

ANNALES ET REVUE  
DE  
CHIMIE ANALYTIQUE

---

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

---



# 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 :

CAMPREDON.  
CLUSS.  
H. CORMINBOEUF.  
DEJONGHE.  
ED. DELLE.  
A. DOMERGUE.  
F. DUPONT.  
CH. FRANCHE.  
GAROLA.  
GESCHWIND.

A. GIRARD.  
ED. GOUTAL.  
F. JEAN.  
G. A. LE ROY.  
L. LÉVY  
LINGRAND.  
MAGNIER de la SOURCE  
MANGET.  
MENOZZI.  
MERCIER.

A. MIGNOT.  
DE MOLINARI.  
MONTPELLIER.  
PELLET.  
PEYTOUREAU.  
PORTES.  
POZZI-ESCOT.  
DE ROCHEFONTAINE.  
SCHIRMER.  
SELLIER.

SIDERSKY.  
SOREL.  
TRILLAT.  
P. TRUGHOT.  
VANDEVYVER.  
VICARIO.  
WILLENZ.  
WOLFF.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

**X. ROCQUES**

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



**ONZIÈME ANNÉE — TOME ONZIÈME**



PARIS

15 — RUE TURENNE — 45

1906

## ERRATA

---

Dans l'article de M. Hubert, intitulé : *Dosage de l'acide tartrique libre et combiné dans les vins*, qui a paru dans le numéro de janvier, p. 1, lire, à la page 2, 10<sup>e</sup> ligne : « *une trompe à vide* », au lieu de : « *une lampe à vide* ».

Page 4, 33<sup>e</sup> ligne, lire : « *qui peuvent indiquer la présence* », au lieu de : « *qui peuvent modifier la présence* ».

Dans l'article de M. Cormimbœuf, n<sup>o</sup> d'avril, p. 133, dernière ligne du tableau, lire « *KBr* » au lieu de « *KCl* ».

P. 134, 13<sup>e</sup> ligne, lire « *1 p. 100 de KCl* » au lieu de « *0,1 p. 100 de KCl* ».

---

# ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1906.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Dosage de l'acide tartrique libre et combiné dans les vins,

Par M. A. HUBERT,  
Docteur ès-sciences,

Directeur du laboratoire œnologique et agricole de Béziers.

A. *Bitartrate de potasse*. — Il faut absolument abandonner la méthode Berthelot et Fleurieu encore employée en France, car elle donne trop souvent des résultats erronés, soit par suite de la formation de bisulfate de potasse, à côté du bitartrate, dans les vins plâtrés et additionnés d'acide tartrique, soit par suite de la précipitation incomplète du tartre, précipitation qui est toujours fort longue dans les conditions de l'expérience et qui nécessiterait plusieurs jours pour être totale.

Il est préférable d'employer le procédé suivant, qui est plus fidèle dans ses résultats et dont le principe est dû à M. Reboul.

On évapore 100cc. de vin au bain-marie, dans une capsule de porcelaine à bec de 7 centimètres de diamètre. Le vin est logé dans un ballon qui sert à alimenter la capsule au fur et à mesure de l'évaporation du liquide.

Lorsque celui-ci n'occupe plus qu'un volume de 5cc. environ, on retire la capsule, et on l'abandonne dans un endroit frais jusqu'au lendemain.

On ajoute alors 2 à 3cc. d'alcool à 40°-42° ; on mélange en écrasant *soigneusement* les cristaux de bitartrate de potasse avec une petite baguette de verre ; enfin, on décante dans un creuset

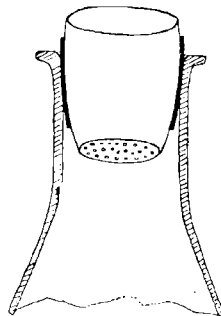
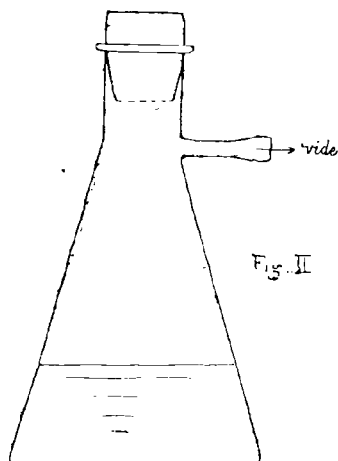


Fig. 1.

JANVIER 1906.

de Gooch (1) dont le fond est garni d'une mince couche de pulpe d'amianté lavée au préalable à l'acide azotique et à l'eau distillée, de façon à en éliminer tous les sels solubles.



La pulpe d'amianté se place entre le fond du creuset et la petite plaque perforée.

Le creuset de Gooch est posé sur une fiole à vide, qui est mise en communication avec une lampe à vide (fig. II).

On peut évidemment faire cette filtration sur un simple filtre sans pli, mais, dans ces conditions, l'opération est fort lente. En outre, le lavage des cristaux demande, pour être bien fait, une plus grande quantité d'alcool, ce qui peut entraîner des pertes par dissolution.

On ajoute de nouveau 2 à 3cc. d'alcool ; on répète le délayage, en détachant avec soin, au moyen de la baguette de verre, toutes les matières adhérentes aux parois de la capsule ; on décante, et l'on recommence les lavages, sans cependant employer plus de 20cc. d'alcool ; on utilise, pour ces lavages, une petite pissette faite avec une éprouvette graduée de 30cc. et à jet très fin (fig. III).

Lorsque les cristaux sont nets, on les fait passer dans le creuset, où l'on achève le lavage avec le reste des 20cc. d'alcool ; on retourne alors le creuset dans une capsule de porcelaine (14 centimètres de diamètre), et l'on fait tomber tout le contenu avec une pissette à eau distillée ; on ajoute encore un peu d'eau ; on fait bouillir pour dissoudre le bitartrate de potasse ; après refroidissement, on titre à la soude décimale, en employant, comme indicateur, 5 à 6 gouttes d'une solution alcoolique de phénol-phtaléine à 5 p. 100.

(1) Le creuset de Gooch (fig. I) est semblable aux creusets ordinaires en porcelaine, mais son fond est percé de petits trous ; sur ce fond, on place une rondelle en porcelaine de même diamètre et également perforée. Le creuset pénètre à frottement dans un large tube en caoutchouc souple, et celui-ci dans le goulot d'une fiole à vide, afin d'assurer une fