un poids de cacao égal à  $\frac{500}{100 - (H + G)}$ , c'est-à-dire représentant 5 gr. de cacao dégraissé et sec ; on le place dans une capsule de platine ; on calcine au rouge naissant dans un moufle ; au moyen d'un fil de platine, on agite le contenu de la capsule pour activer la combustion du charbon ; lorsque celle-ci paraît être réalisée, on retire la capsule du moufle ; lorsque la capsule est froide, on ajoute un peu d'eau et une pincée de cristaux de carbonate d'ammoniaque pur ; on mouille entièrement les cendres avec la solution ; on évapore ; on porte la capsule pendant un instant au rouge naissant, puis on laisse refroidir, et l'on pèse les cendres. Le poids obtenu, multiplié par 20, donne les cendres totales de 100 gr. de cacao dégraissé et sec.

Pour obtenir les cendres solubles, on arrose les cendres avec un peu d'eau bouillante ; au moyen d'une petite baguette de verre aplatie à son extrémité, on triture les cendres pendant quelques minutes, en les chauffant sur un petit bec Bunsen de manière à les maintenir à une température voisine de l'ébullition ; on décante le liquide sur un petit filtre placé sur une fiole conique de 200 cc. environ ; on fait ainsi 5 ou 6 traitements, suivis de décantations, puis on lave la baguette et le filtre à l'eau bouillante.

Le filtre et son contenu sont alors replacés dans la capsule ; on sèche ; on calcine au rouge naissant ; on pèse les cendres insolubles. La différence entre le poids des cendres totales et celui des cendres insolubles indique le poids des cendres solubles.

Lorsque la fiole conique renfermant les cendres solubles est refroidie, on ajoute 1 goutte de solution de tropéoline, et l'on titre au moyen de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  N/2. Le nombre de cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  employé, multiplié par 0,69, donne l'alcalinité p. 100 de cacao dégraissé et sec, exprimée en  $\text{K}^2\text{CO}^3$  (cette alcalinité, déterminée en présence de la tropéoline, correspond à  $\text{CO}^2 + 1/3$  de  $\text{P}^2\text{O}^5$ ). Pour obtenir l'alcalinité correspondant à  $\text{CO}^2$  seulement, on ajoute un excès de 5 cc. environ de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  N/2, de manière à faire un volume total de 10, 15 ou 20 cc. ; on chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes ; on laisse refroidir et l'on titre par NaOH N/2 en présence de la phénolphthaléine. Les liqueurs acide et alcaline doivent être très soigneusement ajustées.

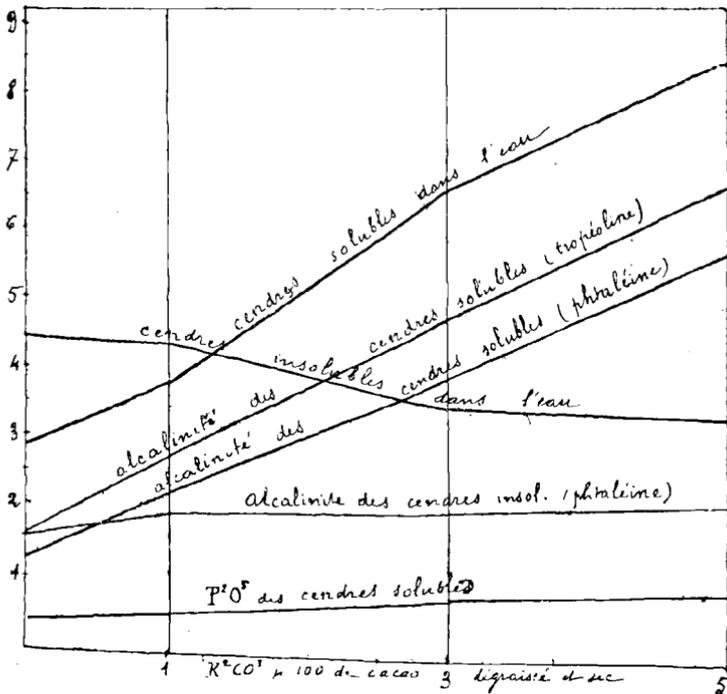
Soit N le nombre de cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ajoutés ; n le nombre de cc. de NaOH utilisés ; l'alcalinité exprimée en  $\text{K}^2\text{CO}^3$  sera  $(N - n) \times 0,69$ .

La liqueur ayant servi au dosage de l'alcalinité est utilisée au

dosage de  $P^{2}O^{5}$ . Cette liqueur est versée dans un verre à pied ; on y dissout une pincée de chlorhydrate d'ammoniaque pur, puis on ajoute successivement 20 cc. de citrate d'ammoniaque, 50 cc. d'ammoniaque et 10 cc. de solution magnésienne. Le poids de phosphate de magnésie, multiplié par 12,8, donne  $P^{2}O^{5}$  p. 100 de cacao dégraissé et sec.

Ces divers éléments (cendres solubles, cendres insolubles, alcalinité et  $P^{2}O^{5}$ ) permettent de se rendre compte si le cacao est pur ou s'il a été alcalinisé, et, dans ce dernier cas, d'évaluer la quantité d'alcali ajouté.

Afin de se rendre compte des modifications apportées à la composition du cacao par l'alcalinisation, il suffit de jeter un coup d'œil sur le graphique ci-dessous, dans lequel figurent les résul-



tats obtenus, d'une part, avec de la poudre de cacao pure et, d'autre part, avec la même poudre additionnée de 1, 3 et 5 p. 100, de  $K^{2}CO^{3}$ . On a porté en abscisses les teneurs exprimées en grammes p. 100 de cacao dégraissé et sec et en ordonnées les proportions de  $K^{2}CO^{3}$  ajouté.

On constate que les cendres solubles vont en augmentant, tandis

que les cendres insolubles diminuent. Le rapport  $\frac{\text{cendres insolubles}}{\text{cendres solubles}}$ , qui est voisin de 2 pour le cacao pur, devient égal, puis inférieur à l'unité.

L'alcalinité des cendres solubles, ainsi que la teneur en  $\text{P}^2\text{O}^5$  des cendres solubles, vont en croissant.

La différence des teneurs en alcalinité déterminées en présence de la tropéoline et de la phénolphthaléine est proportionnelle à la teneur en  $\text{P}^2\text{O}^5$ , ainsi qu'il y avait lieu de le prévoir.

Quant à l'alcalinité des cendres insolubles, elle croit légèrement, ce qui est facile à concevoir,  $\text{CO}^2$  s'étant en partie substitué à  $\text{P}^2\text{O}^5$ , qui est passé dans les cendres solubles.

Pour la détermination de la proportion d'alcali ajouté au cacao, il est nécessaire d'établir les limites dans lesquelles varient, pour les cacaos purs, les éléments dont nous venons de parler. Il faut, pour cela, faire l'analyse d'un assez grand nombre de cacaos purs. Nous n'en n'avons pas actuellement une quantité suffisante pour donner des chiffres maxima qui pourraient servir de normes. Il serait intéressant que ceux de nos collègues qui peuvent se procurer des cacaos purs, de provenance ou de qualités variées, complètent cette documentation. Nous indiquerons prochainement les résultats obtenus dans l'analyse de divers cacaos purs.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Dosage rapide du manganèse et du chrome dans les aciers.** — M. TRAVERS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 30 juillet 1917).

*Dosage du manganèse dans l'acier au carbone.* — L'auteur prend 0 gr. 20 d'acier, qu'il attaque par 20 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1,1$ ); il ajoute ensuite 30 cc. d'eau froide, de façon que le liquide soit ramené à une température de  $40^\circ$  à  $50^\circ$ ; il verse 5 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent et de 1 cc. à 1 cc. 5 de solution saturée de persulfate d'ammoniaque; il agite; au bout de 3 minutes, apparaît une couleur violette; il verse le mélange dans 100 cc. d'eau froide ( $15^\circ$ ), et il titre immédiatement avec la liqueur arsénieuse jusqu'à disparition de la teinte rose. Si la teneur de l'acier en manganèse est faible, il y a simplement décoloration; si elle dépasse 0,5 p. 100, il se produit une coloration jaune-verdâtre.

M. Travers recommande d'opérer avec une liqueur arsénieuse telle que 1 cc. = 0,10 de Mn p. 100; cette liqueur correspond volume à volume à une solution de permanganate de potasse renfermant 0 milligr. 2 de Mn par cc.; on l'obtient en pesant 0 gr. 65 d'acide arsénieux pour 1 litre.

Si l'on ne dépasse pas les proportions de catalyseur et de persulfate indiquées, et si la température de la liqueur, au moment du titrage, est inférieure à 30 degrés, il ne se produit aucune réoxydation pendant plusieurs minutes ; le dosage reste donc précis.

L'oxydation du manganèse peut se produire à froid, mais elle est plus lente ; on peut l'accélérer au bain-marie (70°).

*Dosage du manganèse dans les aciers spéciaux.* — La méthode ci-dessus s'applique très bien aux aciers spéciaux et remplace la méthode Volhard, moins sensible et plus longue.

Dans le cas des aciers au chrome, le persulfate oxyde le chrome ; le virage au jaune franc du chromate indique la limite du dosage du manganèse.

Tous les aciers spéciaux (au Cr, W, V, Mo) sont facilement attaqués par l'acide nitrique en s'aidant du persulfate d'ammoniaque, et, au besoin, de quelques gouttes d'acide fluorhydrique pur.

Le dosage du manganèse reste précis tant que la teneur en chrome ne dépasse pas 5 à 6 p. 100 ; au delà, et surtout pour de faibles teneurs en manganèse (moins de 0,15 p. 100), il doit être effectué sur une prise spéciale, après séparation du manganèse à l'état de bioxyde.

Avec quelques modifications, M. Travers a pu appliquer cette méthode aux fontes, fontes spéciales, minerais de fer et de manganèse, laitiers, laitons, bronzes.

*Dosage du chrome dans les aciers au chrome.* — En milieu de concentration acide suffisante (20 cc. d'acide nitrique à 36° B<sup>e</sup> p. 100 cc. de liqueur), l'acide arsénieux réduit quantitativement les chromates d'après l'équation théorique :



On verse un faible excès de liqueur arsénieuse, et l'on revient avec la liqueur équivalente de permanganate de potasse.

Le liquide arsénieux doit être à 0 gr. 65 par litre.

Si l'on désigne par  $n$  le nombre de cc. de liqueur utilisés,

$$\text{Cr p. 100} = 6n \times 0,114.$$

Cette méthode s'applique en présence de tous les métaux étrangers, même du vanadium, qui accompagne le chrome dans beaucoup d'aciers à outils ; il n'en serait pas de même d'une liqueur de sel ferreux ou de chlorure titanéux, qui réduirait en même temps l'acide vanadique. La liqueur arsénieuse présente, d'autre part, l'avantage d'être très stable.

La méthode précédente permet de doser le manganèse et le chrome avec une précision voisine du centième pour des teneurs de 1 p. 100. Dans le cas des aciers, même des aciers à outils, les deux chiffres peuvent être connus en un quart d'heure environ : la méthode est donc intéressante pour les laboratoires sidérurgiques à cause de sa rapidité.

**Dosage des matières amylacées dans les conserves de viande et les produits de charcuterie.** —

M. CHALLET (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* 1917, n° 1). — Les règlements permettent d'ajouter à certains produits de charcuterie une proportion de matières amylacées ne dépassant pas 5 p. 100, et cela sans que cette addition soit explicitement signalée aux acheteurs.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour le dosage de ces matières amylacées, mais on ne saurait compter sur leur exactitude absolue ; d'autre part, celles qui donnent les meilleurs résultats exigent des manipulations longues et délicates.

La méthode que propose M. Challet comporte deux dosages : celui des réducteurs totaux (quantité de matières réductrices obtenues après hydrolyse complète du produit, cette quantité étant exprimée en glucose) et celui des réducteurs directs (sucres réducteurs existant dans le produit et exprimés également en glucose).

*Dosage des réducteurs totaux.* — On prend 5 ou 10 gr. du produit convenablement divisé et rendu homogène, qu'on introduit dans un ballon de 100 cc. environ ; on ajoute 50 cc. de la solution suivante :

Eau distillée . . . . .	400 cc.
Chlorure de sodium . . . . .	100 gr.
HCl (D = 1,25) . . . . .	110 cc.

On agite ; on adapte au ballon un tube droit d'une longueur de 50 centim. environ ; on place le ballon au bain-marie bouillant pendant une heure ou deux, en agitant de temps en temps ; après refroidissement, on décante dans un ballon jaugé de 100 cc., en versant le mélange sur un petit entonnoir au fond duquel on a placé une fine toile de laiton destinée à retenir la matière grasse solidifiée et les autres particules solides ; on lave le ballon à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, qu'on laisse refroidir avant de la verser dans le ballon ; on défèque le liquide soit avec 5 cc. de sous-acétate de plomb liquide, soit avec 5 cc. de liqueur de Courtonne (dans ce cas, il faut neutraliser préalablement avec de la soude ou avec du bicarbonate de soude et achever la neutralisation avec le carbonate de chaux), soit avec 10 cc. de solution d'acide phosphotungstique (20 gr. de tungstate de soude, 100 gr. d'acide phosphorique (D = 1,13) et 100 gr. d'eau, aciduler avec HCl et filtrer), soit encore avec 10 cc. de solution de métaphosphate de soude à 5 p. 100, soit enfin avec quelques cc. de réactif de Patein ; on complète 100 cc. avec de l'eau bouillie ; on agite, et l'on filtre. Si le liquide est trop coloré, on le traite par le noir animal ; on dose les réducteurs dans le filtratum à l'aide de la liqueur cupropotassique avec ou sans addition de ferrocyanure de potassium.

Si la dose de réducteurs est trop faible, on effectue le dosage par différence ; à cet effet, on prend une solution de glucose à 0,25 p. 100 ; on détermine exactement le volume de cette solution

nécessaire pour réduire 10 cc. de liqueur cupro-potassique ; soit  $n$  ce volume. Dans un deuxième essai, on prend 10 cc. de liqueur cupro-potassique, à laquelle on ajoute 10 cc. de la solution dans laquelle on veut doser les sucres réducteurs ; on refait bouillir pendant une minute, et l'on ajoute de la solution de glucose jusqu'à réduction complète ; soit  $n'$  le nombre de cc. de cette solution ;  $n - n'$  représente la quantité de glucose contenue dans les 10 cc. de liqueur déféquée. La quantité de glucose contenue dans  $n - n'$  cc. de la solution de glucose est représentée par la formule  $(n - n') \times 0,0025$ . Connaissant la quantité de glucose contenu dans 10 cc. de la solution déféquée, il est facile d'établir le pourcentage du produit.

M. Challet a ajouté, à divers pâtes de composition connue, des quantités déterminées de farine de riz, de dextrine, de mie de pain, et il a toujours retrouvé exactement les quantités de ces matières amylacées.

*Dosage des réducteurs directs.* — Pour faire le dosage des réducteurs directs, il faut d'abord les séparer en totalité des éléments dans lesquels ils sont englobés, et cette extraction présente des difficultés. Le véhicule d'extraction que recommande M. Challet est l'alcool à 25°, qui présente l'avantage de ne pas altérer le produit, de le pénétrer facilement, de dissoudre aisément les sucres, à l'exclusion de l'amidon et des matières albuminoïdes.

On prend 50 gr. du produit à traiter, qu'on introduit dans une carafe jaugée de 100 cc., et l'on remplit la carafe jusqu'au trait avec l'alcool à 25° ; on bouche la carafe ; on agite pour désagréger le produit ; on filtre après un contact de 24 heures à froid. Le filtratum ne colore pour ainsi dire pas l'iode. On y dose le sucre par la liqueur cupro-potassique, avec ou sans addition de ferrocyanure, comme pour les réducteurs totaux. Comme la quantité de sucre est ordinairement faible, on pourrait concentrer la liqueur, mais M. Challet préfère recourir à la méthode par différence déjà employée pour le dosage des réducteurs totaux.

Si le phénomène de réduction de la liqueur cupro-potassique manque de netteté, on peut déféquer le filtratum ; les substances déféquantes indiquées plus haut peuvent être indifféremment employées, mais à condition de n'en mettre qu'une proportion minime.

Il arrive parfois que ces déféquants provoquent la formation d'un précipité colloïdal dont la séparation nécessite des filtrations répétées ; aussi est-il préférable d'opérer sur le filtratum non déféqué, mais simplement traité par le noir animal.

Les chiffres qu'on obtient par ce procédé sont généralement un peu supérieurs à ceux obtenus par les autres procédés.

Connaissant les quantités de *réducteurs totaux* et de *réducteurs directs* exprimés en glucose fournies par un poids donné de produit, il s'agit de déterminer la quantité d'amidon dont le produit

a été additionné. Cette détermination peut être faite, sinon mathématiquement, du moins avec une approximation suffisante.

Le chimiste chargé de l'expertise doit commencer par se renseigner pour savoir comment le produit a été préparé et quelles sont les substances entrant dans sa composition ; pour cela, il aura recours à l'examen direct du produit et à la dégustation ; il interrogera le fabricant.

Trois cas peuvent se présenter :

1<sup>o</sup> Le produit à expertiser est composé de viande, de graisse et de foie d'un animal donné ; on consulte alors les chiffres qui ont été indiqués concernant la teneur des divers foies en glycogène, en glucose et en réducteurs totaux ; on calcule pour la quantité centésimale du foie que renferme le produit, et l'amidon est alors égal à la quantité de réducteurs totaux exprimée en glucose  $\times 0,90$ .

S'il y a plusieurs variétés de foie, on procède de même.

2<sup>o</sup> Si le produit ne renferme pas de foie, il suffit de tenir compte des réducteurs directs provenant des viandes et d'appliquer la formule suivante :

(réducteurs totaux — réducteurs directs)  $\times 0,90$ .

3<sup>o</sup> Si l'on n'a aucune indication sur la composition et la préparation du produit et si, par la dégustation, on ne constate pas la présence de foie, on applique la formule indiquée au 2<sup>o</sup>.

Si, au contraire, la dégustation décèle la présence du foie, comme on ignore la nature de ce foie et sa proportion exacte, on effectue le calcul suivant :

réducteurs totaux — (réducteurs directs  $\times 2$ )  $\times 0,90$ .

On multiplie par 2 les réducteurs directs parce que, le plus souvent, dans les foies d'animaux, au moment où ils sont employés, c'est-à-dire 24 heures après la mort de l'animal et quelquefois davantage, il peut rester autant de glycogène non modifié que de glucose formé. D'ailleurs, si la formule ci-dessus n'est qu'approximative, l'erreur sera toujours au bénéfice du fabricant.

Si, par hasard, le produit expertisé contenait une proportion assez grande de lactose, ce qui pourrait se produire dans les cas où le fabricant ajouterait du lait à ses pâtés, la teneur en amidon trouvée par la formule ci-dessus serait sensiblement trop faible. Dans ce cas, on serait mis sur la voie par le chiffre relativement élevé des réducteurs directs, et il serait facile de caractériser et de doser le lactose dans le liquide préparé pour le dosage des réducteurs directs.

Quant au saccharose, son emploi est très rare ; si cependant le fabricant alléguait sa présence dans le produit pour contester les résultats de l'analyse, il serait facile de contrôler ses dires par l'examen du liquide servant à la détermination des réducteurs directs.

M. Challet termine son article en faisant remarquer qu'à cause

des difficultés que présente, dans la pratique, l'homogénéisation des produits animaux (chair, graisse, viscères, etc.), il arrive souvent que, malgré l'emploi de machines plus ou moins perfectionnées, les matières amylacées ajoutées ne sont pas également réparties dans la masse, de telle sorte que, d'une boîte à l'autre, l'expert peut constater un écart qui peut aller jusqu'à 10 p. 100 en plus ou en moins.

D'après M. Challet, l'expert ne peut que signaler les quantités qu'il a trouvées, mais il estime que les juges devraient s'abstenir de prononcer une condamnation dans les cas où cet écart de 10 p. 100 ne serait pas dépassé.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Comparaison entre l'acide barbiturique, l'acide thiobarbiturique et la malonylguanidine comme précipitants quantitatifs du furfurole.** — MM. A. W. DOX et G. P. PLAISANCE (*The Analyst*, 1916, p. 384). — Unger et Jüger (1) ont appliqué l'acide barbiturique au dosage du furfurole, mais il paraît nécessaire d'employer un très grand excès d'acide pour obtenir une précipitation complète. Ce réactif a l'avantage de ne pas précipiter l'hydroxyméthylfurfurole. Les auteurs ont trouvé cependant que l'acide thiobarbiturique  $\text{CH}_2(\text{CO})_2(\text{AzH})_2\text{CS}$  est bien préférable au premier comme précipitant. Ce composé a été préparé suivant la méthode de Fischer et Diltrey (2) : on dissout dans un peu d'alcool deux fois la proportion théorique de sodium ; on mélange, avec 16 gr. d'éther malonique et 7 gr. 6 de thio-urée préalablement dissoute dans l'alcool absolu ; on chauffe le mélange pendant 15 heures dans un tube scellé à 105°, et le produit obtenu, acidifié par HCl, laisse séparer une poudre cristalline légèrement jaunâtre, contenant 19,6 p. 100 d'azote. La précipitation du furfurole s'obtient dans une solution contenant 12 p. 100 d'HCl, maintenue à la température du laboratoire et amenée au volume de 400 cc. en employant un léger excès d'acide thiobarbiturique comme dans le cas de la phloroglucine, et, après avoir attendu pendant une nuit, on recueille le précipité sur un filtre et on le sèche à 100° jusqu'à poids constant.

Dans le cas de la malonylguanidine, la condensation avec le furfurole n'est pas quantitative.

Avec l'acide thiobarbiturique, au contraire, le poids réel du furfurole se retrouve en employant des proportions de celui-ci

(1) *Ber.*, 1902, **35**, 4410, et 1903, **36**, 1222.

(2) *An.*, 1904, **335**, 350.

variant de 11 à 60 milligr. Les proportions variées du précipitant employées en excès n'ont qu'une légère influence. Le précipité, qui est constitué par la furfurolmalonylthio-urée ( $C^8H^5O^3Az^2S$ ) est jaune brillant, très floconneux et très volumineux ; il est insoluble dans les acides dilués froids, dans l'alcool, l'éther de pétrole, l'alcool méthylique, l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone et l'essence de térébenthine. Il se dissout au contraire très rapidement dans l'ammoniaque, la pyridine et les alcalis caustiques, en donnant une solution d'un bleu-verdâtre, laquelle perd sa couleur graduellement. Il est essentiel que l'acide thiobarbiturique employé soit parfaitement pur et exempt de dicyandiacétylthio-urée, dont la présence deviendrait une cause d'erreur dans le dosage. Il est à recommander que l'éther malonique employé pour cette préparation soit soumis à des saponifications et éthérifications répétées plusieurs fois avant de faire la condensation avec la thio-urée. De plus, l'acide thiobarbiturique doit être purifié par une ou deux cristallisations de son sel de sodium.

Le méthylfurfurol est aussi précipité par l'acide thiobarbiturique ; la présence de ce corps peut être constatée dans le produit de condensation par l'analyse de celui-ci. Le composé méthylique contient 11,86 p. 100 d'azote et 13,56 p. 100 de soufre, tandis que celui dû au furfurol accuse 12,6 p. 100 d'azote et 14,41 p. 100 de soufre.

H. C.

---

### **Crayons à copier et examen de leur écriture. —**

M. C. A. MITCHELL (*The Analyst*, 1917, p. 3). — L'auteur a eu l'occasion d'étudier, pour des procès, l'intéressante question des pigments colorés employés pour la fabrication des crayons colorés à copier.

Voici les méthodes que l'auteur a employées pour déterminer les constituants de ces pigments.

*Humidité.* — 0 gr. 25 à 0 gr. 30 de la mine du crayon, finement pulvérisée, sont séchés à l'étuve à eau jusqu'à poids constant.

*Matière colorante.* — On traite la mine pulvérisée par de petites quantités d'alcool à 95° chaud, en décantant chaque fois sur un petit filtre et continuant le lavage jusqu'à élimination complète de la couleur. Les filtrats alcooliques réunis sont évaporés, et le résidu est séché à l'étuve jusqu'à poids constant. Dans certains autres cas, la proportion de matière colorante a été déterminée par différence.

L'auteur a également employé une méthode colorimétrique consistant à comparer une portion aliquote de l'extrait alcoolique avec une solution de violet de méthyle contenant 0 gr. 05 de cette matière colorante dans 50 cc. d'alcool. L'objection à faire à cette méthode colorimétrique est que la matière colorante type prise pour base et celle contenue dans le pigment ne sont pas nécessairement au même degré de pureté.

*Substances insolubles dans l'alcool.* — Le filtre qui a servi à filtrer les liquides alcooliques est soigneusement retiré de l'entonnoir ; on enlève au moyen d'un pinceau toutes les particules insolubles qu'il pourrait contenir ; on réunit celles-ci au résidu insoluble resté dans le récipient contenant la solution alcoolique. Cet insoluble est séché à l'étuve jusqu'à poids constant.

*Carbone.* — L'insoluble dans l'alcool, déterminé comme il vient d'être dit, est chauffé dans une capsule de platine recouverte d'un couvercle plat. Quelquefois le graphite brûle complètement et très rapidement ; d'autres fois, il est nécessaire, pour activer sa combustion, d'y introduire à plusieurs reprises de petites quantités de nitrate d'ammoniaque. En maintenant la capsule couverte, il est possible d'éviter toute perte de substance pendant la déflagration.

*Résidu fixe à la calcination.* — Celui-ci est porté à l'ébullition avec HCl ; s'il existe du fer et de l'alumine, ceux-ci sont dosés à la manière habituelle.

L'auteur a étudié ainsi 21 crayons choisis parmi les marques les plus connues, et les résultats montrent que la matière colorante varie de 21 à 51 p. 100 du poids du pigment total.

Une partie des cendres provient du graphite originel, et il est seulement possible de faire une estimation approximative des proportions relatives de graphite et de kaolin. Le graphite ordinaire contient seulement de 50 à 70 p. 100 de carbone, mais la meilleure sorte employée généralement pour la fabrication des crayons ne contient guère plus que 3 ou 4 p. 100 d'impuretés (oxyde de fer, silice, etc.).

Lorsque la proportion de cendres est inférieure à 5 p. 100, comme c'est le cas pour les nos 4, 12, 13, 16, 17, 20 et 21, il est probable que la matière minérale provient seulement du graphite employé.

La proportion des matières minérales varie, dans les crayons étudiés, de 2,79 à 56,11 p. 100. En augmentant de 5 p. 100 la perte obtenue par calcination, on peut avoir approximativement la proportion de graphite impur employé à la fabrication du crayon.

Les pigments colorés, formant les crayons examinés, peuvent être classés en quatre groupes principaux : 1° ceux dans lesquels la matière colorante a été incorporée avec du graphite seulement ; 2° ceux dans lesquels la matière colorante a été incorporée avec des proportions approximativement égales de graphite et de kaolin (nos 2, 3, 5 et 8) ; 3° ceux dans lesquels le kaolin est largement en excès (nos 1, 6, 7, 9, 10, 18 et 19) ; et 4° un cas seulement (n° 15) dans lequel le graphite prédomine.

*Propriétés copiantes.* — Deux copies consécutives sur papier humecté d'eau ont été faites avec chacun des crayons étudiés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le n° 3 et le n° 12. Les plus mauvais résultats ont été donnés avec les nos 16, 18 et 19.

Les propriétés copiantes des crayons paraissent dépendre non seulement de la proportion de matière colorante, mais aussi de l'influence des matières étrangères qui accompagnent celle-ci. Par exemple, le n° 19, qui contient une très grande proportion de matière colorante par rapport à celle des autres crayons, mais qui contient une forte proportion d'alumine, donne une très mauvaise copie, tandis que le n° 14, qui contient une proportion moyenne de matière colorante, mais qui ne renferme pas d'alumine, donne une très bonne copie. La nature du graphite dans le pigment paraît aussi avoir une influence sur les propriétés copiantes. Le n° 4, par exemple, dans lequel la charge est faite principalement de graphite, donne une copie relativement pauvre, comparée à celle donnée par le n° 2, qui contient environ la même proportion de matière colorante, incorporée avec un mélange de graphite et de kaolin ; la meilleure copie a été donnée par le n° 12, dans lequel la charge était due à du graphite seulement.

*Différenciation des pigments dans l'écriture.* — Il est possible de distinguer entre eux beaucoup de ces pigments par la différence de la coloration dans l'écriture. Par exemple, les pigments qui contiennent une forte proportion de kaolin sont plus brillants comme teinte que ceux dans lesquels le graphite prédomine ; les couleurs intermédiaires peuvent encore être différenciées avec l'aide du microscope.

Pour cette comparaison des couleurs, et aussi pour l'étude de l'action des réactifs divers sur l'écriture, l'auteur a employé le microscope de comparaison imaginé par A.-S. Osborn, de New-York.

La manière de se comporter avec différents solvants permet de différencier les pigments entre eux.

Si une goutte d'eau est placée sur une partie de l'écriture, on peut observer, au bout de quelques minutes, des différences notables entre divers pigments. Dans quelques cas (nos 2, 3, 4, 5, 6 et 12), il se produit une solution immédiate de la couleur, tandis que, pour d'autres (nos 10, 11, 17, 18 et 19), la goutte d'eau reste incolore pendant 5 minutes et même davantage. L'auteur a étudié ainsi l'action de l'éther et celle de l'acide acétique, et il a remarqué des différences très nettes et très caractéristiques entre les divers pigments.

*Essais chimiques.* — La matière colorante des pigments peut être rapidement extraite en plaçant une goutte d'acide acétique ou d'alcool sur une portion de l'écriture et en y appliquant ensuite du papier à filtre, qu'on laisse sécher ensuite spontanément.

Les réactions colorées des matières colorantes diffèrent suivant que les taches sont sur du papier à filtre ou bien sur du papier collé.

Comme exemples, l'auteur a obtenu les résultats suivants avec des échantillons de violet de méthyle et de cristal violet.

*Composition du pigment des crayons à copier.*

N°	Description	Origine	Date	Humidité (à 100°)	Residu insoluble dans l'alcool	Matière colorante	Perte par calcination (graphite)	Cendres (kaolin etc.)	Remarques
1	American Pencil Co, Duplex, bleu	U. S. A.	1911	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	Cendres rouges, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 14,54 p. 100.
2	— violet	U. S. A.	1916	2,35	76,45	21,20	27,09	47,36	Cendres blanches, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 2,19 p. 100. Traces de fer.
3	« Ink Eau » n° 160	U. S. A.	1916	7,48	51,53	40,99	25,48	26,36	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> et Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 0,59 p. 100.
4	Vénus n° 167	U. S. A.	1916	2,30	60,89	36,81	56,84	4,05	Légère réaction du fer.
5	Eagle Pencil Co Atlas n° 823	Londres	1907	4,86	66,69	28,45	35,78	30,91	Cendres charmois, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 1,21 p. 100. Traces de fer.
6	— Copying Eagle Ink n° 1522	U. S. A.	1911	4,53	67,77	27,70	41,66	56,11	Cendres blanches, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 2,52 p. 100. Traces de fer.
7	Copying Eagle Ink n° 824	U. S. A.	1911	3,75	63,95	32,30	43,90	50,05	Cendres blanches.
8	Leads n° 119	U. S. A.	1911	3,55	57,14	36,84	22,48	34,96	Cendres, couleur potée d'étain, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 3 p. 100.
9	Faber, Copying	Bavière	1907	3,72	64,48	31,80	41,86	52,86	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 5,31 p. 100.
10	—	Bavière	1911	2,64	71,27	26,09	23,50	47,77	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 13,27 p. 100.
11	— bleu n° 2251	Bavière	1907	1,82	58,68	39,50	29,34	29,34	Cendres faiblement ferrugineuses.
12	Hardmuth « Méphisto »	Autriche	1907	3,56	47,14	49,91	44,14	3,00	Traces de fer.
13	Hessin, Copying Ink, n° 74	Bavière	1911	3,74	72,92	23,34	68,12	4,80	Cendres rouges, Réaction du fer très nette.
14	« Ink and Copying »	U. S. A.	1911	5,36	61,40	33,24	52,64	8,76	Cendres faiblement ferrugineuses.
15	Kurz	Bavière	1907	3,83	57,59	38,58	40,01	17,58	Traces de fer.
16	Lavis Tinta, n° 180	—	1914	2,04	69,36	28,60	64,86	4,30	Cendres charmois. Réact. du fer très nette.
17	Rowney	Gr.-Bretagne	1911	4,53	73,05	23,42	69,17	3,88	Cendres rougeat. Réact. du fer très nette.
18	Swan Copying, n° 1039	Bavière	1907	6,33	59,83	33,84	7,61	52,22	Cendres blanches, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 19,37 p. 100. Trace de fer.
19	— n° 1039	Bavière	1911	2,05	46,43	51,52	5,50	40,93	Cendres blanches, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 19,37 p. 100. Trace de fer.
20	Wolff's « British Preference »	Londres	1916	2,72	65,48	31,80	62,08	3,40	Cendres rouges, principalement Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .
21	— « Royal Sovereign »	Londres	1916	2,91	65,35	32,74	62,56	2,79	—

*Réactions des violets de méthyle sur papier collé.*

	Violet de méthyle extra III. N.	Violet de méthyle O	Cristal violet
Az <sup>3</sup> H concentré .	Jaune brillant avec zone verte, le tout devenant vert.	Jaune ou jaune brunâtre, devenant vert sombre avec le centre rouge.	Jaune brillant avec zone très mince verte.
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> à 50 p. 100.	Jaune brillant, plus pâle au centre.	Jaune ou jaune verdâtre ou brunâtre.	Jaune brillant.
Chlorure stanneux.	Vert gazon, avec vert sombre au centre.	Bleu-verdâtre.	Vert pâle, zone très sombre.
Nitrite de soude avec acide acétique . . . . .	Bleu, avec zone bleu sombre, se décolore.	Bleu, avec zone bleu sombre.	Au centre bleu-violet, bleu brillant.
Chlorure de titane.	Jaune brillant, avec zone verte.	Jaune sombre, avec zone faiblement verdâtre.	Jaune brillant, mince zone verdâtre.
Hypochlorite de soude avec acide acétique.	Au centre bleu-verdâtre, avec zone bleu sombre, se décolore.	Bleu au centre, zone intérieure incolore, zone extérieure bleu foncé.	Bleu pâle, avec zone bleu foncé, devient incolore.

*Réactions des violets de méthyle sur papier à filtre.*

	Violet de méthyle extra III. N.	Violet de méthyle O	Cristal violet
Az <sup>3</sup> H . . . . .	Vert avec zone orangé.	Vert sombre, avec zone orangé.	Jaune brillant, puis vert, avec zone jaune.
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	Jaune brillant.	Jaune sombre.	Jaune brillant,
HCl . . . . .	Jaune brillant.	Jaune sombre.	Jaune brillant devenant plus sombre.
Chlorure stanneux.	Vert foncé, avec centre plus sombre.	Vert foncé, formant au centre une zone de couleur prune.	Vert gazon, avec centre plus sombre.
Nitrite de soude avec acide acétique.	Bleu avec zone plus sombre.	Bleu, avec zone plus sombre.	Violet-bleu, avec zone plus sombre.
Chlorure de titane.	Jaune noircissant.	Jaune sombre.	Jaune foncé.

H. C.

**Dosage du galactose libre et combiné.** — M. A. W. VAN DER HAAR (*The Analyst*, 1917, p. 23). — Cette méthode de dosage, qui est une modification de celle de Creydt (1), est basée sur l'oxydation du galactose à l'état d'acide mucique par  $AzO^3H$ . Dans le cas du d-galactose libre, on prend de 0 gr. 25 à 1 gr. de celui-ci, et on le chauffe au bain-marie avec 60 cc. de  $AzO^3H$  ( $D = 1.15$ ) dans un bécher de 12 centim. de hauteur sur 60 millim. de diamètre; on agite de temps en temps;

I. — *Galactose seul.*

Acide mucique	Galactose						
milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
— 4	0	187	260	383,8	520	597	780
+ 0,8	10	194	270	392,7	530	606	790
5,6	20	201	280	401,6	540	615	800
10,4	30	208	290	410,5	550	623	810
15,2	40	215	300	419,4	560	631	820
20	50	223,1	310	428,3	570	639	830
27	60	231,2	320	437,2	580	647	840
34	70	239,3	330	446,1	590	655	850
41	80	247,4	340	455	600	663	860
48	90	255,5	350	462	610	671	870
55	100	263,6	360	469	620	679	880
64	110	271,7	370	476	630	688	890
73	120	279,8	380	483	640	695	900
82	130	287,9	390	490	650	703,5	910
91	140	296	400	497	660	712	920
100	150	303	410	504	670	720,5	930
108,4	160	310	420	511	680	729	940
116,8	170	317	430	518	690	737,5	950
125,2	180	324	440	525	700	746	960
133,6	190	331	450	534	710	754,5	970
142	200	338	460	543	720	763	980
149,6	210	345	470	552	730	771,5	990
157,2	220	352	480	561	740	780	1.000
164,8	230	359	490	570	750		
172,4	240	366	500	579	760		
180	250	374,9	510	588	770		

lorsque le contenu du bécher a été réduit à moins de 20 gr., on laisse refroidir; on ramène au poids exact de 20 gr. avec de l'eau; on ajoute 0 gr. 50 d'acide mucique pur et sec (recristallisé dans l'alcool) et l'on abandonne le bécher à lui-même pendant 48 heures à la température de 45°. L'acide mucique est recueilli sur une couche d'amiante dans un creuset de Gooch; on le lave avec 5 cc. d'eau, et l'on sèche à 100° jusqu'à poids constant; on pèse et l'on défalque le poids de 0 gr. 50 d'acide mucique ajouté pour provoquer la cristallisation. Dans le cas de galactose com-

(1) *Dissert.*, Erlangen, 1888.

biné, on prend de 0 gr. 25 à 1 gr. de celui-ci, et on l'hydrolyse avec 25 cc. d'une solution de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à 2 ou 5 p. 100. Les produits insolubles qui se forment dans cette réaction, dont la durée est de 24 heures, sont recueillis sur filtre et lavés. Le filtrat et les eaux de lavage sont concentrés et ramenés à un petit volume. La solution est rendue légèrement alcaline à l'aide de la soude caustique et amenée au volume de 30 cc. ; on ajoute 30 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  à 50 p. 100 et autant de sucre de canne qu'il faut pour compenser la partie non-sucre de galactose préalablement employé ; le mélange est ensuite traité comme il a été indiqué plus haut. Les tableaux suivants donnent les proportions de galactose correspondant aux poids d'acide mucique obtenus.

II. - Galactose ramené à 1 gr. avec sucre de canne.

Acide mucique	Galactose						
milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
- 4	0	173	260	376	520	582	780
+ 2,4	10	181	270	384	530	591	790
8,8	20	189	280	392	540	600	800
15,2	30	197	290	400	550	609	810
21,6	40	205	300	408	560	618	820
28	50	212	310	416	570	627	830
34,9	60	219	320	424	580	636	840
41,8	70	226	330	432	590	645	850
48,7	80	233	340	440	600	654	860
55,6	90	240	350	447	610	663	870
62,5	100	248,8	360	454	620	672	880
70	110	257,6	370	461	630	681	890
77,5	120	265,4	380	468	640	690	900
85	130	275,2	390	475	650	699	910
92,5	140	284	400	483	660	708	920
100	150	292,2	410	491	670	717	930
106,6	160	300,4	420	499	680	726	940
113,2	170	308,6	430	507	690	735	950
119,8	180	316,8	440	515	700	744	960
126,4	190	325	450	523	710	753	970
133	200	332	460	531	720	762	980
139,4	210	339	470	539	730	771	990
145,8	220	346	480	547	740	780	1.000
152,2	230	353	490	555	750		
158,6	240	360	500	564	760		
165	250	368	510	573	770		

H. C.

ERRATUM

Dans le numéro de septembre 1917, dans la formule placée au milieu de la ligne dans la page 186, au lieu de :  $x = T \times \frac{V}{V'}$ , lire :

$$x = T \times \frac{V}{V'}$$

Le Gérant : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Recherche des huiles étrangères dans les huiles de ricin employées au graissage des moteurs d'aviation,

Par M C FRABOT.

Le cahier des charges pour la fourniture des huiles de ricin employées au graissage des moteurs d'aviation a précisé les conditions que doivent remplir ces huiles pour être considérées comme pures et par suite acceptables.

Certaines huiles ainsi trouvées conformes au cahier des charges ont été signalées comme devant contenir de l'huile d'arachide, et cependant leurs constantes physiques et chimiques étaient assez semblables aux constantes correspondant aux huiles pures.

J'ai voulu m'assurer du degré d'exactitude des méthodes d'essai en usage et du degré de sensibilité qu'elles présentent, et, pour ce faire, j'ai effectué une série d'essais sur des mélanges de composition connue; la question intéressant plus particulièrement la recherche de l'huile d'arachide, ce sont des mélanges d'huiles de ricin et d'arachide qui m'ont servi dans le présent travail, me réservant le soin de faire ultérieurement une étude semblable sur des mélanges d'huile de ricin et d'autres huiles

Ces essais m'ont permis de reconnaître le peu de sensibilité des méthodes actuelles et m'ont conduit à mettre sur pied une méthode de recherche beaucoup plus sensible.

On trouvera dans le tableau suivant les résultats d'analyse exécutées sur des mélanges contenant 30, 20, 15, 10, 7,5, 5, 4, 3, 2, 1 p. 100 d'huile d'arachide.

Les auteurs donnent, comme valeurs des constantes pour l'huile de ricin pure, les chiffres suivants :

Densité à 15° : de 0,9591 (Lewkowitsch) à 0,9679 (Thomas et Ballantyne).

Indice de réfraction : à 22°, de 1,4777 à 1,4795 (Strohmer).

Oléoréfractomètre : de 37° (Bruyn) à 46° (F. Jean).

Indice de saponification : de 176,7 (Deering et Redwood) à 186,6 (Henriques).

Indice d'iode : de 81,4 à 90,6 (Lewkowitsch). Chiffre moyen : 83,7-85,6 (Deering et Redwood).

Indice d'acétyle : de 149 à 150,5 (Lewkowitsch).

Indice de réfraction à l'oléoréfractomètre Amagat-Jean. Voir *ci-dessus*.

NOVEMBRE 1917.

	Ricin pure	Mélange à 30 p.100 d'arachide	Mélange à 20 p.100 d'arachide	15 p.100	10 p.100	7,5 p.100	5 p.100	4 p.100	3 p.100	2 p.100	1 p.100	Huile d'arachide pure
Densité à 15° . . . . .	963,3	949,5	954,2	956,4	957,6	959,0	960,2	961,5	961,5	962,2	963,0	916,9
Indice de réfraction F <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,4788	1,4760	1,4768	1,4770	1,4775	1,4778	1,4780	1,4783	1,4785	1,4787	1,4787	1,4699
Indice de saponification . . . . .	182,8	184,7	183,9	183,8	183,7	183,4	183,5	183,3	182,9	182,9	182,7	190,5
Indice d'iode . . . . .	82	87,3	85,8	84,6	84,0	83,8	83,1	82,6	82,6	82,4	82,1	98,9
Indice d'acétyle . . . . .	150,3	108,6	123,5	130,8	137,5	140,9	143,8	144,5	145,8	147,4	149,1	9,5
Solubilité dans cinq volumes d'alcool . . . . .	Complète	Incomplète Trouble	Incomplète Trouble	Incomplète Trouble	Incomplète Trouble	Louche	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète
Solubilité dans deux volumes d'acide acétique . . . . .	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète	Complète
Point de congélation . . . . .	— 48°	Se trouble à 0°	Se trouble à 2°	Se trouble à 4°	Se trouble à 5°	Se trouble à 8°	Louche à 12°	Léger louche à 18°	Rien	Rien	Rien	Présence
Recherche de l'arachide par le procédé Bellier . . . . .	Néant	Présence	Présence	Présence	Présence	Douteux	Nullé	Nullé	Nullé	Nullé	Nullé	Présence

Si l'on compare ces chiffres à ceux trouvés avec les différents mélanges, il est permis de tirer quelques conclusions.

**1° Densité.** — L'addition d'une huile étrangère, végétale ou animale, abaisse la densité ; si nous prenons le chiffre minimum trouvé par Lewkowitsch, on ne pourrait pas, au moyen de cette valeur, affirmer la présence d'une huile étrangère, à moins de 7,5 p. 100.

**Indice de réfraction.** — Le réfractomètre de Féry, très précis pour la détermination des indices de réfraction, se prête mal à la recherche des adultérations. Dans le cas actuel, on ne pourrait reconnaître la fraude à moins de 9 p. 100

**Indice de saponification.** — L'huile de ricin, tout en possédant un indice de saponification relativement faible, diffère toutefois peu des autres huiles, et l'on ne saurait, de cet indice, tirer aucune indication sérieuse.

Tous les chiffres trouvés sont compris entre les limites indiquées par les auteurs.

**Indice d'iode.** — Les huiles étrangères susceptibles d'être ajoutées à l'huile de ricin ont des indices d'iode voisins de celui de l'huile de ricin pure : ainsi l'indice d'iode de l'huile de colza varie de 94 à 100 ; celui de l'huile d'arachide de 85 à 103 ; celui de l'huile de sésame de 102 à 110.

Aussi il est assez difficile de tenir compte de cet indice pour la reconnaissance absolue d'une adultération.

Dans le cas actuel de mélange avec l'huile d'arachide, tous les chiffres trouvés sont compris dans les limites données par les auteurs.

**Indice d'acétyle.** — L'huile de ricin doit à sa composition particulière d'avoir un indice d'acétyle considérablement élevé par rapport à celui des autres huiles, et la détermination de cet indice est de la plus grande valeur. Cette détermination est toutefois laborieuse et délicate et ne saurait être utilisée pour un contrôle rapide.

**Solubilité dans l'alcool.** — Le tableau montre qu'une addition de 5 p. 100 et au-dessous ne peut être reconnue.

**Solubilité dans l'acide acétique.** — Cette détermination n'a aucune valeur.

**Point de congélation.** — Une teneur un peu importante en huile d'arachide est facilement et rapidement reconnue par la façon dont se comporte l'huile par refroidissement. Il se produit des louches ou des troubles d'autant plus importants et à des températures d'autant plus élevées que la teneur en huile étrangère est plus considérable.

On peut déceler assez facilement une teneur d'huile d'arachide de 5 p. 100.

*Recherche de l'arachide par le procédé Bellier* — J'ai appliqué à la recherche de l'arachide le procédé Bellier tel qu'il est appliqué pour la recherche de cette huile dans les huiles d'olive, c'est-à-dire de la façon suivante : 1 cc. d'huile est traité par 5 cc. de solution de potasse alcoolique à 85 gr. de potasse par litre et chauffé pendant 1 ou 2 minutes au réfrigérant à reflux ; on ajoute 1 cc. 5 d'acide acétique aqueux saturant les 5 cc. de potasse ; on refroidit rapidement dans de l'eau dont la température est inférieure à 20° ; on ajoute 50 cc. d'alcool à 70° contenant 1 p. 100 d'HCl, et l'on place la fiole contenant le mélange dans de l'eau aux environs de 15-17°. La solution est trouble en présence de l'acide arachidique, qui est insoluble dans l'alcool à 70°.

Les huiles de ricin pures, traitées de cette façon, donnent des solutions limpides.

La réaction a été douteuse pour une teneur de 7,5 p. 100 et elle est sans valeur pour les teneurs inférieures.

Quelques huiles de seconde pression, que je considérais comme pures d'après les caractères et les constantes habituelles, m'ont donné des réactions positives. En l'absence d'indications sur leur origine, je ne puis que noter ce fait et remettre à plus tard l'examen d'huiles d'origine certaine.

Il ressort nettement de mes expériences qu'indépendamment de la détermination de l'indice d'acétyle, aucune autre détermination ne permet d'affirmer la présence ou l'absence de l'huile d'arachide, lorsque celle-ci existe dans une proportion inférieure 5 p. 100.

Au point de vue pratique, l'appréciation d'une telle teneur est intéressante, et il m'a semblé désirable d'avoir à sa disposition un moyen permettant d'abaisser encore cette limite d'appréciation.

J'y suis parvenu par deux moyens différents.

1° La solution alcoolique d'huile de ricin (1 volume d'huile pour 5 volumes d'alcool à 95°) est limpide même pour une teneur en huile d'arachide voisine de 7,5 p. 100 ; si l'on refroidit lentement cette solution alcoolique, elle reste limpide pour une huile de ricin pure, même au-dessous de — 20°, alors qu'il se manifeste un trouble à des températures variables selon la teneur en huile d'arachide, mais d'autant plus élevées que cette teneur est plus considérable.

Ainsi, la solution alcoolique limpide obtenue avec le mélange

à 5p. 100 d'huile d'arachide se trouble franchement à + 6° et + 5°.

Le mélange à 4p. 100 devient nettement trouble à + 3° ; il se forme un précipité abondant à 0°.

Le mélange à 3p. 100 se trouble nettement à 0°.

Le mélange à 2p. 100 se trouble à — 2° et — 3°.

Le mélange à 1p. 100 devient opalescent à — 4 et — 5° ; il se forme un trouble très net à — 9°.

On a donc là un moyen très simple, très rapide et très rigoureux pour la détermination de la présence de l'huile d'arachide, même lorsqu'elle se trouve en quantité très faible (1 p. 100).

2° Profitant de la propriété particulière des huiles de ricin d'être presque totalement insolubles dans l'éther de pétrole, j'ai pensé pouvoir extraire complètement l'huile étrangère d'un volume connu d'huile de ricin et de déterminer ainsi plus facilement sa teneur et sa nature.

J'ai opéré avec l'éther de pétrole du commerce bouillant entre 35° et 70° ; 20 cc. d'huile de ricin ont été traités, dans une éprouvette à pied graduée et bouchée à l'émeri, par 80 cc. d'éther de pétrole ; après violente agitation, la solution trouble a été abandonnée au repos ; la séparation est assez rapide. La couche inférieure contient l'huile de ricin, dont le volume est augmenté par dissolution d'une certaine proportion d'éther de pétrole. Cette augmentation de volume est d'autant plus faible que la quantité d'huile étrangère est élevée, et elle est à peu près constante pour toutes les huiles pures. Dans les conditions actuelles d'expériences, cette augmentation est de 11 à 12 cc., et elle peut permettre rapidement de se faire une opinion sur la pureté de l'huile examinée.

50 cc. de la solution éthérée sont prélevés et évaporés dans une capsule tarée ; l'huile résiduaire est pesée après élimination complète de l'éther de pétrole ; le poids est rapporté aux 80 cc. d'éther employés, puis à 100 cc. d'huile.

J'ai obtenu, pour un certain nombre d'huiles pures (12 échantillons), des chiffres dont la concordance ne peut pas être considérée comme accidentelle. Ces chiffres ont été les suivants :

1. 8,65 p. 100.	3. 8,85 p. 100	9. 8,60 p. 100
2. 8,48 —	6. 8,39 —	10. 8,45 —
3. 8,42 —	7. 8,42 —	11. 8,51 —
4. 8,70 —	8. 8,35 —	12. 8,40 —

Soit une moyenne de : 8,52 p. 100.

Avec les mélanges ricin-arachide, les valeurs trouvées ont été les suivantes :

	Poids trouvés	Différence avec ricin pure
30 p. 100 arachide . .	38,61 p. 100	30,09
20 — . .	28,85 —	20,33
15 — . .	23,59 —	15,07
10 — . .	18,84 —	10,32
7,5 — . .	16,20 —	7,68
5 — . .	13,61 —	5,09
4 — . .	12,73 —	4,21
3 — . .	11,80 —	3,28
2 — . .	10,72 —	2,20
1 — . .	10,04 —	1,52

Les différences représentent assez bien les quantités d'huile d'arachide existant dans les mélanges.

J'appelle l'attention sur ce fait que l'huile extraite par l'éther de pétrole devient ainsi très riche en huile étrangère.

Teneur initiale en arachide	Teneur en arachide de l'extrait
30 p. 100	77,7 p. 100
20 —	69,3 —
15 —	63,5 —
10 —	53,1 —
7,5 —	46,3 —
5 —	36,7 —
4 —	31,4 —
3 —	25,4 —
2 —	18,6 —
1 —	10 —

Il devient dès lors beaucoup plus facile de caractériser cette huile étrangère. Les constantes physiques et chimiques se trouvent, pour une teneur telle que 31,4 p. 100 par exemple, correspondant à une teneur initiale de 5 p. 100, considérablement plus influencées et susceptibles d'être des éléments d'appréciation.

Pour des teneurs plus faibles, les réactions deviennent très aisées et facilement positives. Ainsi, pour une teneur initiale de 1 p. 100 en huile d'arachide, impossible à déceler, même par l'indice d'acétyle, la teneur dans l'extrait devient dix fois plus considérable, et la caractérisation par le procédé Bellier est très facile.

*Conclusions.* — 1° Pour la recherche des huiles étrangères dans les huiles de ricin, seule la détermination de l'indice d'acétyle a une valeur. Sa limite de sensibilité est de 1 à 2 p. 100.

Les limites de sensibilité données par les autres constantes sont les suivantes (dans le cas spécial de la recherche de l'huile d'arachide) :

Densité : 7,5 p. 100.

Indice de réfraction absolu (Féry) : 9 p. 100.

L'oléofractomètre doit donner une limite plus faible.

Indice de saponification : 30 à 40 p. 100.

Indice d'iode : sans valeur.

Solubilité dans l'alcool : 5 p. 100.

Solubilité dans l'acide acétique : sans valeur.

Point de congélation : 5 p. 100.

Recherche par le procédé Bellier : 7,5 p. 100.

2<sup>o</sup> La détermination du point de trouble de la solution alcoolique limpide, dans les conditions que j'ai exposées, permet de reconnaître facilement la présence de 1 p. 100 d'huile d'arachide.

3<sup>o</sup> L'extrait dans l'éther de pétrole devient un moyen sérieux de recherche et de dosage des huiles étrangères dans les huiles de ricin. Sa sensibilité est plus grande que tout autre moyen, car elle permet une appréciation de moins de 1 p. 100.

---

### **Condenseur amovible universel,**

par M. VIGREUX (1)

Ce petit appareil, à la fois simple et pratique, présente cet intérêt particulier qu'il peut être exécuté entièrement et à bon compte par un débutant sachant souffler une boule et faire une soudure interne.

Les deux spécimens ci-dessous reproduits ont été exécutés par un de mes élèves mutilé, au Laboratoire du centre de ravitaillement en essence, auquel je suis attaché depuis la guerre.

La construction des appareils Vigreux à pointes internes ou externes est très facile pour des souffleurs de ce genre. Il peut donc y avoir là, pour les mutilés, une source de travail plus intéressante que la fabrication des tubes à essais et des ampoules.

L'appareil (*fig. 1*) se compose d'une enveloppe à pointes externes, de 10 centim. environ de longueur et de diamètre variable, fermée à sa partie inférieure et portant, à sa partie supérieure, un renflement en forme de chapeau, lequel est traversé, suivant l'axe, par un tube central qui sert à amener l'eau jusqu'à la base de l'enveloppe. La tubulure de sortie pour l'eau est soudée latéralement à la partie supérieure du renflement.

(1) On peut se procurer cet appareil chez M. Leune, constructeur, 28 bis, rue du Cardinal-Lemoine, à Paris.

Il n'y a pas, à proprement parler, dans ce petit appareil une nouveauté, mais une adaptation à de nombreux usages des condensateurs fixes à pointes externes. Les avantages de cet appareil sont nombreux : d'abord il comporte le minimum de verre pour le maximum d'efficacité ; il y a donc économie de verre, ce qui n'est pas négligeable ; ensuite, comme le nom l'indique, le condenseur est simplement posé dans le col de l'appareil (*fig. 2*), qui peut être un simple ballon fermé par le renflement supérieur

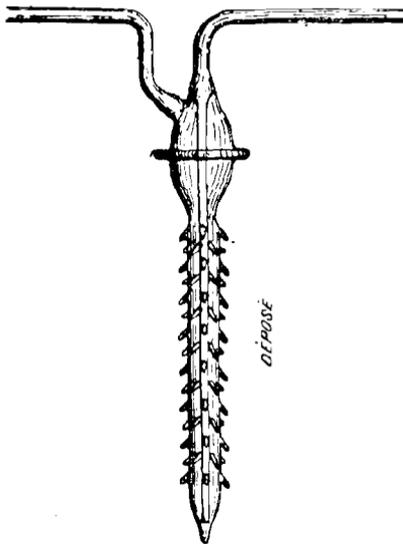


Fig. 1.

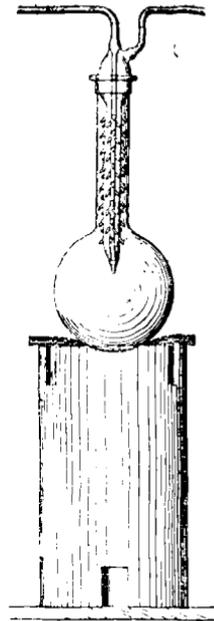


Fig. 2.

en forme de chapeau ; il n'y a pas d'autre bouchon, ce qui constitue l'amovibilité ; le condenseur se pose et s'enlève avec la plus grande facilité.

Plus de bouchons poreux ou de rodages fragiles, au moins en ce qui concerne le condenseur. Les vapeurs d'éther ou de benzine se condensent entièrement sur le premier tiers inférieur.

La forme en chapeau du renflement supérieur empêche l'eau de condensation extérieure de pénétrer dans l'appareil. Un extracteur de Soxhlet, allongé seulement de 5 à 6 centim., fonctionne normalement avec un pareil condenseur, et son prix de revient est notablement diminué du fait de la suppression du réfrigérant à rodage.

En général, toutes les hydrolyses, les alcoolyses et les opérations à reflux sont facilitées par l'emploi de ce condenseur.

**Sur le dosage du carbone par la méthode d'Eggertz**

PAR MM LE CHATELIER ET F. BOGITCH.

(Suite et fin) (1)

**INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MÉTAL ET DE SA STRUCTURE.**

*Teneur en carbone.* — On admet généralement, depuis les travaux de Deshayes, que la coloration des liqueurs ne croît pas proportionnellement à la teneur en carbone, c'est-à-dire que, pour amener les liqueurs à égalité de coloration, il ne suffit pas de les étendre de façon qu'elles contiennent, à volume égal, les mêmes quantités de carbone. Voici quelques-uns des résultats obtenus par ce savant. Les teneurs en carbone ont été calculées en partant d'un acier type renfermant 0,5 p. 100 de carbone qui servait de terme de comparaison. Les expériences étaient faites par la méthode lente, à une température de 80°, prolongée pendant 2 heures.

Teneur réelle en carbone.	Teneur trouvée.
0,30 p. 100 . . . . .	0,23 p. 100
0,40 — . . . . .	0,36 —
0,55 — . . . . .	0,57 —
0,85 — . . . . .	0,97 —
1,12 — . . . . .	1,45 —

Nous avons repris cette comparaison en opérant sur des aciers très purs, au creuset, renfermant moins de 0,1 p. 100 de chacun des éléments : phosphore, soufre, silicium et manganèse. On a pris, comme terme de comparaison, un acier de la même fabrication, renfermant 0,85 p. 100 de carbone. Tous ces aciers ont été recuits et refroidis lentement dans le four :

Teneur réelle en carbone.	Teneur trouvée.
0,09 p. 100 . . . . .	0,07 p. 100
0,20 — . . . . .	0,21 —
0,46 — . . . . .	0,42 —
1,20 — . . . . .	1,22 —

Les expériences ont été faites par la méthode rapide, à l'ébullition, décrite plus haut. Les écarts observés ne dépassent pas

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1917, p. 493.

les erreurs expérimentales ; ils sont tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Cette divergence avec les résultats de Deshayes semblent tenir à deux causes : d'une part, l'influence du manganèse, que nous indiquons plus loin ; les aciers de Deshayes, non analysés à ce point de vue, devaient avoir des teneurs variables ; d'autre part, l'attaque prolongée à 80° donne, pour les aciers doux, des teintes verdâtres, difficilement comparables à celle des aciers plus durs. Par contre, pour les aciers très durs, la dissolution du carbone est incomplète.

*Présence du manganèse.* — D'après Deshayes, le manganèse ne modifierait pas notablement la coloration due au carbone, dans les aciers doux à moins de 0,30 p. 100 de carbone ; par contre, il augmenterait la teneur apparente en carbone dans les aciers mi-durs. Nous avons, au contraire, constaté que, dans tous les cas, la présence du manganèse abaisse les teneurs apparentes du carbone. Cela était du reste assez vraisemblable *a priori*, parce que le carbure de manganèse se dissout dans les acides sans laisser aucun résidu coloré. Cette influence du manganèse est assez faible, au moins dans les limites de teneurs usuelles en manganèse des aciers, teneurs qui ne dépassent pas 1 p. 100. En prenant comme type un acier contenant 0,5 p. 100 de manganèse, on n'aura jamais un écart de 10 p. 100 sur les dosages de carbone, en comparant des métaux recuits et refroidis lentement.

*Présence du nickel.* — Le nickel, comme le manganèse, abaisse les teneurs apparentes en carbone, mais il agit bien plus énergiquement. Un acier à 1 p. 100 de nickel et 0,41 p. 100 de carbone a donné, à l'essai d'Eggertz, en prenant comme type un acier au creuset très pur, une teneur apparente de 0,32 p. 100, soit un écart en moins de 20 p. 100. Les aciers à plus forte teneur en nickel, 3 p. 100 par exemple, donnent des liqueurs vertes dont la comparaison avec les types devient difficile. Ces aciers donnent encore lieu à une autre difficulté : par le recuit, les aciers de cette teneur en nickel laissent séparer une partie de leur carbone à l'état de graphite qui reste insoluble, mais en suspension dans l'acide et colore la liqueur en noir d'encre. Il n'y a plus de comparaison colorimétrique possible.

*Présence du silicium.* — Aux faibles teneurs des aciers ordinaires, le silicium ne semble exercer aucune action nuisible ; mais aux fortes teneurs dépassant 1 p. 100, comme cela se présente dans les tôles de dynamo ou dans les aciers à ressorts, on obtient des liqueurs vertes, peu colorées, ne se prêtant pas à une comparaison colorimétrique avec l'acier type.

*Influence du traitement thermique.* — On sait, depuis les tra-

vaux d'Osmond, que la trempe de l'acier diminue considérablement la teneur apparente en carbone à l'essai d'Eggertz. La diminution est au moins de 30 p. 100 et peut parfois atteindre 50 p. 100. M. Maurer a montré que le recuit augmente progressivement les teneurs apparentes en carbone jusqu'au recuit complet. Nous nous sommes proposé de chercher si, pour des aciers non trempés, mais refroidis plus ou moins rapidement, les résultats restent semblables. Il n'en est rien. Nous donnerons ici les résultats relatifs à deux séries d'aciers, l'une composée d'aciers très purs, au creuset, renfermant moins de 0,1 p. 100 de manganèse, et l'autre d'acier tenant environ 0,5 p. 100 de manganèse.

Les conditions du refroidissement ont été les suivantes :

a. Recuit à 950° pendant 45 minutes, puis refroidissement dans le four en 1 heure 30 minutes environ.

b. Même recuit à 950°, puis refroidissement à l'air, durant 15 à 20 minutes.

c. Même recuit à 950°, suivi d'une trempe dans l'eau bouillante donnant refroidissement durant 1 minute environ.

Dans tous les cas, le métal était pris en barres de 10 millim. de diamètre et 50 millim. de longueur.

Sur les mêmes échantillons, on a fait des mesures de dureté au moyen d'une bille de 2 millim. 5 de diamètre agissant sous un effort de 200 kilogr. On donnera dans le tableau les diamètres mesurés au microscope et exprimés en millimètres.

ACIERS AU CREUSET.

	1.	2.	3.	4.	5.
Carbone p. 100 . . . . .	0,09	0,20	0,46	0,85	1,20
Manganèse p. 100 . . . . .	0,03	0,03	0,08	0,09	0,06
<i>Coloration relative.</i>					
a. Refroidi au four . . . . .	1	1	1	1	1
b. » à l'air. . . . .	0,94	0,90	0,82	0,77	0,88
c. » à l'eau bouillante . . . . .	0,89	0,75	0,65	trempe	trempe
<i>Diamètre de bille.</i>					
	1.	2.	3.	4.	5.
a. Refroidi au four . . . . .	1,17	1,07	0,90	0,75	0,75
b. » à l'air. . . . .	1,08	1,00	0,83	0,68	0,67
c. » à l'eau bouillante . . . . .	0,97	0,85	0,73	trempe	trempe

ACIERS MARTIN.

Carbone p. 100 . . . . .	0,10	0,10	0,20	0,33	0,31
Manganèse p. 100 . . . . .	0,46	0,22	0,60	0,70	0,40

*Coloration relative*

a. Refroidi au four . . . . .	1	1	1	1	1
b. » à l'air . . . . .	0,87	0,90	0,80	0,75	0,84
c. » à l'eau . . . . .					
bouillante . . . . .	0,80	0,83	0,65	trempé	0,74

*Diamètre de bille.*

a. Refroidi au four . . . . .	1,07	1,15	0,98	0,83	0,87
b. » à l'air . . . . .	1,02	1,06	0,92	0,78	0,83
c. » à l'eau . . . . .					
bouillante . . . . .	0,93	0,95	0,82	trempé	0,72

Voici les conséquences de ces chiffres :

Les variations de vitesse de refroidissement modifient considérablement la coloration due au carbone, en même temps que la dureté à la bille, même avec des vitesses tout à fait insuffisantes pour produire une trempe véritable, c'est-à-dire la formation de martensite. La finesse de la cémentite contenue dans la perlite modifie à la fois la solubilité du carbone et la dureté du métal.

Cette influence de la vitesse est d'autant plus marquée que le métal est plus riche en manganèse. La coloration peut être ainsi réduite d'un tiers, c'est-à-dire que, si l'on voulait doser colorimétriquement le carbone d'un acier refroidi rapidement, en prenant comme type un acier de même composition, refroidi lentement dans le four, on aurait un dosage d'un tiers trop faible. Si, au contraire, on prenait comme type un acier refroidi rapidement, on aurait, pour l'acier refroidi lentement, un dosage d'un tiers trop fort.

La conséquence de nos recherches est donc que, pour appliquer utilement la méthode d'Eggertz au dosage du carbone, il est indispensable d'opérer sur des échantillons d'acier refroidis lentement et d'employer comme type un métal renfermant sensiblement la même teneur en manganèse que l'acier étudié.

---

**Le métabisulfite de potasse et celui de soude en œnologie,**

Par M. P. CARLES,

Depuis une vingtaine d'années, le métabisulfite de potasse a été adopté en œnologie. Depuis un an ou deux, une maison de Bordeaux l'avait déjà fait adopter dans les chais de la Gironde sous un nom de guerre. Son succès tient à ce qu'il peut être obtenu en gros et beaux cristaux et qu'il conserve sa composition pendant plusieurs années, quand il est mis à l'abri du contact de l'air. A l'état de pureté, il renferme 57,6 p. 100

d'acide sulfureux, mais il est assez rare que celui du commerce dépasse 52 ou 54 p. 100.

A cause de la richesse exceptionnelle de certaines de ses mines en potasse, l'Allemagne avait à peu près monopolisé cette préparation ; voilà pourquoi, avec la guerre, nous nous trouvons dépourvus de potasse et de toutes ses combinaisons.

Les sels de soude correspondants ayant été appelés à les remplacer, on s'est mis à préparer le métabisulfite de soude. Mais en vérité, pour l'œnologie et même le reste, il ne vaut pas le métabisulfite de potasse, ainsi qu'on va le voir, et pourtant, il a une richesse sulfureuse supérieure, puisque, à l'état de pureté, il renferme 67,2 p. 100 d'anhydride sulfureux.

Malheureusement, il se refuse à cristalliser, et on ne le livre qu'en poudre (ou en comprimés) ; il présente alors à l'air une surface incomparablement plus considérable, ce qui nuit à la fixité de sa composition. Voilà pourquoi il perd relativement vite son acide, qui est son principe actif.

La forme pulvérulente, avec la connaissance de cette instabilité, incite beaucoup également à lui faire subir des mélanges frauduleux. Ajoutons que, si, dans les vins, il y a le plus souvent assez d'acide tartrique pour précipiter dans les lies l'alcali du métabisulfite de potasse, il n'en est plus de même avec l'alcali du sel de soude, parce que le tartrate acide de soude est soluble dans le vin et y reste pour surcharger ses cendres, ce qui est, pour les chimistes-œnologues, un sujet de suspicion.

Enfin, il est assez rare que le métabisulfite de soude ne soit pas ferrugineux. Parfois même, il est assez chargé en oxyde de fer pour en faire une poudre de couleur beurre frais, tandis que celle de blanc de craie serait plus normale. Cette impureté est d'autant plus désagréable que ses manifestations sont toujours tardives. Cependant, pour qu'elles se déclarent, il est indispensable que le sel soit mis au contact d'un aliment renfermant du tannin ou des tannoïdes. Ainsi, lorsqu'on verse du bisulfite de soude ferrugineux dans un vin blanc, rien ne se manifeste au début, ni même pendant assez longtemps, parce que la dose d'anhydride sulfureux qui est libérée est suffisante pour tenir le fer au degré d'oxydation minimum, état sous lequel il forme, avec le tannin du vin, une combinaison incolore. Mais comme, à la suite de plusieurs mois, ce même acide sulfureux disparaît progressivement par volatilisation, oxydation ou combinaison avec les aldéhydes du vin, il arrive un moment où le vin blanc se *plombe*. Cela signifie, en terme de métier, qu'il tend à prendre la couleur gris sale du plomb, virant progressivement au

noir, c'est-à-dire à la teinte du tannate ferrique de l'encre à écrire.

Pareille chose est arrivée avec certains aliments dont la couleur bien blanche est considérée comme une amorce commerciale. Tels sont les champignons de couche, les asperges et beaucoup d'autres substances alimentaires qu'on affine en blanc par l'acide sulfureux. Pour cet usage, nous avons toujours recommandé les solutions récentes de métabisulfite de potasse cristallisé, parce que celui-ci n'est *jamaïs* ferrugineux.

Malgré cela, il est arrivé que, dans un but d'économie, on a préféré le sel de soude, et, comme il était sournoisement ferrugineux, la réaction chimique que nous venons d'indiquer s'est réalisée. On devine le résultat ; les aliments sont bien sortis blancs de l'usine, mais ils sont arrivés noirs aux colonies. En dépit de la stérilisation en boîtes closes, il était resté dans les vides assez d'oxygène pour que le fer et les tannoïdes se combinent et colorent en noir le produit. La marchandise est restée saine sans doute, mais elle est devenue invendable.

Si le métabisulfite de soude en poudre est de conservation difficile, celle de sa solution saturée est plus aisée, du moins lorsqu'elle est en bouteilles closes. Celle du commerce est incolore et d'odeur franche de soufre brûlé, seul caractère que le profane vulgaire prenne naïvement en considération. Selon qu'elle a été préparée en hiver ou en été, elle a pour densité 1,300 ou 1,350, soit 25°5 Baumé. Ces nombres correspondent à 320 gr. par litre d'anhydride sulfureux  $SO^2$ .

D'après tout ce qui précède, si l'on veut n'avoir aucun déboire dans l'emploi du bisulfite de soude, il devient nécessaire de connaître : 1° la dose d'anhydride ou acide sulfureux qu'il renferme ; 2° s'il est plus ou moins chargé en fer.

La première opération à faire dans ce but s'exécute scientifiquement avec une liqueur titrée d'iode. Elle exige un matériel, des réactifs et une certaine habileté professionnelle.

La seconde opération est plus aisée : on verse 20 gr. environ de liquide bisulfité dans une capsule de porcelaine ; on ajoute peu à peu, avec précaution, l'acide nitrique nécessaire pour en dégager tout l'acide sulfureux. L'absence brusque d'effervescence à odeur de soufre marque la limite de la réaction ; on fait évaporer, puis on calcine jusqu'à fusion ignée commençante. La présence du fer se manifeste alors par une couleur ocracée plus ou moins brune. Comme contrôle, on laisse refroidir ; on reprend par de l'eau chlorhydrique chaude, et, après dissolution, on sur-sature par l'ammoniaque en excès ; le fer se sépare sous la forme

de flocons de rouille, aisément séparables et dosables par le filtre.

On agit pareillement avec la poudre, dont on prend 10 gr., qu'on mouille au préalable avec autant d'eau environ.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Dosage volumétrique du molybdène et du vanadium dans les aciers.** — M. TRAVERS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 septembre 1917). — *Dosage du molybdène.* — Pour doser le molybdène dans les minerais ou les aciers, on a recours soit à la précipitation à l'état de sulfure et à la calcination à l'état de  $\text{MoO}_3$ , soit à la précipitation à l'état de molybdate de plomb, soit à la réduction par l'hydrogène suivie d'une oxydation par le permanganate de potasse (méthode Pisani). Ces méthodes sont délicates, surtout pour les aciers qui contiennent peu de molybdène.

M. Travers propose une méthode relativement rapide, qui n'exige pas plus d'une heure et qui permet de connaître la teneur en molybdène d'un acier à 1 p. 100 ; elle utilise la réduction de  $\text{MoO}_3$  par une liqueur titrée de chlorure titanéux.

Cette liqueur se prépare en réduisant par le zinc une solution chlorhydrique de chlorure titanique (1) ; dans les applications, la présence du chlorure de zinc ne gêne pas. Le chlorure titanéux se conserve, comme celle de chlorure stanneux, dans une atmosphère d'acide carbonique ; on la titre avec une liqueur connue de  $\text{FeCl}_3$ , et le titre doit être vérifié chaque fois qu'on fait usage de ce réactif.

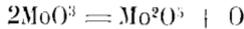
Pour effectuer le dosage du molybdène dans un acier, on attaque celui-ci par  $\text{HCl}$  concentré ou par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  au vingtième ; on oxyde le fer par le permanganate de potasse en poudre sans excès (une touche au ferriocyanure de potassium doit rester faiblement verdâtre), et on le sépare en versant la liqueur dans un excès de lessive pure de potasse bouillante ; le dosage est fait sur une partie aliquote.

La liqueur renfermant le molybdène est diluée et acidulée faiblement par  $\text{HCl}$  (1 cc. pour 100 cc. de liqueur) ; après refroidissement, elle est réduite par un excès de  $\text{TiCl}_3$  (solution telle

(1) Ce composé s'obtient en faisant passer des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur du rutile (acide titanique naturel) chauffé vers  $450^\circ$  ; le liquide obtenu est condensé dans une allonge ; il n'est pas nécessaire de le rectifier ; en l'additionnant de  $\text{HCl}$  concentré, on sépare facilement, par décantation, le tétrachlorure de carbone entraîné.

que 1 cc. corresponde environ à 1 milligr. de fer); l'excès est oxydé par une liqueur de  $\text{FeO}^3$  à 1 gr. de fer par litre, en présence du sulfocyanure de potassium ou d'ammonium comme indicateur. Celui-ci n'est ajouté qu'après la réduction (on verra plus loin pourquoi). Le virage est plus net si l'on dépasse légèrement avec  $\text{FeCl}^3$  jusqu'à teinte rouge faible et si l'on revient avec quelques gouttes de  $\text{TiCl}^3$  jusqu'à ce que se produise la coloration jaune d'or caractéristique.

La réduction se passe suivant la formule :



pour des concentrations en molybdène inférieures à 5 centigr. par litre et une acidité correspondant à 1 cc. de HCl libre pour 100 cc. de liqueur.

Pour les concentrations plus considérables en molybdène ou dans les cas où l'acidité est plus prononcée, l'oxydation de  $\text{Mo}^2\text{O}^3$  par  $\text{FeCl}^3$  est plus importante, et les résultats obtenus sont moins satisfaisants; donc la méthode ne peut pas s'appliquer aux ferromolybdènes.

Il a été dit plus haut que le sulfocyanure devait être ajouté à la fin de la réduction; on en trouve la raison dans l'étude attentive de la réaction colorée du sulfocyanure et du molybdène.  $\text{MoO}^3$  ne donne aucune coloration avec le sulfocyanure, mais si l'on ajoute 2 ou 3 gouttes d'une solution étendue de  $\text{TiCl}^3$ , on obtient une teinte vermeille; l'addition de nouvelles gouttes de  $\text{TiCl}^3$  fait passer cette couleur au rouge-sang lorsque la teneur en molybdène dépasse quelques dixièmes de milligr. La coloration obtenue n'est pas stable; au bout de quelques minutes, elle décroît pour se fixer finalement au jaune d'or.

On peut reproduire les mêmes phénomènes par de nouvelles additions progressives de  $\text{TiCl}^3$ , en attendant, après chaque essai, que la teinte ait passé au jaune d'or. Lorsque tout l'acide molybdique est réduit à l'état de  $\text{Mo}^2\text{O}^3$ , la teinte ne varie pas et reste au jaune d'or.

Si l'on mettait le sulfocyanure avant le dosage, il serait difficile de saisir la fin de la réduction en raison de la décroissance lente de la teinte rouge.

Par contre, si l'on désire rechercher des traces de molybdène, on mettra le sulfocyanure avant de verser le  $\text{TiCl}^3$ , car la montée de la teinte par addition progressive de  $\text{TiCl}^3$  est caractéristique et permet de reconnaître moins de 1/10 de milligr. de molybdène dans 500 cc. de liqueur.

*Dosage du vanadium.* —  $\text{V}^2\text{O}^5$  est réduit par  $\text{TiCl}^3$  à l'état de  $\text{V}^2\text{O}^4$ . Dans les conditions décrites pour le dosage du molybdène,  $\text{FeCl}^3$  ne réoxyde pas  $\text{V}^2\text{O}^4$ ; on utilise donc  $\text{FeCl}^3$  comme liqueur de retour, avec le sulfocyanure de potassium comme indicateur, qu'on peut mettre avant le dosage.

Cette méthode constitue un progrès réel par rapport à la méthode classique de Lindermann, dans laquelle l'incertitude de la touche au ferrocyanure entraîne une certaine imprécision.

Si l'acier renferme à la fois du molybdène et du vanadium, les deux sont dosés simultanément ; le dosage du molybdène par différence, connaissant le vanadium (déterminé colorimétriquement par la réaction de  $H^2O^2$ ), est alors moins précis, le vanadium intervenant avec un coefficient double de celui du molybdène.

Si l'acier renferme du tungstène, on devra l'éliminer par insolubilisation,  $TiCl^3$  réduisant  $WO^3$  à l'état d'oxyde bleu ; il est bon de signaler, à ce propos, que  $TiCl^3$  permet un dosage très précis du tungstène pour des teneurs inférieures à 1 p. 100 ; on apprécie 1 milligr. de  $WO^3$  dans 200 cc. de liqueur.

---

**Dosage de l'antipyrine.** — M. M. FRANÇOIS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 février 1917). — M. Bougault a proposé, en 1898, un procédé de dosage de l'antipyrine qui consiste à ajouter une solution alcoolique d'iode à une solution alcoolique d'antipyrine et à opérer en présence du bichlorure de mercure. 1 molécule d'antipyrine absorbe 1 molécule (2 atomes) d'iode (chaque liaison éthylénique fixant, en présence du bichlorure de mercure, 2 atomes d'iode).

La réaction est très complexe, et M. Bougault admet que cette combinaison est un chloro-iodo-mercure d'iodoantipyrine, 1 gr. d'antipyrine décolore 1 gr. 351 d'iode.

Le mode opératoire indiqué par M. Bougault consiste à préparer : 1° une solution d'iode contenant 1 gr. 351 d'iode pour 100 cc. d'alcool à 95° ; 2° une solution de 2 gr. 50 de bichlorure de mercure dans 100 cc. d'alcool à 95° ; 3° une solution de 1 gr. de l'antipyrine à doser dans 100 cc. d'alcool à 95°. On prend 20 cc. de la solution d'antipyrine, qu'on additionne de 20 cc. de la solution de bichlorure de mercure ; on ajoute goutte à goutte la solution d'iode jusqu'à apparition d'une légère coloration jaune. Si l'antipyrine est pure, on doit ajouter 20 cc. de solution d'iode.

M. Bougault a fait connaître ultérieurement un autre procédé, consistant à doser également l'antipyrine en la transformant en une combinaison avec l'iode, l'iodoantipyrine, mais sans la présence du bichlorure de mercure. La réaction a lieu en solution aqueuse, en présence de l'acétate de soude. A cause de l'insolubilité à peu près complète de l'iodoantipyrine, surtout dans les solutions salines, on arrive à doser l'antipyrine, mais ce dosage n'est qu'approximatif, et il y a lieu d'être surpris que ce soit là le procédé qu'a adopté le Codex, au lieu du procédé très précis que nous avons indiqué plus haut. En dehors de l'inconstance des résultats que donne le procédé inscrit au formulaire officiel, on ne voit pas sur quelles données on s'est basé pour établir que 1 gr.

d'iodoantipyrine représente 0 gr. 70 d'antipyrine ; en effet, l'antipyrine ( $C^{11}H^{12}Az^2O$ ) a pour poids moléculaire 188 ; d'autre part, le poids moléculaire de l'iodoantipyrine ( $C^{11}H^{11}(Az^2O)$ ) est de 314 ; donc 1 gr. d'iodoantipyrine correspond à 0 gr. 598 d'antipyrine et non à 0 gr. 70.

M. François propose d'adopter le premier procédé de M. Bougault, qui est pratiqué par tous les chimistes, et qui figure au nouveau Formulaire des hôpitaux militaires.

Ce procédé présente cependant un grave inconvénient, consistant en ce que la solution d'iode s'altère rapidement. Dans un flacon en vidange, contenant une solution préparée depuis 15 jours, 5 p. 100 de l'iode sont transformés en acide iodhydrique.

On peut cependant employer une solution titrante d'iode dans laquelle l'iode libre a en partie disparu, à la condition d'avoir à sa disposition une solution alcoolique d'antipyrine contenant exactement 1 gr. d'antipyrine pour 100 cc. d'alcool, une semblable solution se conservant indéfiniment.

Comme solution d'iode, on peut se servir de celle indiquée par M. Bougault, ou même d'une solution alcoolique quelconque. On commence alors à déterminer le nombre de cc. de cette solution qui sont décolorés par 10 cc. de la solution type d'antipyrine ; soit  $n$  ce nombre, qui correspond à 0 gr. 10 d'antipyrine pure ; on détermine ensuite le nombre de cc. de la même solution d'iode qui sont décolorés par 10 cc. de la solution alcoolique préparée avec l'antipyrine pure ; soit  $n'$  ce nombre ; la teneur  $x$  en antipyrine pure de l'échantillon analysé sera donné, pour 100, par la formule suivante :

$$x = \frac{100 \times n'}{n}$$

Il est à peine besoin d'ajouter qu'un essai d'antipyrine n'est complet que si l'on pratique, en dehors du dosage effectué selon les indications précédentes, la vérification des caractères d'identité par le perchlorure de fer, l'acide nitreux et l'iodobismuthate de potassium, la détermination du point de fusion et l'épreuve de la calcination, qui ne doit laisser aucun résidu.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Dosage des pentoses et des méthylpentoses dans le vin.** — MM. SCHIAFFER et ARBENZ (*Travaux de chimie alimentaire du service sanitaire suisse*, 1914, p. 161). — Weiwiers a établi que la présence des sucres, ou plus exactement des matières réductrices dans les vins complètement fermentés, ne peut être attribuée qu'à la présence de pentoses non fermentescibles, principalement du 1-arabinose, dont il a trouvé

des teneurs variant de 0,0321 à 0,1199 p. 100 dans les vins naturels. Sa méthode consiste à évaporer dans le vide, jusqu'à consistance sirupeuse, 300 cc. de vin, à débarrasser le résidu par l'alcool de l'acide tartrique et des substances pectiques, et par fermentation de ses hexoses ; à évaporer de nouveau le résidu dans le vide et à distiller finalement, après plusieurs évaporations avec HCl (D = 1,06) d'après le procédé de Tollens. Le furfural, qui passe dans le distillat et qui provient des pentoses, est précipité soit par la phloroglucine en excès (solution dans HCl (D = 1,06), soit par l'acide barbiturique, d'après Jäger et Unger, ce qui présenterait l'avantage de supprimer l'élimination préalable des substances pectiques, des hexoses, etc. Dans le procédé de Weiwers, les méthylpentoses présents fournissent du méthylfurfural, qui est précipité aussi par la phloroglucine ; on peut le doser dans le précipité total par extraction à l'alcool d'après Tollens et Ellet (*Berichte d. d. chem. Ges.*, 1897, p. 1195). D'après Weiwers, on n'en trouverait que des traces.

Les auteurs ont repris cette recherche des méthylpentoses en présence des pentoses, en partant du distillat chlorhydrique contenant le méthylfurfural ; ils préfèrent, au dosage colorimétrique de Rosenthaler (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1909, p. 167) basé sur la coloration rouge avec bande d'absorption dans le jaune fournie par HCl et l'acétone sur le méthylfurfural, un dosage colorimétrique basé sur la coloration fournie par HCl et la vanilline. Le distillat obtenu avec HCl (5 cc.) est traité par 0 gr. 2 de vanilline et 10 cc. d'HCl concentré (D = 1,19) ; on chauffe pendant 5 minutes au bain-marie ; il se développe, s'il y a du méthylfurfural, une coloration bleue ; on peut reconnaître ainsi jusqu'à 0 milligr. 1 de rhamnose. Les pentoses ne donnent qu'une légère coloration brune ; le sucre inverti ne donne une coloration verdâtre sensible qu'au dessus de 10 milligr.

Cette réaction a permis de constater la présence régulière, encore que faible, de méthylpentoses dans les vins naturels (de 0,15 à 0,29 p. 1.000). Lorsqu'on pratique exactement le traitement préalable d'élimination de Weiwers, on trouve toujours des chiffres plus faibles que par le dosage direct. Dans les tableaux qu'on trouvera plus loin, on a compté, dans un but de simplification, tous les méthylpentoses en rhamnose, et les pentoses en arabinose. Le rapport  $\frac{\text{Arabinose}}{\text{Rhamnose}} = \left(\frac{A}{Rh}\right)$  a été déterminé dans chaque cas, et l'on a constaté qu'il est sensiblement plus faible dans le cas des vins de piquette et de raisins secs que dans les vins naturels.

La valeur de ce rapport fournissait ainsi une méthode intéressante de contrôle de l'origine des vins. Les auteurs ont alors cherché à simplifier la méthode employée par Weiwers, le procédé à la phloroglucine leur paraissant le meilleur ; il est établi

que la présence des furaloïdes (hexoses, dextrine, etc.) augmente le poids du précipité ; ils ont étudié les méthodes d'élimination de Weiwerts ; ils ont éliminé l'évaporation dans le vide et la séparation, par l'alcool, de l'acide tartrique et des matières pectiques ; ils n'ont maintenu la fermentation des hexoses subsistant encore que dans le cas où il y en a plus de 3 gr. par litre ; ils sont ainsi arrivés à la méthode suivante de détermination gravimétrique directe.

200 cc. de vin, qu'on fait, au préalable, fermenter si c'est nécessaire, sont concentrés par distillation à 50 cc. ; le résidu est additionné de 29 cc. d'HCl concentré ( $D = 1,19$ ), et l'on complète 100 cc. avec de l'eau, afin d'obtenir une teneur de 12 p. 100 en HCl ; on distille assez rapidement, en évitant les bouchons de liège ; 30 cc. doivent passer en 10 à 11 minutes ; chaque fois qu'il est passé 30 cc., on laisse couler autant d'HCl ( $D = 1,06 = 12$  p. 100 environ), et l'on poursuit la distillation jusqu'à ce qu'il soit passé 360 cc. ; on précipite immédiatement le distillat avec une solution de phloroglucine dans HCl à 12 p. 100, correspondant à 0 gr. 3 de phloroglucine ; on complète 400 cc. avec le même HCl étendu, et l'on agite : le précipité se forme peu à peu. Il vaut mieux agiter de temps en temps pendant les deux premières heures. On filtre après un repos minimum de 12 heures ; on lave avec 150 cc. d'eau ; on sèche pendant 4 à 5 heures à 100° environ, et l'on pèse. La table de Kröber (König, *Chem. der mensch. Nahrungs und Genussm.* III, 1910, p. 743) donne la teneur en arabinose correspondant au poids trouvé.

Pour les méthylpentoses, on lave le résidu sur filtre avec de l'alcool chaud à 95° jusqu'à ce que le filtrat soit à peu près incolore ; le résidu est séché pendant une heure environ à l'étuve ; la perte de poids représente la quantité de méthylphloroglucide, d'où l'on tire la teneur en rhamnose d'après la table de Kröber.

Cette méthode donne des résultats qui concordent d'une manière satisfaisante, comme le montre le tableau suivant :

	Vin rouge		Vin blanc	
	Ara- binose	Rham- nose	Ara- binose	Rham- nose
1 <sup>re</sup> détermination : gr. par litre. .	0,6590	0,1745	0,5780	0,2145
2 <sup>e</sup> détermination : gr. par litre. .	0,6580	0,1795	0,5090	0,2245

Comme on l'a déjà vu pour les méthylpentoses, les auteurs ont réalisé aussi une méthode colorimétrique de dosage des pentoses et méthylpentoses.

Ils ont utilisé, pour les pentoses, la coloration rouge intense fournie par le furfurol provenant du distillat chlorhydrique avec HCl

et la résorcine à chaud : cette réaction est fournie aussi par les méthylpentoses.

On dose donc l'ensemble, et l'on dose ultérieurement à part les méthylpentoses par la réaction à la vanilline ci-dessus décrite. La méthode de distillation précédente fournissant un distillat trop étendu a été modifiée.

100cc. de vin, qu'on a fait fermenter au préalable si c'est nécessaire, sont concentrés au tiers par distillation ; le résidu est amené à 50cc. avec de l'eau, et chauffé pendant 2 heures avec 22cc. d'HCl concentré et pur ( $D = 1,19$ ) sous réfrigérant ascendant ; on complète 100 cc. avec de l'eau, et l'on distille aussi rapidement que possible ; il faut éviter les bouchons de liège ; le distillat est ramené de nouveau à 100 cc. et peut alors être directement utilisé pour la colorimétrie ; on met dans un verre au moins 0gr. 2 de résorcine pure, 5 cc. de distillat et 10cc. d'HCl pur concentré ; on dispose au-dessus du récipient un réfrigérant d'au moins 35 centim. de long et 0 centim. 6 de large ; on maintient pendant 10 minutes au bain-marie faiblement bouillant ; on refroidit immédiatement, et l'on dose par comparaison avec une solution type d'un colorant rouge, par exemple le benzylhordeaux B. conc. de la Société pour l'industrie chimique de Bâle. Cette solution type a été vérifiée en opérant la distillation sur une solution d'arabinose. 10 milligr. de ce colorant, dissous dans 950 cc. d'eau, donnent une coloration rouge correspondant à une teneur de 0,1 p. 1.000 d'arabinose.

Pour le dosage des méthylpentoses (rhamnose), on opère comme il a été déjà dit : on compare avec une solution de carmin d'indigo ou de bleu de méthylène, additionnée d'une trace d'encre de chine ; cette solution doit présenter la teinte fournie par le distillat d'une solution à 0,1 p. 1.000 de rhamnose.

La correction à faire subir au dosage des pentoses a été fixée empiriquement en déduisant du résultat obtenu avec la résorcine la teneur en rhamnose multipliée par 0,6.

Les résultats sont suffisamment concordants, comme le montre le tableau suivant :

	Vin rouge		Vin blanc	
	Ara- binose	Rham- nose	Ara- binose	Rham- nose
1 <sup>re</sup> détermination : gr. par litre. . .	0,750	0,182	0,733	0,195
2 <sup>e</sup> détermination : gr. par litre. . .	0,703	0,195	0,696	0,190

Les deux méthodes gravimétrique et colorimétrique fournissent aussi des résultats satisfaisants entre eux.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux sui-

vants ; ils montrent la présence régulière, dans les vins naturels, de pentoses (arabinose) et de méthylpentoses (rhamnose), les premiers étant de beaucoup prépondérants. La valeur du rapport  $\frac{A}{Rh}$  varie avec les vins, mais n'est inférieure à 2 que pour les vins de piquette ou de raisins secs.

*Teneurs des vins en pentoses et méthylpentoses  
(gr. par litre)*

1° Déterminations gravimétriques.

Dénomination	Arabinose	Rhamnose	$\frac{A}{Rh}$	
<b>A. Vins naturels :</b>				
1. Vin blanc . . . .	0,7296	0,2700	2,7	Vin suisse de 1913
2. Vin blanc . . . .	0,7270	0,2035	3,6	Id.
3. Vin blanc . . . .	0,9395	0,2355	3,9	Id.
4. Vin blanc . . . .	0,8275	0,2231	3,7	Id.
5. Vin rouge . . . .	1,2095	0,2193	5,5	Id.
6. Vin rouge . . . .	0,8272	0,2605	3,2	(Sucre 5,3 p. 1.000) Vin français du Midi
7. Vin rouge . . . .	0,6162	0,2177	2,6	Vin italien
<b>B. Vins suspects :</b>				
1. Vin rouge . . . .	0,8740	0,4367	2,0	Vin italien léger
2. Vin rouge . . . .	0,3030	0,1430	2,1	Vin italien
3. Vin blanc . . . .	0,5505	0,2826	2,0	Vin suisse
<b>C. Vins artificiels :</b>				
1. Vin de piquette .	0,0740	0,1853	0,4	
2. Vin de raisin sec.	0,0690	0,0510	1,4	
3. Vin de raisin sec.	0,3762	0,2122	1,8	

2° Méthode colorimétrique.

Dénomination	Arabinose	Rhamnose	$\frac{A}{Rh}$	
<b>A. Vins naturels :</b>				
1. Vin rouge . . . .	0,660	0,168	3,9	Vin italien
2. Vin rouge . . . .	0,865	0,225	3,4	Vin français
3. Vin rouge . . . .	0,610	0,150	4,1	Vin espagnol
4. Vin blanc . . . .	0,640	0,205	3,1	
<b>B. Vins suspects :</b>				
1. Vin rouge . . . .	0,372	0,192	2,0	
2. Vin rouge . . . .	0,348	0,186	1,9	
<b>C. Vins artificiels :</b>				
1. Vin de piquette, blanc . . . . .	0,073	0,140	0,5	
2. Vin de piquette, blanc . . . . .	0,158	0,240	0,6	
3. Vin de raisin sec.	0,040	0,160	0,3	

3<sup>e</sup> Comparaison des méthodes.

Dénomination	Méthode gravimétrique			Méthode colorimétrique		
	Ara- binose	Rham- nose	A Rh	Ara- binose	Rham- nose	A Rh
1. Vin rouge italien . . .	0,7890	0,1820	4,3	0,790	0,180	4,4
2. Vin rouge espagnol . . .	0,6500	0,1700	3,8	0,610	0,150	4,1
3. Vin blanc de raisins secs	0,0707	0,1447	0,5	0,040	0,160	0,3

P. H.

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

### Conservatoire des arts et métiers.

Cours publics et gratuits pour l'année 1917-1918.

#### PREMIER SEMESTRE.

*Machines.* — M. Sauvage, professeur; le lundi, à 17 h. 1/2, du 5 novembre au 21 janvier inclus. Conférences sur l'*Industrie frigorifique*.

*HYGIÈNE INDUSTRIELLE.* — M. le docteur Heim, professeur; le mardi, à 17 h. 1/2, du 6 novembre au 8 janvier inclus. Conférences sur l'*Hygiène et l'organisation industrielle*.

*MÉTALLURGIE ET TRAVAIL DES MÉTAUX.* — M. Guillet, professeur; le mercredi, à 17 h. 1/2, du 7 novembre au 23 janvier inclus. Conférences sur la *Métallurgie du fer en France et à l'étranger*.

*MÉCANIQUE.* — M. Boulanger, professeur; le jeudi, à 17 h. 1/2, du 8 novembre au 3 janvier inclus. Conférences sur le *Choc des corps solides*; la *Mécanique des ressorts*; la *Dynamique de l'aviation*.

*ECONOMIE POLITIQUE.* — M. Auguste Deschamps, chargé de cours; le samedi, à 17 h. 1/2, du 10 novembre au 8 décembre inclus. Conférences sur les *Systèmes de tarification douanière*.

*PHYSIQUE APPLIQUÉE AUX ARTS.* — M. Violle, professeur; le dimanche matin, de 9 h. à 11 heures, du 11 novembre au 20 janvier inclus. *Conférences-manipulations*.

*ECONOMIE INDUSTRIELLE ET STATISTIQUE.* — M. Liesse, professeur; le vendredi, à 17 h. 1/2, du 16 novembre au 25 janvier inclus. Conférences sur les *Chemins de fer en France, leur rôle économique et financier*.

*CHIMIE AGRICOLE ET ANALYSE CHIMIQUE.* — M. Schloesing fils, professeur suppléant; le samedi, à 17 h. 1/2, du 13 décembre au 9 février inclus. Conférences sur l'*Etude de diverses conditions et divers facteurs de la production végétale*.

#### DEUXIÈME SEMESTRE.

*CHIMIE GÉNÉRALE DANS SES RAPPORTS AVEC L'INDUSTRIE.* — M. Job, profes-

seur ; le lundi, à 17 h. 1/2, du 10 janvier au 14 mars inclus. Conférences sur le *Carbone*.

ASSURANCE ET PRÉVOYANCE SOCIALES. — M. Mabileau, professeur ; le mardi, à 17 h. 1/2, du 13 janvier au 19 mars inclus. Conférences sur l'*Assurance contre la maladie et la guerre*.

DROIT COMMERCIAL. — M. Alglave, chargé de cours ; le lundi, à 17 h. 1/2, du 28 janvier au 23 février inclus. Conférences sur le *Pangermanisme et le socialisme allemand*.

CHIMIE APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES DES CHAUX ET CEMENTS, CÉRAMIQUE ET VERRE. — M. Boudouard, professeur ; le mercredi, à 17 h. 1/2, du 30 janvier au 20 mars inclus. Conférences sur la *Céramique*, la *Décoration des poteries*, la *Faïence* et la *Porcelaine*.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — M. Soubrier, professeur suppléant ; le vendredi, à 17 h. 1/2, du 1<sup>er</sup> février au 22 mars inclus. Conférences sur la *Machine dynamo à courant continu*.

ECONOMIE SOCIALE. — M. Beauregard, chargé de cours ; le samedi, à 17 h. 1/2, du 16 février au 16 mars inclus. Conférences sur les *Grèves et les coalitions* ; la *Conciliation et l'arbitrage* ; le *Contrat collectif*.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — M. Fleurent, professeur ; le jeudi, à 17 h. 1/2, les 21 et 28 mars. Conférences sur la *Production, ses rapports avec les industries chimiques en général, et les industries chimiques alimentaires en particulier*.

### Travaux pratiques

Un nouvel enseignement est institué au Conservatoire des arts et métiers à partir de novembre 1917. Il comportera des *travaux pratiques d'électricité industrielle* et des *travaux pratiques de machines*.

Les travaux pratiques d'électricité industrielle seront exécutés sous la direction de MM. Soubrier, professeur suppléant, et Marcel Deprez et auront lieu le jeudi à 14 heures et le dimanche à 9 h. 1/2, à partir du 8 novembre 1917.

Les travaux pratiques de machines seront exécutés sous la direction de M. Sauvage, professeur, et auront lieu les mardis et vendredis à 14 heures, à partir du 6 novembre 1917.

Le programme de ces travaux, qui sera développé en 2 années, comprendra, pour l'année 1917-1918, 40 séances, à raison de deux par semaine.

Outre les travaux de laboratoire, les élèves auront à exécuter des *calculs et dessins* ; on pourra y adjoindre des *projets et devis*, des *voyages d'études* et des *visites d'usines*.

Pour prendre part à ces travaux, les élèves devront posséder des connaissances suffisantes en algèbre, géométrie, trigonométrie, mécanique élémentaire et physique, spécialement chaleur et électricité. Ces connaissances seront constatées par un examen et par la *production de titres* et certificats indiqués dans une notice qu'on peut se procurer à l'administration du Conservatoire, 292, rue Saint-Martin, Paris, et qui contient les renseignements nécessaires sur les conditions d'inscription, la rétribution scolaire, etc. . .

---

Le Gérant : C. CRINON.

---

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Examen comparatif d'inulines pures et d'inulines commerciales,

Par MM. J. WOLFF et B. GESLIN.

Dans un travail récent (1), nous avons montré que, sous certaines influences diastasiques, l'inuline se dégrade avec le temps dans la racine de chicorée, en donnant naissance à des produits nouveaux que nous avons nommés *inulides*.

Ces corps ne réduisent pas la liqueur cupro-potassique, mais sont attaqués par les diastases hydrolysantes des levures, qui les transforment en sucres réducteurs fermentescibles. En outre, nous avons constaté que ces inulides présentent une résistance variable vis-à-vis des levures employées.

La quantité d'alcool obtenu pour 100 gr. d'hydrates de carbone (inuline + inulides) correspondait, pour la levure A, à 33,2; pour la levure B, à 37,3, pour S. Pombe, à 42,2. Nous avons observé, d'autre part, que l'inuline, lorsqu'elle est pure, n'est attaquée ni par les levures les plus énergiques essayées, ni par S. Pombe.

Nous avons expérimenté sur des inulines commerciales française et allemande (de Dragendorf), sur de l'inuline pure préparée par M. Legroux et sur une inuline préparée et purifiée par nous-mêmes. Les expériences devant être prolongées pendant 10 jours, les solutions d'inuline ont été stérilisées pendant 1/4 d'heure à 120°, afin d'éliminer toute cause d'erreur pouvant provenir de la présence de microorganismes résistant à une température inférieure et pouvant influencer la production d'alcool.

Le tableau suivant, qui résume les résultats obtenus, indique le volume d'alcool produit par la fermentation de 1 gr. d'inuline (en solution dans 25 cc. d'eau de levure) de diverses provenances sous l'action des levures A (de Bourgogne), B (Annamite), C (S. Pombe),ensemencées aseptiquement après chauffage à 120° et refroidissement des solutions d'inuline.

Inulines diverses en solution dans l'eau de levure stérilisée à 120° (1 gr. dans 25 cc. d'eau de levure)	Levures employées	Alcool en volume pour 1 gr. d'inuline	Alcool en volume pour 1 gr. d'inuline, déduction faite de la faible quantité d'alcool du témoin
Eau de levure seule (témoin) . . .	S. Pombe	0,00725	»

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 5 novembre 1917.

Sol. d'inuline pure du Dahlia (1) .	S. Pombe	0,00725	»
Sol. d'inuline pure de chicorée (2) .	S. Pombe	0,00725	»
Sol. d'inuline pure du commerce français . . .	Levure A	0,0072	»
	» B	0,0082	»
	» Pombe (C)	0,045	0,03475
Sol. d'inuline de Dragendorf. . .	Levure A	0,058	0,0507
	» B	0,083	0,0757
	» Pombe (C)	0,310	0,30275

Ce tableau indique, tout d'abord, que l'inuline pure, contrairement aux affirmations de certains auteurs, n'est pas attaquée par le *Schisosaccharomyces Pombe*. Il montre ensuite que l'inuline de Dragendorf est impure ; qu'elle contient des inulides en notable proportion.

D'ailleurs, les levures A, B et Pombe se comportent, vis-à-vis de ces inulides, comme elles se sont comportées vis-à-vis des « inulides » du suc de chicorée, confirmant ainsi nos observations précédentes, à savoir qu'à chaque levure correspond une quantité différente de matière transformée.

(Travail effectué au Laboratoire des fermentations de l'Institut Pasteur).

### **Dispositif d'entraînement rapide et pratique de l'ammoniaque,**

Par M. A. HUTIN.

L'appareil se compose d'un ballon ordinaire, B ; d'une boule A avec soudure intérieure ; d'un tube rétréci et recourbé C.

Ce tube rétréci et recourbé est destiné à empêcher l'entraînement de potasse. On peut, en effet, faire bouillir même *tumultueusement* de la potasse en B sans qu'aucun alcali fixe puisse être entraîné.

On voit de suite l'avantage d'un tel appareil, qui ne nécessite ni réfrigérant en étain lourd et occupant beaucoup de place, ni supports encombrants ; avec un appareil à 6 places de ce genre, on peut doser l'ammoniaque dans 6 engrais.

(1) Préparée par M. Legroux de l'Institut Pasteur.

(2) Préparée par les auteurs.

Nous indiquons ici un moyen pratique de confectionner ces appareils en étain, pourvu qu'on dispose de petits chalumeaux

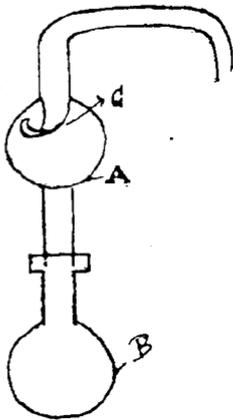


Fig. 1

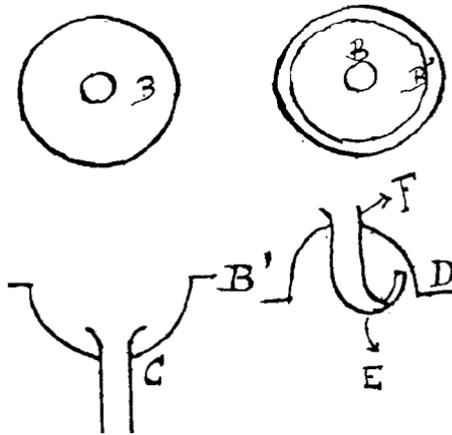


Fig. 2

de plombier ou même de laboratoire (à bouche) ; on découpe deux cercles de grandeur convenable dans une feuille d'étain pur ; on les perce suivant B ; on les bat suivant B' ; d'autre part on bat un collet dans un tube d'étain C ; on soude soigneusement à l'étain pur, au chalumeau ; on bat un collet suivant D ; en B', on fait de même, avec cette différence que le tube d'étain E est aminci et recourbé comme l'indique la figure : la soudure d'étain est faite en F, après qu'on a battu un collet en D ; cela fait, on soude à l'étain les deux collets des deux hémisphères. On a ainsi réalisé, à peu de frais, un appareil permettant de distiller rapidement de l'ammoniaque, en vue d'effectuer des dosages nombreux.

On peut aussi souder cet appareil à la partie supérieure d'un gros tube d'étain, préalablement rempli de petites billes de verre ; les vapeurs se trouvent ainsi divisées et s'enrichissent ; conséquemment la durée de la distillation est abrégée, puisqu'on n'a plus qu'à distiller le tiers environ du liquide.

La figure 3 montre ce dispositif, qui peut être réalisé à peu de frais par un plombier et qui peut même être fait



Fig. 3

totalemeut au laboratoire, si l'on dispose d'un chalumeau et de quantités suffisantes d'hydrogène.

### **A propos du cuivre dans les tomates.**

PAR M. P. CARLES.

Le numéro d'avril 1917 de ce *Recueil* (p. 76) ayant rapporté comme une curiosité le fait de la présence de dixièmes de milligr. de cuivre dans les tomates, il nous a paru bon de signaler le fait suivant.

Il y a trente ans environ, dans un département voisin de celui de la Gironde, un vigneron mourut assez brusquement dans le cours d'une nuit. Comme ses camarades savaient qu'il avait bu outre mesure du vin nouveau dont la vigne avait été sulfatée, et qu'à cette époque on jugeait le sulfatage autrement qu'aujourd'hui, la rumeur publique le déclara empoisonné par le sulfate de cuivre. Quoique, en principe, nous nous fussions déclaré d'avis contraire, le parquet nous conféra ses viscères avec mission d'y rechercher spécialement ce poison. Il se révéla, en effet, dans le foie, mais en si minuscule proportion qu'il nous parut fort téméraire d'attribuer le décès inquiétant à ce genre de poison.

Pour nous édifier à cet égard, on fit une recherche parallèle sur un foie de bœuf, où le cuivre se montra en proportion beaucoup plus grande que chez l'homme. Un résultat intermédiaire entre les deux, mais plus rapproché de celui du bœuf, apparut dans le foie d'un veau, qu'on nous dit être celui d'un animal de lait.

Nous eûmes alors la curiosité de savoir où ces bovidés pouvaient trouver ce cuivre, et nous le rencontrâmes nettement encore dans les cendres du foin dont un cocher de Bordeaux nourrissait ses chevaux. Continuant nos recherches, il apparut dans les graines des céréales dont l'homme et les animaux font leur nourriture. Le blé lui-même ne se montra pas le moins cuprifère, spécialement le son et les parties corticales de la graine (1).

Enfin, plus tard, nous avons eu l'occasion de déceler encore le cuivre dans une tranche de bœuf dont la moitié avait servi à notre repas.

Dans ces diverses expériences, on avait le plus souvent opéré par incinération dans un moufle ; à cause de la longueur

(1) Les dosages étaient faits colorimétriquement sous forme d'ammoniaque de cuivre à l'aide d'un étalon connu.

de l'opération, il avait été nécessaire, vers la fin principalement, de faire intervenir à plusieurs reprises l'acide nitrique pour détruire les dernières parcelles de charbon, sans quoi elles auraient persisté à cacher le cuivre, dont on aurait été amené ainsi à nier la présence.

Est-il utile de rappeler qu'en 1871 nous avons également trouvé du cuivre dans les cendres des écorces des divers quinquinas, espèces médicinales étrangères à l'Europe ?

Il semble, après cela, que la présence du cuivre dans les tomates rentre dans une sorte de loi agricole générale, du moins lorsqu'elle est limitée aux minuscules proportions énumérées plus haut. Il est même fort probable que ce cuivre s'y trouve à l'état organique, détail qui n'est pas sans importance au point de vue physiologique.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Séparation de l'étain et du tungstène dans les wolframs stannifères.** — M. TRAVERS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 24 septembre 1916). — La séparation de l'étain et du tungstène présente de grandes difficultés; la méthode que propose l'auteur lui a donné toute satisfaction dans l'analyse de minerais contenant jusqu'à 50 p. 100 d'étain. Cette méthode comporte les opérations suivantes : on commence par porphyriser avec soin le minerai et l'attaquer par fusion avec le sulfite de soude anhydre. Cette fusion s'effectue très bien au moufle, au rouge vif, dans une capsule de porcelaine; la silice provenant de l'attaque de la capsule ne gêne pas; le platine est attaqué d'une façon appréciable. La masse fondue est désagrégée par l'eau bouillante; on dilue à 700 ou 800 cc.; on acidule faiblement (l'acidité doit être inférieure à 20 cc. d'acidité normale; le sulfure stanneux brun se précipite, entraînant un peu de silice et de sulfures de fer et de manganèse, *mais pas d'acide tungstique* (ce dont on peut s'assurer en fondant le précipité avec un carbonate alcalin et recherchant le tungstène à l'aide du chlorure titané; on n'observe aucune coloration bleue); on purifie le sulfure stanneux en le dissolvant dans le sulfure d'ammonium chargé de soufre; par précipitation du sulfosel obtenu, on obtient le sulfure stannique jaune, qu'on calcine à l'état de  $\text{SnO}_2$ .

On dose le tungstène sur une prise d'essai spéciale, qu'on

attaque également par fusion avec le sulfite de soude anhydre (1); on reprend la masse fondue par les acides concentrés purs  $\text{HCl} + \text{AzO}^3\text{H}$ ; la majeure partie du tungstène est précipitée à l'état d'acide tungstique, mélangé à de la silice; on évapore à siccité; on reprend par  $\text{HCl}$ ; on n'obtient pas ainsi la totalité de l'acide tungstique parce qu'il y a formation d'acide métatungstique favorisée par la présence des sels de soude. M. Travers a réussi à obtenir l'acide tungstique passé dans la liqueur par une seule insolubilisation en l'entraînant préalablement par le fer. La teneur en fer habituelle des minerais (10 p. 100) suffit largement pour produire l'hydrate de fer nécessaire; à cet effet, dans la liqueur provenant du filtrat de l'acide tungstique, on précipite le fer par l'ammoniaque *sans excès*, de façon à ne pas dissoudre l'acide tungstique (on s'en assure au moyen du papier de tournesol sensible, qui doit rester légèrement rouge). Le précipité d'oxyde de fer, débarrassé des sels de soude par lavage, est dissous sur le filtre par  $\text{HCl}$  chaud à 50 p. 100, en même temps que l'acide stannique qui a pu se précipiter (2). On évapore à siccité, et l'on reprend par  $\text{HCl}$ ; on obtient ainsi la totalité de l'acide tungstique restant; on sépare la silice par les procédés ordinaires; l'acide tungstique ne retient que des traces d'oxyde de fer.

On peut s'assurer que l'entraînement de l'acide tungstique par le fer a été complet en concentrant à 200 cc. environ la liqueur provenant de la séparation du fer, et en l'additionnant, après refroidissement, de 1 à 2 cc. d'une solution étendue de chlorure titanéux; s'il se produit une coloration bleue, on dose colorimétriquement les traces d'acide tungstique non entraîné.

Par cette méthode, on dose l'acide tungstique à 0,2 p. 100 près; quant au dosage de l'étain, il est plus rapide et plus sûr que par les méthodes habituelles.

---

**Dosage de l'antipyrine.** — M. BOUGAULT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> juin 1917). — M. François a récemment rappelé et commenté les deux procédés de dosage de l'antipyrine proposés par M. Bougault (3).

L'un de ces procédés, consistant dans la détermination de l'indice d'iode de l'antipyrine, est très satisfaisant, mais il exige l'emploi d'une liqueur alcoolique d'iode qui n'est pas stable.

Le deuxième procédé, qui est basé sur la production d'iodantipyrine et la pesée de ce corps, n'a pas été suffisamment précisé dans la note primitive de M. Bougault.

(1) On emploie  $\text{SO}^4\text{H}^2$  si l'on veut doser le titane.

(2) Une calcination même modérée rendrait insoluble l'acide stannique, qui serait alors compté comme acide tungstique.

(3) Voir *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 233.

M. Bougault a modifié ces deux procédés.

*Premier procédé. — Dosage volumétrique.* — On prend 10 cc. de solution aqueuse d'antipyrine à 1 p. 100; on l'additionne de 1 gr. de bicarbonate de potassium, puis d'une quantité connue de solution d'iode N/10 employée en excès; il se forme d'abord un trouble brun, qui ne tarde pas à s'organiser en aiguilles d'iodantipyrine teintées en noir par l'iode en excès; après une heure de contact, on ajoute 1 cc. d'acide acétique, puis 10 cc. de chloroforme pour dissocier la combinaison d'iode et d'iodantipyrine et faciliter le titrage de l'excès d'iode par l'hyposulfite de sodium. On calcule la quantité d'antipyrine, sachant que 2 atomes d'iode (254) correspondent à 1 molécule d'antipyrine (188).

*Deuxième procédé. — Dosage par pesée.* — On dissout, dans 50 cc. d'eau, 0 gr. 50 d'antipyrine et 2 gr. de bicarbonate de potassium; on verse goutte à goutte une solution d'iode dans l'iodure de potassium (1 gr. d'iode pour 5 cc.), en ayant soin d'attendre, après chaque goutte, que le trouble ait disparu. Si les affusions d'iode étaient trop rapides, on obtiendrait un précipité pâteux, dans lequel une partie de l'antipyrine pourrait être soustraite à la réaction. L'addition de l'iode n'est guère terminée qu'au bout d'une demi-heure; on s'arrête lorsqu'il y a un excès permanent d'iode; à ce moment, les aiguilles incolores d'iodantipyrine se teintent en noir par fixation d'iode, mais sans s'agglomérer.

S'il se produit des amas noirâtres dont il vient d'être parlé, on les fait disparaître en chauffant doucement au bain-marie; on refroidit, et l'on continue les additions d'iode.

Lorsque la formation d'iodantipyrine est terminée, on laisse en contact pendant une heure; au bout de ce temps, on décolore par l'hyposulfite de sodium; on essore le précipité à la trompe, et on le lave avec quelques cc. d'eau; on sèche, et l'on pèse.

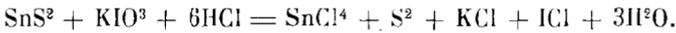
D'autre part, on agite avec 10 cc. de chloroforme les eaux-mères et les eaux de lavage réunies, afin d'enlever l'iodantipyrine restée en solution. On pèse le résidu d'iodantipyrine obtenu par évaporation de la liqueur chloroformique; si l'antipyrine est pure, les deux poids réunis doivent former un total théorique de 0 gr. 834.

Dans plusieurs dosages, M. Bougault a trouvé 0 gr. 820, 0 gr. 825 et 0 gr. 826. Dans un de ces dosages, il avait dosé l'antipyrine dans une solution contenant du sucre et de l'eau de fleurs d'orange, afin de se rendre compte de l'exactitude du procédé lorsque l'expert doit vérifier la teneur en antipyrine d'une potion composée.

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Analyse des minerais d'étain.** — M. T. F. GOLICK (*Eng. and min. Journ.*, 1916, p. 827, d'après *Journ. of Soc. of chemical Industry*, 1916, p. 1221). — Le minerai est fondu avec du carbonate de potasse et du soufre ; on lessive avec de l'eau chaude ; on filtre, et l'on évapore avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  jusqu'à fumées blanches ; on traite le résidu par  $\text{HCl}$  et l'eau oxygénée (1 : 1) pour assurer la conversion complète en chlorure stannique ; on précipite la solution par l'hydrogène sulfuré, et le précipité, lavé, est traité, avec le filtre, par un excès connu d'iodate de potassium titré, en présence de 30 p. 100 en volume d' $\text{HCl}$  concentré, l'excès étant titré en retour par de l'iodure de potassium titré.

La réaction est la suivante :



P. T.

**Analyse de la poudre d'aluminium.** — M. J. E. CLENNELL (*Eng. and min. Journal*, 1917, p. 496, d'après *The Analyst*, 1917, p. 249). — Un gr. de l'échantillon est séché à  $100^\circ$  jusqu'à poids constant ; on a ainsi l'humidité. La substance sèche est transvasée dans un bécher bien sec de 200 cc. et lavée avec de l'éther jusqu'à complète élimination de la matière grasse. Les liquides éthérés, après filtration, sont évaporés dans un vase taré, et la matière grasse est pesée ; le résidu, après extraction par l'éther, est dissous dans  $\text{HCl}$  dilué et chaud ; la solution chaude ainsi obtenue est filtrée sur le filtre qui a servi à filtrer l'éther, et ce filtre est ensuite lavé à l'eau chaude ; le résidu insoluble provenant de ce dernier traitement est traité par  $\text{AzO}^3\text{H}$  ; la solution est filtrée sur le même filtre que précédemment ; on calcine celui-ci, et l'on obtient la silice mélangée d'un peu de carbone, qui résiste énergiquement au grillage ; on le fond avec un peu de peroxyde de sodium, et la silice est séparée à la méthode habituelle. Le filtrat nitrique est évaporé avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et ajouté au filtrat chlorhydrique ; celui-ci est précipité par  $\text{H}^2\text{S}$ , et le précipité obtenu après séparation du liquide est mis à digérer avec  $\text{HCl}$  chaud à 50 p. 100 pour séparer le cuivre et le plomb ; l'insoluble, constitué par du sulfure de cuivre, est dissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$ , et le cuivre est titré au moyen du cyanure de potassium ; la liqueur contenant le plomb, neutralisée par l'ammoniaque, acidifiée à l'aide de l'acide acétique, est précipitée avec un chromate alcalin ; le filtrat dans lequel a eu lieu la précipitation par  $\text{H}^2\text{S}$  est oxydé et traité par un excès de soude caustique ; le précipité formé est dissous et reprécipité par l'ammoniaque ; le nouveau précipité est constitué par de l'oxyde de fer, et, après filtration, la liqueur contient le magnésium. Le filtrat alcalin contient l'aluminium et

le zinc ; on le précipite par le sulfure de sodium ; le sulfure de zinc obtenu est dosé avec l'iode N/10 et l'hyposulfite de soude. L'aluminium peut être grossièrement déterminé en acidifiant ce dernier filtrat et chassant H<sup>2</sup>S par une ébullition prolongée, amenant le volume du liquide à 500 cc. et prenant 100 cc. de cette solution, qu'on titre avec la soude normale, en employant d'abord comme indicateur le méthylorange et ensuite la phénolphtaléine. La différence entre les deux indicateurs représente l'aluminium. La solution alcaline pour ce dosage est titrée comparativement avec de l'aluminium pur. H. C.

### Détermination du carbone libre dans le goudron.

— M. P. FALCIOLA (*Annali di chimica applicata*, 1917, p. 152). — Cette détermination donne des indications très utiles sur la qualité du goudron et sur son rendement en poix, produit qui peut, à lui seul, couvrir les frais de la distillation, en laissant comme profit net tous les autres produits (benzol, huiles légères, naphthaline, etc...). Rappelons la formule (1)  $x = \frac{100 C}{K}$ , dans laquelle  $x$  est le rendement en poix, C le carbone libre et K la proportion de carbone p 100 de poix.

La connaissance du carbone libre est utile, en outre, pour la conduite d'une installation de distillation de goudron, la marche de la distillation étant d'autant plus mauvaise que la proportion de carbone augmente ; cet inconvénient peut constituer un véritable danger à cause des soubresauts et du hoursoufflement du goudron dans la cornue ou la chaudière de distillation. Dans ce cas, il est bon de mélanger les goudrons riches avec d'autres pauvres en carbone libre pour avoir une distillation régulière (2).

La méthode de détermination du carbone libre la plus pratique, consignée par Lunge (3) et adoptée par les laboratoires des douanes italiennes est une modification de celle de Kraemer et Spilker. On traite 10 gr. de goudron par un mélange de 25 parties d'acide acétique et 25 parties de toluol ; on porte à l'ébullition dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux ; on filtre chaud sur deux filtres équilibrés ; on lave à plusieurs reprises avec du toluol chaud le carbone recueilli sur les filtres, jusqu'à ce que ce dissolvant passe presque incolore ; on sèche jusqu'à poids constant, et l'on pèse. On obtient, d'après Lunge, du carbone exempt de matières bitumineuses.

Dans la méthode primitive de Kraemer et Spilker (4), on trai-

(1) VILLAVECCHIA. *Chimica analitica applicata*. 1906, Hoepli, vol. 1, p. 425.

(2) KÖHLER, *Dingl. Polyt. Journal* (270), p. 233.

(3) LUNGE et BEIL, *Chem. Techn. Untersuchungs methoden*, p. 384 et suiv.

(4) GASBEL. 1887, p. 849.

taut au bain-marie du goudron par 40 parties de xylol, et l'on filtrait sur filtre taré. D'après Lunge, il reste des hydrocarbures mélangés au carbone, et, d'autre part, un peu de carbone passe à travers le filtre.

Une autre méthode des mêmes auteurs (1) serait commode, mais inexacte : on traite 1 gr. de goudron par 5 gr. d'aniline ; on jette sur une surface de porcelaine poreuse, qui, en absorbant tout ce qu'il y a de dissous, laisse une couche de carbone ; on lave cette dernière avec 2 gr. de pyridine ; enfin, avec une spatule, on enlève le carbone, qu'on sèche dans une étuve et qu'on pèse.

Lunge n'estime pas plus acceptable la méthode de Hodurek (1), qui, dans une première opération, traite 1 gr. de poix ou de goudron par 200 cc. de benzol et détermine l'insoluble séché à 100° ; dans une deuxième opération, 50 gr. de poix ou de goudron sont traités par 150 gr. d'huile d'anthracène et filtrés ; à 4 cc. du filtrat on ajoute 200 cc. de benzol, et l'on détermine le poids du précipité (bitume) qui se forme. En retranchant celui-ci du poids de l'insoluble trouvé dans la première opération, on a le carbone libre.

Aucune de ces méthodes, à l'époque actuelle, étant donné la difficulté de se procurer du xylol ou du toluol et le prix de ces deux produits, l'habileté chimique qu'elles exigent, leur peu de rapidité et de sûreté, ne saurait être préconisée pour la détermination du carbone libre dans le goudron. La méthode proposée par l'auteur simplifie cette détermination. Elle est basée sur l'emploi des huiles grasses comme solvants. J. Cerutti, en 1911 (2), a employé comme solvant l'huile de ricin, qu'il considère comme « l'un des meilleurs dissolvants des composés hydrocarbonés du goudron, s'emparant d'eux comme elle s'empare des gommés, des résines, du soufre, des bases pyridiques, des sels organiques et ammoniacaux. »

Cerutti opérait comme suit : il pesait 10 gr. de goudron dans un bécher de 200 cc. ; il laissait pendant deux heures à l'étuve à 110°, puis il versait sur le goudron du bécher 150 gr. d'huile de ricin préalablement portée à 120° ; il mettait pendant deux heures encore à l'étuve, et, après digestion complète dans l'huile de ricin, il faisait passer peu à peu le contenu du bécher sur un filtre à plis taré maintenu dans la même étuve ; il ajoutait ensuite sur le filtre de nouvelles portions d'huile réchauffée jusqu'à ce qu'elle passât incolore ou presque. Il lavait avec de l'alcool, du tétrachlorure de carbone, puis il séchait et pesait.

Cette méthode peut être abrégée, d'après Cerutti, en jetant 5 gr. de goudron sur un filtre taré placé dans une étuve à 110° et

(1) MUSPRATT, IV<sup>e</sup> éd. (8), p. 3.

(2) *Ost. Chem. Zeit.*, 1904, p. 338.

(3) *L'Industria chimica*, 1911, p. 6.

en versant l'huile par dessus. On a des résultats un peu supérieurs au chiffre exact, mais on épargne du temps.

En réalité, la méthode, bien appliquée, prend un temps assez long ; et l'huile de ricin, notablement plus visqueuse que les autres, est moins commode que l'huile d'olive. L'auteur, pour vérifier l'affirmation de Cerutti relative aux propriétés solvantes de l'huile de ricin par rapport à celles des autres huiles, a fait des essais sur celles-ci ainsi que sur d'autres solvants.

Le goudron de charbon fossile étant constitué, outre les huiles légères, par de la naphthaline, de l'anthracène et d'autres carbures solides, il a commencé par expérimenter la solubilité de ces deux éléments.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus par lui ainsi que par divers auteurs.

Solvants	Naphtaline solubilité dans 100 de solvant	Anthracène solubilité dans 100 de solvant	Auteurs
Benzène.	—	0,976 à 15°	Veksmann-Jahresb. 1874-413.
Toluène.	31,94 à 16%, en toute proportion à l'ébull.	0,92 à 16% et 12,94 à l'ébull.	Becchi (B.) 12-1978
Xylène.	—	—	—
Ligroïne.	—	0,394 à 15°	—
Chloroforme.	très soluble	1,735 à 15°	Etard (Bl.) 3; 986.
Triéline.	30 à 10°; 50 à 26°	1 à 24°; 3,5 à 55°	Falciola P.
Tétrachlorure de carbone.	60 à 40°; 100 à 155°	2,5 à 58° et env. 3 à l'ébull.	»
Sulfure de carbone	très soluble	4,478 à 15°	Etard, ib.
Ether.	très soluble	1,175 à 15°	—
Alcool.	9,25 à 19°5	1,9 à 19°5	Lobry Ph. Ch. X.
Alcool absolu.	5,29 à 15°; en toute prop. à l'ébull.	—	Becchi ib. 784.
Alcool méthylique	8,1 à 19°5	1,8 à 19°5	—
Alcool amylique commercial.	60 à 60°; 100 à 65°	6,2 à 110°, moins de 107° à l'ébull.	Falciola.
Acide acétique.	peu sol. à 15°	0,144 à 15°	Falciola.
Anhydride acétique.	soluble à froid; 100 à 50°	env. 20 à l'ébull.	»
Triacétine.	50 à 58°; 100 à 63°	peu à 100°; 25 à 155°	»
Oléine.	100 à 63°	peu à 100°; 5 à 115°; 22 à 160°	»
Essence de térébenthine.	50 à 45°; 100 à 55°	5 à 100°; 40 à l'ébull.	»
Huile d'olive.	100 à 65°	5 à 100°; 26 à 180°	»
Huile de ricin.	100 à 70°	peu à 100°; 25 à 155°	»
Huile de lin.	40 à 40°; 100 à 65°	peu à 100°; 24 à 165°	»
Huile de poisson.	20 à 22°; 50 à 53°	2,7 à 66°; 5 à 88°	»
Huile de vaseline.	100 à 65°	5 à 100°	»
Huile de sésame.	47 à 48°; 100 à 64°	3 à 94°	»
Huile d'arachide.	—	—	»
Huile de coco.	100 à 64°	5 0/0 à 98°	»
Huile de coton.	—	—	»
Acétate d'éthyle.	100 à 54°	6,5 à 94°; 10 à 101°	»
Acétate d'amyle.	50 à 30°; 100 à 47°	env. 5 à l'ébull.	»
Naphtaline.	—	10 à 72°	»

*Méthode proposée.* — On laisse tomber peu à peu 5 gr. environ de goudron dans 125-150 cc. d'huile d'olive, préalablement chauffée à 140-160°; on porte à 180-190°, en laissant le thermomètre suspendu dans l'huile, puis on laisse refroidir à 150° environ, et l'on filtre (de préférence sur un entonnoir à filtration chaude) sur deux filtres équilibrés. Le charbon qui reste déposé au fond de la capsule est repris par 50 à 75 cc. d'huile d'olive, porté à nouveau à 180-190° et filtré : on reprend le charbon qui reste au fond de la capsule par le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme ou l'éther ou le sulfure de carbone, et l'on jette sur le filtre; on lave à fond : on sèche et l'on pèse.

Le tétrachlorure de carbone présente l'avantage de n'être pas inflammable et d'être, après le chloroforme et le sulfure de carbone, le meilleur solvant de l'huile; l'opération est plus rapide avec les filtres à plis et assez grands. L'huile qui filtre n'entraîne pas avec elle de carbone, et l'on évite l'inconvénient, souvent observé dans la méthode officielle, du charbon restant attaché aux parois de la fiole conique. En moins de 3 heures, on peut faire de bonnes déterminations sur le goudron non déshydraté (avec la méthode officielle, il est nécessaire que le goudron soit déshydraté pour éviter les soubresauts dans la fiole mise sur la flamme lorsqu'on applique le réfrigérant à reflux).

Seuls les goudrons très riches en eau (plus de 25 p. 100) doivent être versés avec plus de prudence dans l'huile pour éviter les projections.

Voici quelques résultats obtenus avec divers types de goudron :

Goudron provenant du gazomètre de	Eau p. 100	Résultats obtenus en carbone libre avec la méthode	
		proposée	officielle
Marsala . . . . .	1	11,4	11,4
Naples . . . . .	4,5	17,4	17,1
Catane . . . . .	8	22,8	23,3
Palerme . . . . .	9	26,7	27,0
Barletta . . . . .	12,5	9,0	8,5
Bari . . . . .	20	15,0	14,4
Foggia . . . . .	20	16,5	16,9
Lecce . . . . .	14,5	16,4	16,8

La méthode apparaît comme commode, pratique et surtout économique.

Le tableau des solubilités de la naphthaline et de l'antracène permet de chercher à déterminer le carbone libre du goudron non seulement au moyen des corps gras, mais encore d'autres

solvants, dont certains, la triéline, l'acétine, etc... ont été proposés récemment. L'auteur se propose d'étendre ses études de solubilité à d'autres constituants du goudron : rétène, picène, phénanthrène, etc.

H. C.

**Analyse chimique des épices.** — CH. ARRAGON et G. BONIFAZI (*Journal suisse de pharmacie du 12 avril 1917*). — M. Arragon, en collaboration avec M. Bonifazi, a continué les recherches qu'il a faites en 1915 relativement à l'analyse chimique de certaines épices et dont nous avons entretenu les lecteurs de ce Recueil (*Annales de chimie analytique*, 1915, p. 163). Les chiffres fournis par les analyses qu'ils ont effectuées ne diffèrent guère de ceux obtenus en 1915, ce qui permet d'entrevoir le moment où l'analyse chimique pourra constituer un élément précieux d'appréciation pour la caractérisation des fraudes commises dans le commerce des épices; toutefois, les auteurs reconnaissent que, jusqu'à présent, les analyses ne sont pas suffisamment nombreuses pour servir de base à des poursuites ou à des condamnations.

Voici d'ailleurs les résultats de leurs recherches, les chiffres se rapportant à 100 parties de substance :

Epices	Eau	Cendres	Matière grasse	Huiles essentielles	Protéines	Cellulose	Substances réductrices
Girofle zanzibar . . .	5.5	6.3	9.1	19.5	5.5	12.8	17.0
Girofle amboina . . .	8.5	6.4	9.2	21.7	6.4	13.0	15.8
Pédoncules de girofles . . .	8.7	8.8	4.6	3.8	5.6	17.0	17.2
Cannelle de chine . . .	13.5	2.2	2.0	3.2	3.2	26.4	39.8
Moutarde blanche . . .	7.5	5.8	26.5	4.1	44.1	7.7	14.7
id. . . . .	8.4	8.5	26.7	3.2	37.4	6.1	14.6
Moutarde noire . . .	5.7	5.8	39.2	4.2	27.8	8.7	12.6

La détermination de la teneur en pentosanes est souvent d'une grande importance dans l'analyse des épices. Pour ce dosage, les auteurs ont recours à la méthode de Tollens, modifiée par Counciler, laquelle est basée sur la transformation des pentosanes en furfurool lorsqu'elles sont distillées avec l'acide chlorhydrique, et sur la précipitation du furfurool à l'état de phloroglucide par la phloroglucine. On opère de la manière suivante : on prend dans un ballon 2 gr. 50 de substance lorsque celle-ci est connue ou présumée comme riche en pentosane, ou 5 gr. lorsqu'elle en contient peu ; on ajoute 100 cc. d'HCl à 12 p. 100 (D = 1,06) ; on ferme le ballon, dont le bouchon est muni d'un entonnoir à robinet portant un trait à 30 cc. et un autre à 60 cc. et d'un tube recourbé relié à un réfrigérant ; on distille 30 cc., qu'on met de côté dans un bécber ; on ajoute dans le ballon 30 cc. d'HCl, et l'on distille ; on

renouvelle l'addition d'HCl et la distillation jusqu'à ce que la distillation ait atteint le volume de 400 cc. ; on s'assure d'ailleurs que les dernières portions distillées ne contiennent plus de furfurole en les additionnant de quelques gouttes d'aniline et d'acide acétique ; l'absence de coloration rose prouve que le distillatum ne contient pas de furfurole.

On ajoute alors, suivant la richesse de la substance en pentosanes, de 0 gr. 2 à 0 gr. 5 de phloroglucine dissoute dans 20 cc. d'HCl (D = 1.06) ; on agite, et on laisse reposer jusqu'au lendemain. Le phloroglucide formé est filtré sur amiante dans un creuset de Gooch, lavé avec 150 cc. d'eau et séché pendant 3 à 4 heures à l'étuve. Le poids de phloroglucide donne le poids du furfurole en le divisant par les diviseurs suivants :

Phloroglucide trouvé	Diviseurs	Phloroglucide trouvé	Diviseurs
0.20	1.820	0.34	1.911
0.22	1.839	0.36	1.916
0.24	1.856	0.38	1.919
0.26	1.871	0.40	1.920
0.28	1.884	0.45	1.927
0.30	1.895	0.50	1.930
0.32	1.904	0.60	1.930

Les pentosanes (xylane + arabane) se calculent par la formule suivante :

$$\text{furfurole} - 0.0104 \times 1.88 = \text{pentosanes.}$$

La totalité du furfurole formé ne provient pas exclusivement des pentosanes, car il s'en produit par l'action d'HCl sur l'hémicellulose ; d'autre part, la phloroglucine donne aussi un précipité avec les hexoses. Toutefois il est à remarquer que, pour les épices de même provenance, les résultats obtenus sont toujours concordants.

Il s'agit donc là d'une méthode conventionnelle au même titre que celle du dosage des substances réductrices traduites en amidon ; d'ailleurs il serait peu rationnel d'indiquer une teneur en amidon dans le girofle, le safran ou le cumini, qui n'en contiennent pas du tout.

MM. Arragon et Bonifazi signalent dans leur note les résultats obtenus par M. von Fellenberg, directeur du Laboratoire du service suisse d'hygiène publique de Berne, dans la détermination des teneurs en pentosanes contenues dans un certain nombre d'épices, teneurs correspondant à 100 parties de substance sèche :

Poivre blanc Muntok	3.0 — 3.3	Cannelle Ceylan	13.0 — 14.7
— — Singapore	3.5 — 3.9	— — Chine	11.0 — 13.3
— — noir Batavia	7.8 — 8.5	Muscades Banda	2.0 — 2.4
— — Java	8.5 — 9.0	— — Java	2.2 — 2.5
— — Tchébery	8.1 — 8.6	Macis Banda	6.0 — 6.8
Poivre long	5.7	Girofle Zanzibar	8.5 — 9.7
Piment Jamaïque	12.0 — 13.8	Anis d'Espagne	7.0 — 7.5

Cumin Hollandais	7.0 — 7.5	Japon	10.0 — 10.5
Coriandre	13.5 — 14.5	Racine de galanga	10.5
Cardamome Ceylan	6.5 — 7.0	Feuille de laurier	13.0 — 13.5
— Malabar	4.0 — 4.5	Moutarde blanche	5.5 — 6.0
Gingembre Japon	5.0 — 5.5	— noire	5.5 — 6.5
— Bengale	5.5 — 6.5	Pédoncles de girofle	14.0 — 15.0
Anis étoilé	11.5 — 12.5	Bois de santal	23.0 — 0.25

## BIBLIOGRAPHIE

**Cours de chimie** (*Lois générales, Métalloïdes*), à l'usage des candidats aux grandes Ecoles, par M. BOLL, docteur ès-sciences, agrégé de l'Université, professeur à l'Ecole Arago. — 1 vol. de 446 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, Quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). — Prix : 7 fr. 50 et majoration temporaire de 10 0/0 en sus.

Dans la préface de cet ouvrage, M. Darzens dit : « Nous traversons « une période où l'évolution de la chimie est très en avance sur son « enseignement... ; on ne saurait donc trop féliciter M. Marcel Boll « d'avoir écrit un livre clair et concis, répondant aux exigences actuel-  
« les et se délivrant des conventions coutumières à ces sortes d'ou-  
« vrages ; on trouvera, au cours de sa lecture, les idées les plus  
« neuves, l'exposition des lois les plus importantes et des théories les  
« plus récentes (atomistique, valence, théorie des ions, énergétique  
« des réactions, affinité chimique, vitesse de réaction, catalyse, etc.). »

Ce cours a été rédigé d'après le programme d'admission aux grandes Ecoles (Centrale, Mines de Paris et de Saint-Étienne, Navale, Normales supérieures, Physique et Chimie, Polytechnique, Ponts et Chaussées, etc.) ; il est aussi destiné aux étudiants qui se préparent à la licence-ès-sciences, aux diplômes d'ingénieur, au certificat P. C. N. ; enfin, il sera lu avec profit par tous ceux qui veulent se mettre au courant des lois générales et des théories modernes de la chimie, considérées en elles-mêmes et dans leurs applications à l'étude des métalloïdes ; 30 tableaux de constantes dressés avec soin fournissent les précisions numériques indispensables.

**Du lait au point de vue de l'alimentation humaine, de son expertise judiciaire**, par le Dr Ch. BLAREZ, professeur de chimie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, chimiste officiel de la ville de Bordeaux (A. Maloine, éditeur, 25-27, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris).

Cette brochure de 96 pages, comprend deux chapitres : Le premier a pour titre : Origine du lait, constitution, variation dans sa composition. Réglementation.

L'auteur fait observer qu'il est difficile de donner au lait une définition à la fois scientifique et pratique.

Pour qu'un lait vendu pour l'alimentation humaine soit bien un aliment complet et sain, il faut qu'il remplisse tout un ensemble de conditions déterminées, telles :

1° Que ce soit le produit complet d'une ou plusieurs traites, et non le commencement d'une traite, car celui-ci est trop pauvre en matières grasses ;

2° Que le lait provienne de vaches prises à un moment assez éloigné du vêlage (huit jours au moins) pour que le produit soit bien du lait et non pas du colostrum ;

3° Il faut que le bétail soit bien portant, bien nourri, non fatigué par un travail excessif ;

4° Il faudrait ensuite énumérer les opérations que l'on peut faire subir au lait destiné à la vente pour l'alimentation humaine, sans lui enlever son qualitatif de lait pur.

L'auteur passe en revue des questions très intéressantes : des fraudes en matière de lait, des opérations licites que l'on peut faire subir au lait ; filtrage, pasteurisation, homogénéisation et stérilisation (décision du Congrès de la Croix-Blanche de Paris 1909), ce que l'on entend par lait frais, altérations spontanées d'ordre microbien du lait, autres altérations que le lait éprouve en vieillissant. Peut-on éviter l'altération spontanée du lait ? etc.

Le deuxième chapitre est consacré à l'expertise des laits destinés à l'alimentation publique, à l'analyse chimique et à l'interprétation des résultats.

Pour l'auteur, l'analyse d'un lait dont l'expertise est demandée, comprend les déterminations suivantes :

1° Densité ; 2° acidité ; 3° évaluation du total des matières solides ou extrait sec ; 4° Dosage des matières grasses ou beurre ; 5° Calcul de l'extrait sec dit dégraissé ou déburré « ou du non beurre » ; 6° Dosage du lactose ou du sucre de lait et examen polarimétrique ; 7° Dosage des matières albuminoïdes ou caséine ; 8° Dosage des matières minérales ou cendres et leur examen ; 9° Dosage du bichromate de potasse (ajouté pour sa conservation) ; 10° Recherches spéciales diverses, selon les cas qui peuvent se présenter.

Nous avons donné une idée très incomplète de l'intéressant travail du professeur Blarez ; une pareille étude ne peut pas se résumer. Nos confrères qui seront appelés à donner des conclusions dans une expertise d'analyse de lait devront suivre les judicieux conseils donnés par l'auteur ; ils éviteront ainsi des erreurs d'appréciation, toujours possibles dans l'analyse d'un liquide aussi variable et aussi instable que ce précieux aliment.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

LAVAIL. — IMPRIMERIE L. BARRÉFOUD ET C<sup>ie</sup>.

# TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1917

Pages		Pages
	<b>Acétanilide</b> ; son dosage dans un mélange avec du salol, par M. Salkover . . .	99
	<b>Acétone</b> ; son dosage en présence d'alcool éthylique, par M. Jitendranath Rakshit. . .	18
	<b>Acide carbonique</b> ; son dosage dans les terres, par M. Hutin . . .	158
	<b>Acide citrique</b> : sa production par fermentation, par M. Martin . . .	100
	— ; son dosage, par M. Wilaman . . .	166
	<b>Acide cyanhydrique</b> ; sa recherche, par M. Anderson . . .	189
	<b>Acide formique</b> ; son dosage, par M. Riesser . . .	39
	<b>Acide phénique</b> ; son dosage dans les phénols bruts du goudron, par MM. Masse et Leroux . . .	93
	<b>Acide picrique</b> ; sa recherche dans le sang, par MM. Castaigne et Desmoulières . . .	29
	— ; même sujet, par MM. Tixier et Bernard . . .	73
	<b>Acide sulfurique</b> ; dosage rapide de l'arsenic, par M. Pérégrin . . .	24
	— ; sa recherche à l'état libre, par MM. Bosco et Belasio . . .	53
	— ; dosage de petites quantités d'acide sulfurique libre en présence de sulfates, par MM. Vulquin et Entat . . .	61
	— (dosage de petites quantités d'), par M. Hamburger . . .	165
	<b>Acide tartrique</b> ; son dosage dans les tartres, par M. P. Carles. . .	71
	<b>Aciers</b> (dosage rapide du manganèse et du chrome dans les), par M. Travers . . .	204
	— (dosage volumétrique du molybdène et du vanadium dans les), par M. Travers . . .	231
	<b>Alcool éthylique</b> ; dosage de l'acétone en sa présence, par M. Jitendranath Rakshit. . .	18
	— ; son dosage en solutions étendues, par MM. Villedieu et Hébert. . .	47
	— ; le déchet de la fermentation alcoolique, par M. Lindet . . .	50
	— ; détermination des traces d'eau dans l'alcool absolu, par M. Nussbaum. . .	120
	— ; procédé rapide pour la recherche de l'alcool dénaturé dans les préparations à base d'alcool éthylique, par M. Richard. . .	134
	<b>Aldehydes</b> ; nouvelle réaction pour les différencier, par M. Fazi . . .	75
	<b>Alumine</b> ; son dosage, par M. Blum. . .	17
	<b>Aluminium</b> (analyse de la poudre d'), par M. Cennel . . .	248
	<b>Amidon</b> ; son dosage dans les conserves de viandes et les produits de la charcuterie, par M. Challet. . .	206
	<b>Ammoniaque</b> ; son dosage par l'acide borique, par M. Adler. . .	163
	— ; dispositif d'entraînement rapide pour son dosage, par M. Hutin. . .	242
	<b>Antimoine</b> ; son dosage dans les alliages en présence d'étain, plomb et cuivre, par M. Hagmaier . . .	138
	<b>Antiphyloxérique</b> (observations sur un nouveau produit), par M. Kaloustow. . .	69
	<b>Antipyrine</b> ; son dosage, par M. François. . .	233
	— ; même sujet, par M. Bougault. . .	246
	<b>Appareils</b> . Condenseur amovible universel, par M. Vigreux. . .	223
	<b>Arabinoase</b> ; sa destruction au cours de la fermentation alcoolique, par M. Pellet . . .	10
	<b>Arachide</b> (présence de globulines dans l'), par MM. Johns et Jones. . .	140
	<b>Arsenic</b> ; sa recherche dans les phanères (cheveux, poils, etc.), par M. Meillère. . .	6
	— ; son dosage rapide dans l'acide sulfurique, par M. Pérégrin. . .	24
	— ; sa différenciation d'avec le sélénium, par M. Meunier. . .	41
	— ; son dosage accidentelle, en 1916, dans les produits chimiques usuels et dans quelques aliments, par MM. Kohn-Abrest et Bouligaud. . .	85, 107 et 428
	— ; son dosage dans les composés arsenicaux organiques, par M. Ewins . . .	163
	— ; sa séparation quantitative	

Pages	Pages
d'avec le tellure, par MM. Browning, Simpson et Porter. . . . .	164
— ; dosage de l'arsenic soluble dans les arséniates de plomb, par MM. Gray et Christie . . . . .	187
<b>Benzonaphtol</b> ; son essai . . . . .	100
<b>Bibliographie.</b> Conférences de chimie minérale, par Guichard. . . . .	49
— Exposition du matériel de laboratoire de fabrication exclusivement française, par Lindet . . . . .	39
— Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1917 . . . . .	80
— Nomenclature des journaux édités par l'Argus de la presse . . . . .	144
— L'essor des industries chimiques en France, par Grandmougin . . . . .	102
— Cours de chimie, par Boll . . . . .	235
— Du lait, par Blarez . . . . .	235
<b>Bleu de méthylène</b> : son emploi comme réactif pour la recherche et le dosage des perchlorates dans le salpêtre, par M. Monnier . . . . .	4
<b>Cacao</b> ; dosage de la théobromine et de la caféine, par M. Savini . . . . .	77
— ; dosage de la théobromine, par M. Débourdeaux . . . . .	114
— ; dosage de l'alcalinité et évaluation des substances alcalines ajoutées, par M. Rocques . . . . .	201
<b>Cadmium</b> ; son dosage alcalimétrique sous forme de phosphate tribasique, par MM. Schoeller et Powell . . . . .	31
<b>Caféine</b> ; sa recherche dans les urines, par MM. Hollande et Thévenon. . . . .	74
— ; son dosage dans le cacao, par M. Savini . . . . .	77
<b>Caoutchouc</b> (dosage des charges dans les produits du, par M. Pérégrin. . . . .	27
<b>Carbone</b> ; son dosage par la méthode d'Eggertz, par MM. Le Chatelier et Begitch. 193 et . . . . .	225
— ; son dosage à l'état libre dans les goudrons, par M. Falcicola . . . . .	249
<b>Charcuterie</b> (dosage de l'amidon dans les produits de la), par M. Challet. . . . .	206
<b>Chlorure mercurique</b> ; son dosage, par M. Adanti . . . . .	31
<b>Chlorure de sodium</b> ; présence du chlorure de potassium dans le chlorure de sodium dit « pur », par M. Lohman . . . . .	19
<b>Chlorures</b> ; leur dosage volumétrique en présence des sulfocyanures, par M. Bruckmiller. . . . .	188
<b>Chrome</b> ; son dosage rapide dans les aciers, par M. Travers . . . . .	204
<b>Cire</b> ; analyse de la cire d'abeilles, par M. Salamon. . . . .	60
<b>Cobalt</b> ; son dosage volumétrique, par MM. Schoeller et Powell . . . . .	31
— (recherche du nickel dans les sels de), par MM. Middleton et Miller . . . . .	52
— ; les molybdate, tungstate et vanadate ammonio-cobaltiques ; dosage et séparation du cobalt, par M. A. Carnot. . . . .	121
<b>Colorimétrie</b> ; colorimétrie pratique, par M. Moreau . . . . .	185
<b>Conserves de viande</b> ; dosage de l'amidon, par M. Challet. . . . .	206
<b>Cours.</b> Cours préparatoires aux Instituts de chimie. Cours d'aide-chimiste . . . . .	167
— ; cours du Conservatoire des arts et métiers. . . . .	239
<b>Crayons à copier</b> ; leur composition, leur analyse et examen de leurs propriétés copiantes et de leur écriture, par M. Mitchell . . . . .	210
<b>Cuivre</b> ; son dosage dans les minerais à basse teneur et les scories, par M. Hawley. . . . .	30
— ; sa présence dans les tomates. . . . .	76
— ; même sujet, par M. Charles. . . . .	244
— ; son dosage dans les alliages en présence d'étain, antimoine et plomb, par M. Hagmaier . . . . .	138
<b>Dilatation</b> ; sa mesure au moyen d'un nouveau dilatomètre, par M. Escaud. . . . .	169
<b>Eau</b> ; innovations dans l'analyse des eaux potables, par M. Torquato Ggli. . . . .	15
<b>Eau oxygénée</b> ; son titrage par le chlorure stanneux, par M. Bertalan . . . . .	59
— ; réaction très sensible pour sa recherche, par M. Denigès . . . . .	193
<b>Epices</b> ; leur analyse chimique, par MM. Aragon et Bonifazi. . . . .	253
<b>Etain</b> ; son dosage dans les alliages en présence d'antimoine, de plomb et de cuivre, par M. Hagmaier . . . . .	138
— ; son dosage volumétrique, par M. Hallett . . . . .	164

	Pages		Pages
— ; sa séparation d'avec le tungstène, par M. Travers . . . . .	245	lique pour déterminer leur degré chlorométrique, par M. Comte . . . . .	13
— ; analyse de ses minerais, par M. Golich . . . . .	248	<b>Indigo</b> ; son dosage volumétrique, par MM. Jones et Spaans . . . . .	167
<b>Ferricyanures</b> ; leur dosage par manganimétrie, par M. de Coquet . . . . .	160	<b>Insecticide (poudre)</b> ; son essai, par MM. Lehmann et Trottnér . . . . .	100
<b>Furfurol</b> ; son dosage au moyen de l'acide barbiturique, de l'acide thiobarbiturique et de la malonylguanidine, par MM. Dox et Piansance . . . . .	209	<b>Inuline</b> ; examen comparatif d'inulines pures et d'inulines commerciales, par MM. Wolff et Geslin . . . . .	241
<b>Galactose</b> (nouveau réactif du), par M. Braun . . . . .	140	<b>Iode</b> ; action de la lumière sur l'eau iodée et l'iodeure d'amidon, par M. Bordier . . . . .	14
— ; dosage du galactose libre et combiné, par M. Van der Haar . . . . .	245	<b>Iodure d'amidon</b> (action de la lumière sur <sup>1</sup> ), par M. Bordier . . . . .	14
<b>Gaz</b> ; graphique permettant d'effectuer la réduction des volumes gazeux à 0° et 760 millim., par M. Rigotard . . . . .	21	<b>Lait</b> (recherche de l'eau sucrée dans le) . . . . .	80
<b>Glucose</b> ; ses impuretés, par M. Cowie . . . . .	191	— ; son analyse par la méthode refractométrique, par M. Ackermann . . . . .	152
<b>Glutose</b> ; son dosage, par M. Pellet . . . . .	43	— ; l'extrait sec de lactosé ; examen du travail précédent, par MM. Porcher et Dage . . . . .	170
<b>Glycérine</b> ; son dosage dans les produits pharmaceutiques, par M. Briggs . . . . .	79	<b>Lithium</b> ; sa séparation d'avec les autres métaux alcalins, par M. Palkin . . . . .	115
<b>Gomme</b> ; son dosage, par MM. Waters et Tuttle . . . . .	17	<b>Magnésium</b> ; son dosage alcalimétrique sous forme de phosphate tribasique, par MM. Schœller et Powell . . . . .	31
— ; dosage du sucre en sa présence, par M. Savini . . . . .	76	<b>Manganèse</b> ; son dosage alcalimétrique sous forme de phosphate tribasique, par MM. Schoeller et Powell . . . . .	31
<b>Goudron</b> (dosage du carbone libre dans le), par M. Falcicola . . . . .	249	— ; son dosage rapide dans les aciers, par M. Travers . . . . .	204
<b>Grasses (matières)</b> ; leur dosage rapide dans les substances pulvérulentes, par M. Phillips . . . . .	36	<b>Mercuré</b> ; dosage du chlorure mercurique, par M. Adanti . . . . .	31
— ; leur caractérisation par la rosaniline bisulfitée, par M. François . . . . .	96	— ; son dosage dans le salicylate de mercure, par M. Lajoux . . . . .	114
— ; évaluation de leur rancissement, par M. Issoglio . . . . .	117	<b>Métal Balbitz</b> ; son analyse, par M. Hagmaier . . . . .	138
<b>Héroïne</b> (dosage rapide de petites quantités d'), par M. Miller . . . . .	59	<b>Méthylpentoses</b> ; leur dosage dans le vin, par MM. Schaffer et Arbenz . . . . .	234
<b>Huile d'arachide</b> ; sa recherche dans les huiles par caractérisation de l'acide arachidique, par M. Kerr . . . . .	75	<b>Microchimie</b> (emploi du perchlorate de sodium comme réactif pour la), par M. Denigès . . . . .	103
<b>Huile de foie de seiche</b> ; ses caractères, par M. Esujimoto . . . . .	99	<b>Molybdène</b> ; son dosage volumétrique dans les aciers, par M. Travers . . . . .	231
<b>Huile de ricin</b> ; recherche des huiles étrangères dans les huiles de ricin employées au graissage des moteurs d'aviation, par M. Frabot . . . . .	217	<b>Naphtol-β</b> ; sa recherche dans le lysol ou préparations similaires, par M. Bodmer . . . . .	127
<b>Hydroquinone</b> ; réactions biochimiques pour la différencier de ses isomères ; pyrocatechine et résorcine, par M. Wolff . . . . .	105	<b>Néosalvarsan</b> ; sa constitution et sa caractérisation, par M. Webster . . . . .	37
<b>Hypochlorites</b> ; procédé pra-		<b>Nickel</b> ; son dosage volumétrique, par MM. Schoeller et Powell . . . . .	31

Pages	Pages
— ; sa recherche dans les sels de cobalt, par MM. Middleton et Miller . . . . .	52
— ; sa séparation d'avec le cobalt, par M. A. Carnot . . . . .	121
— ; son dosage en présence du zinc et du fer, par M. Rotschild . . . . .	138
<b>Nitrate de lithium</b> ; son électroréduction par le courant alternatif, par MM. Kliatchko et Binggely . . . . .	81
<b>Nitrate de potassium</b> ; son électroréduction par le courant alternatif, par MM. Kliatchko et Binggely . . . . .	81
<b>Opium</b> (présence d'ammoniaque dans l'), par M. Rakshit . . . . .	192
<b>Oxalates alcalino-terreux</b> ; contribution à leur étude, par M. OEschner de Coninek . . . . .	23
<b>Ozone</b> ; son dosage, par M. David . . . . .	143
<b>Pentoses</b> ; leur destruction totale au cours de la fermentation alcoolique, par M. Pellet . . . . .	10
— ; leur dosage dans le vin, par MM. Schaffer et Arbenz . . . . .	234
<b>Perchlorate de sodium</b> ; son emploi comme réactif en microchimie, par M. Denigès . . . . .	103
<b>Perchlorates</b> ; leur recherche et leur dosage dans le salpêtre, par M. Monnier . . . . .	1
— ; microreactions de l'ion perchlorique, par M. Denigès . . . . .	127
<b>Phénacétine</b> ; son dosage dans un mélange avec du salol, par M. Salkover . . . . .	99
<b>Phénol</b> ; dosage de l'acide phénique dans les phénols bruts du goudron, par MM. Masse et Leroux . . . . .	93
<b>Piquettes</b> ; leur constitution et leur conservation, par M. P. Carles . . . . .	199
<b>Plomb</b> ; son dosage dans les alliages en présence d'étain, d'antimoine et de cuivre, par M. Hagmaier . . . . .	138
<b>Potassium</b> ; son dosage à l'état de sulfate par le chlorure de platine, par Mlle Turkus . . . . .	101
— ; son dosage, par M. Pellet . . . . .	146 et 179
<b>Poudre insecticide</b> ; son essai, par MM. Lehmann et Trollner . . . . .	100
<b>Pyrocatechine</b> ; réactions biochimiques pour la différencier de ses isomères ; hydroquinone et résorcine, par M. Wolff . . . . .	105
<b>Radioactivité</b> ; sa détermina-	
tion dans les minerais, par M. Sabot . . . . .	52
<b>Résorcine</b> ; réactions biochimiques pour la différencier de ses isomères ; pyrocatechine et hydroquinone, par M. Wolff . . . . .	105
<b>Saccharine</b> (loi établissant un droit de consommation sur la) . . . . .	141
— ; loi et décret autorisant son emploi pendant la guerre dans la préparation des denrées et boissons . . . . .	141
<b>Salicylate de mercure</b> (dosage du mercure dans le), par M. Lajoux . . . . .	114
<b>Salol</b> ; son dosage dans un mélange avec l'acétanilide ou avec la phénacétine, par M. Salkover . . . . .	99
<b>Salpêtre</b> ; recherche et dosage des perchlorates dans le salpêtre du Chili, par M. Monnier . . . . .	1
<b>Salvarsan</b> ; sa constitution et sa caractérisation, par M. Webster . . . . .	37
<b>Sang</b> (recherche de l'acide picrique dans le), par MM. Castaigne et Desmoulières . . . . .	29
— ; même sujet, par MM. Tixier et Bernard . . . . .	73
<b>Sélénium</b> (recherche de petites quantités de), par M. Meunier . . . . .	41
<b>Sirop de sucre</b> (sucre interverti dans le), par M. Mayer . . . . .	191
<b>Société de chimie industrielle</b> (projet de constitution d'une) . . . . .	140
<b>Sodium</b> ; son dosage, par M. Pellet . . . . .	146 et 179
<b>Solanées</b> (alcaloïdes des) ; réactif très sensible . . . . .	79
<b>Soufre</b> ; son dosage rapide dans les résidus de grillage des pyrites, par M. Péregrin . . . . .	26
<b>Sparteïne</b> ; sa caractérisation, par M. Valeur . . . . .	134
<b>Strychnine</b> ; son dosage dans la noix vomique, par M. Jensen . . . . .	188
<b>Sucres</b> ; leur dosage dans les produits gommeux, par M. Savini . . . . .	76
— ; sucre interverti dans le sirop de sucre, par M. Mayer . . . . .	191
<b>Sulfocyanures</b> ; dosage volumétrique des chlorures en leur présence, par M. Bruckmiller . . . . .	188
<b>Tartre</b> ; dosage de l'acide tartrique, par M. P. Carles . . . . .	71
<b>Tellure</b> ; sa séparation quanti-	

Pages		Pages
	tative d'avec l'arsenic, par MM. Browning, Simpson et Porter	164
	<b>Terres</b> ; dosage de l'acide carbonique, par M. Hutin	158
	<b>Théobromine</b> ; son dosage dans le cacao, par M. Savini.	77
	— ; même sujet, par M. Débourdeaux.	114
	<b>Tomates</b> ; (présence du cuivre dans les).	76
	— ; même sujet, par M. Carles	244
	<b>Tungstène</b> ; sa séparation d'avec l'étain, par M. Travers	245
	<b>Urine</b> ; dosage de l'acide formique, par M. Ricsser	39
	— ; dosage de l'alcool, par MM. Villedieu et Hébert	47
	— ; recherche de la caféine, par MM. Hollande et Thévenon	74
	— ; dosage volumétrique rapide de l'albumine, par M. Mueller	161
	— ; dosage du sucre, par M. Sidersky	170
	<b>Urotropine</b> ; sa caractérisation, par M. P. Carles	8
	<b>Vanadium</b> ; son dosage volumétrique dans les aciers, par M. Travers	231
	<b>Vanilline</b> ; son dosage, par MM. Dox et Plaisance.	149
	<b>Verre</b> ; sur l'attaque des verres de France, de Bohême et d'Allemagne, par M. Nicolardot	66
	<b>Vert de Paris</b> ; son dosage, par MM. Peters et Fielding	139
	<b>Vichy (sels de)</b> ; leur composition centésimale, par M. Mallat	51
	<b>Vin</b> (recherche des acides minéraux libres dans le), par MM. Bosco et Belasio	53
	— ; même sujet, par M. Jeanprêtre.	139
	— ; dosage de leur acidité volatile, par M. Marescalchi	189
	— ; le metabisulfite de potasse et celui de soude en œnologie, par M. P. Carles	228
	— ; dosage des pentoses et des méthylpentoses. Différenciation des vins et des piquettes, par MM. Schaffer et Arbenz	234
	<b>Vinaigre</b> (recherche des acides minéraux dans le), par M. Jeanprêtre	139
	<b>Wolfram</b> (séparation du tungstène et de l'étain dans le), par M. Travers.	245
	<b>Xylose</b> ; sa destruction au cours de la fermentation alcoolique, par M. Pellet	40
	<b>Zinc</b> ; son dosage alcalimétrique sous forme de phosphate tribasique, par MM. Schoeller et Powell	31

## TABLE DES AUTEURS

Pages		Pages
	ACKERMANN. Analyse du lait par la méthode réfractométrique	152
	ADANTI. Dosage du chlorure mercurique.	31
	ADLER. Dosage de l'ammoniaque par l'acide borique	163
	ANDERSON. Recherche de l'acide cyanhydrique	189
	ARBENZ et SCHAFER. Dosage des pentoses et des méthylpentoses dans le vin	234
	ARRAGON et BONIFAZI. Analyse chimique des épices	253
	BELASIO et BOSCO. Recherche des acides minéraux libres dans le vin	53
	BERNARD et TIXIER. Recherche de l'acide picrique dans le sang	73
	BERTALAN. Titrage de l'eau oxygénée par le chlorure stanneux.	59
	BINGGELY et KLIATCHKO. Electroréduction des nitrates de potassium et de lithium par le courant alternatif.	84
	BLUM. Dosage de l'alumine.	17
	BOGITGH et LE CHATELIER. Dosage du carbone par la méthode d'Eggertz	193 et 225
	BONIFAZI et ARAGON. Analyse chimique des épices	253
	BORDIER. Action de la lumière sur l'eau iodée et l'iodeur d'amidon	14
	BOSCO et BELASIO. Recherche des acides minéraux libres dans le vin.	53

	Pages		Pages
BOUGAULT. Dosage de l'antipyrine . . . . .	246	DESMOULIÈRES et CASTAIGNE. Recherche de l'acide picrique dans le sang. . . . .	29
BOULIGAUD et KOHN-ABREST. Présence accidentelle de l'arsenic, en 1916, dans les produits chimiques usuels et dans quelques aliments. 85, 107 et . . . . .	128	DOX et PLAISANCE. Dosage de la vanilline . . . . .	119
BRAUN. Nouveau réactif du galactose . . . . .	140	— Dosage du furfurol au moyen de l'acide barbiturique, de l'acide thiobarbiturique et de la malonylguanidine. . . . .	209
BRIGGS. Dosage de la glycérine dans les produits pharmaceutiques . . . . .	79	ENTAT et VULQUIN. Recherche et dosage de petites quantités d'acide sulfurique libre en présence de sulfates. . . . .	61
BROWNING, SIMPSON et PORTER. Séparation quantitative du tellure d'avec l'arsenic . . . . .	164	ESCARD. Dilatomètre à lecture directe . . . . .	169
BRUCKMILLER. Dosage volumétrique des chlorures en présence des sulfocyanures. . . . .	188	ÈSEJIMOTO. Huile de foie de seiche . . . . .	99
CARLES (P.). Caractérisation de l'urotropine . . . . .	8	EWINS. Dosage de l'arsenic dans les composés arsenicaux organiques . . . . .	163
— Dosage de l'acide tartrique dans les tartres contenant du tartrate de chaux. . . . .	71	FALCIOLA. Dosage du carbone libre dans le goudron . . . . .	249
— Les piquettes et leur conservation . . . . .	199	FAZI. Nouvelle réaction différentielle des aldéhydes . . . . .	75
— Le métabisulfite de potasse et celui de soude en œnologie . . . . .	228	FIELDING et PETERS. Dosage du vert de Paris . . . . .	139
— Le cuivre dans les tomates. . . . .	244	FRABOT. Recherche des huiles étrangères dans les huiles de ricin employées au graissage des moteurs d'aviation. . . . .	247
CARNOT (Ad.). Sur les molybdate, tungstate et vanadate ammonio-cobaltiques. Dosage et séparation du cobalt. . . . .	121	FRANÇOIS. Caractérisation des matières grasses par la rosaniline bisulfitee. . . . .	96
CASTAIGNE et DESMOULIÈRES. Recherche de l'acide picrique dans le sang. . . . .	29	— Dosage de l'antipyrine. . . . .	233
CHALET. Dosage de l'amidon dans les conserves de viande et les produits de la charcuterie . . . . .	206	GESLIN et WOLFF. Examen comparatif d'inulines pures et d'inulines commerciales. . . . .	241
CHRISTIE et GRAY. Dosage de l'arsenic soluble dans les arséniates de plomb. . . . .	187	GOLICK. Analyse des minerais d'étain . . . . .	248
CLENNELL. Analyse de la poudre d'aluminium . . . . .	248	GRAY et CHRISTIE. Dosage de l'arsenic soluble dans les arséniates de plomb . . . . .	187
COMTE. Procédé pratique pour déterminer le degré chlorométrique des hypochlorites . . . . .	13	HAGMAYER. Analyse de métal Babbitt et autres alliages d'étain, d'antimoine, de plomb et de cuivre. . . . .	138
COQUET (de). Dosage des ferri-cyanures par managanimétrie . . . . .	160	HALLETT. Dosage volumétrique de l'étain . . . . .	164
COWIE. Glucose impur. . . . .	191	HAMBURGER. Dosage de petites quantités de sulfates. . . . .	165
DAGE et PORCHER. Analyse du lait. L'extrait sec délaçoté. . . . .	170	HAWLEY. Dosage du cuivre dans les minerais à basse teneur et dans les scories . . . . .	30
DAVID. Dosage de l'ozone. . . . .	145	HÉBERT et VILLEDIEU. Dosage de l'alcool éthylique en solutions étendues. — Application de cette méthode à l'urine . . . . .	47
DÉBOURDEAUX. Dosage de la théobromine dans le cacao. . . . .	114	HOLLANDE et THÉVENON. Recherche de la caféine dans les urines . . . . .	74
DENIGÈS. Emploi du perchlorate de sodium comme réactif en microchimie. . . . .	103	HUTIN. Dosage de l'acide carbonique dans les terres. . . . .	158
— Microréactions de l'ion perchlorique . . . . .	137	— Dispositif d'entraînement . . . . .	
— Réaction très sensible de l'eau oxygénée. . . . .	493		

Pages		Pages
	pour le dosage de l'ammoniaque . . . . .	242
	ISSOGLIO. Analyse des corps gras au point de vue du rancissement . . . . .	117
	JEANPRÉTRE. Caractérisation des acides minéraux dans les vins et les vinaigres. . . . .	139
	JENSEN. Dosage de la strychnine dans la noix vomique. . . . .	188
	JITENDRANATH RAKSHIT. Dosage de l'acétone en présence d'alcool éthylique. . . . .	18
	JOHNS et JONES. Globulines de l'arachide . . . . .	140
	JONES et JOHNS. Globulines de l'arachide . . . . .	140
	JONES et SPAANS. Dosage volumétrique de l'indigo . . . . .	167
	KALOUSTOW. Sur un nouveau produit antiphyloxérique . . . . .	69
	KERR. Recherche de l'huile d'arachide dans les huiles par caractérisation de l'acide arachidique. . . . .	73
	KLIATCHKO et BINGGELY. Electroréduction des nitrates de potassium et de lithium par le courant alternatif. . . . .	81
	KÖHN-ABREST et BOULLIGAUD. Présence accidentelle de l'arsenic, en 1916, dans les produits chimiques usuels et dans quelques aliments. 85, 107 et 128	
	LAJOUX. Dosage du mercure dans le salicylate de mercure . . . . .	114
	LE CHATELIER et BOGITCH. Dosage du carbone par la méthode d'Eggertz . 193 et .225	
	LEHMANN et TROTTNER. Essai de la poudre insecticide. . . . .	100
	LEROUX et MASSE. Dosage de l'acide phénique dans les phénols bruts du goudron. . . . .	93
	LINDET. Le déchet de la fermentation alcoolique. . . . .	50
	LOHMAN. Chlorure de sodium pur . . . . .	19
	MALLAT. Composition centésimale des sels de Vichy . . . . .	51
	MARESCALCHI. Dosage de l'acidité volatile des vins . . . . .	189
	MARTIN (J.-A.). Acide citrique de fermentation . . . . .	100
	MASSE et LEROUX. Dosage de l'acide phénique dans les phénols bruts du goudron . . . . .	93
	MAYER. Sucre interverti dans le sirop de sucre . . . . .	191
	MEILLÈRE. Intoxication arsenicale industrielle. Recherche de l'arsenic dans les phanères (poils, cheveux) . . . . .	6
	MEUNIER. Recherche de petites quantités de sélénium et distinction d'avec l'arsenic . . . . .	41
	MIDDLETON et MILLER. Recherche du nickel dans les sels de cobalt . . . . .	52
	MILLER. Dosage rapide de petites quantités d'héroïne. . . . .	59
	MILLER et MIDDLETON. Recherche du nickel dans les sels de cobalt . . . . .	52
	MITCHELL. Crayons à copier et examen de leur écriture. . . . .	210
	MONNIER. Emploi du bleu de méthylène comme réactif pour la recherche et le dosage des perchlorates dans le salpêtre du Chili . . . . .	1
	MOREAU. Colorimètre pratique . . . . .	185
	MUELLER. Dosage volumétrique rapide de l'albumine urinaire . . . . .	161
	PLAISANCE et DOX. Dosage de la vanilline. . . . .	119
	— Dosage du furfural au moyen de l'acide barbiturique, de l'acide thiobarbiturique et de la malonylguanidine . . . . .	209
	POWELL et SCHOELLER. Dosage alcalimétrique de quelques métaux divalents sous forme de phosphates tribasiques. Dosage volumétrique du cobalt et du nickel . . . . .	31
	PORTER, BROWNING et SIMPSON. Séparation quantitative du tellure d'avec l'arsenic . . . . .	164
	PORCHER et DAGÉ. Analyse du lait. L'extrait sec de lactosé . . . . .	170
	NICOLARDOT. Sur l'attaque des verres de France, de Bohême et d'Allemagne. . . . .	66
	NUSSBAUM. Détermination de traces d'eau dans l'alcool absolu . . . . .	120
	OESCHNER de CONINCK. Contribution à l'étude des oxalates alcalino-terreux. . . . .	23
	PALKIN. Séparation du lithium d'avec les autres métaux alcalins. . . . .	115
	PELLET. Destruction totale des pentoses au cours de la fermentation alcoolique. . . . .	10
	— Le glucose. . . . .	43
	— Dosage de la potasse et de la soude. . . . .	146 et 179
	PEREGRIN. Dosage rapide de l'arsenic dans l'acide sulfurique. . . . .	24
	— Dosage rapide du soufre dans les résidus de grillage des pyrites . . . . .	26

	Pages		Pages
— Dosage des charges dans les produits du caoutchouc.	27	SPAANS et JONES. Dosage volumétrique de l'indigo . . .	167
PETERS et FIELDING. Dosage du vert de Paris . . . . .	139	THÉVENON et HOLLANDE. Recherche de la caféine dans les urines . . . . .	74
PHILLIPS. Dosage rapide des matières grasses dans les substances pulvérulentes . .	36	TIXIER et BERNARD. Recherche de l'acide picrique dans le sang . . . . .	73
RAKSHIT. Ammoniaque dans l'opium . . . . .	192	TORQUATO GIGLI. Innovations dans l'analyse des eaux potables. . . . .	15
RICHARD. Procédé rapide pour la recherche de l'alcool dénaturé dans les préparations à base d'alcool éthylique . . . .	134	TRAVERS. Dosage rapide du manganèse et du chrome dans les aciers. . . . .	204
RIESSER. Dosage de l'acide formique en solution et dans l'urine . . . . .	39	— Dosage volumétrique du molybdène et du manganèse dans les aciers. . . . .	231
RIGOTARD. Graphique permettant d'effectuer la réduction des volumes gazeux à 0° et 760 mm . . . . .	21	— Séparation de l'étain et du tungstène dans les wolframs stannifères . . . . .	245
ROCQUES. Evaluation de l'alcalinité des cacao's et recherche des substances alcalines ajoutées . . . . .	201	TROTTNER et LEHMANN. Essai de la poudre insecticide. . .	100
TRAVERS. Dosage rapide du manganèse et du chrome dans les aciers. . . . .	204	TURKUS (Mlle). Dosage du potassium à l'état de sulfate par le chlorure de platine . .	101
ROTSCHILD. Dosage du nickel en présence du zinc et du fer. . . . .	138	TUTTLE et WATERS. Dosage de la gomme arabique . . . .	17
SABOT. Détermination de la radioactivité dans les minerais . . . . .	42	VALEUR. Caractérisation de la sparteine. . . . .	134
SALAMON. Analyse de la cire d'abeilles . . . . .	60	VAN DEN HAAR. Dosage du galactose libre et combiné . .	215
SALKOVER. Analyse quantitative des mélanges de salol et d'acétanilide ou de salol et de phénacétine. . . . .	99	VIGREUX. Condenseur amovible universel . . . . .	223
SAVINI. Dosage des sucres dans les produits gommeux. — Détermination de la théobromine et de la caféine dans le cacao et le chocolat . . .	76 77	VILLEDIEU et HÉBERT. Dosage de l'alcool éthylique en solutions étendues. Application de cette méthode à l'urine . . . . .	47
SCHAFFER et ARBENZ. Dosage des pentoses et des méthylpentoses dans le vin. . . .	234	VULQUIN et ENTAT. Recherche et dosage de petites quantités d'acide sulfurique libre en présence de sulfates. .	61
SCHOLLER et POWELL. Dosage alcalimétrique de quelques métaux divalents sous forme de phosphate tribasique. Dosage volumétrique du cobalt et du nickel . . . .	31	WATERS et TUTTLE. Dosage de la gomme arabique . . . .	17
SIDERSKY. Dosage du sucre dans l'urine. . . . .	170	WEBSTER. Sur le salvarsan et le néosalvarsan . . . . .	37
SIMPSON, BROWNING et PORTER. Séparation quantitative du tellure d'avec l'arsenic . .	164	WILLAMAN. Dosage de l'acide citrique . . . . .	166
		WOLFF. Réactions biochimiques permettant de différencier les 3 diphénols isomères : pyrocatechine, hydroquinone et résorcine . . . .	105
		WOOLFF et GESLIN. Examen comparatif d'inulines pures et d'inulines commerciales. . .	241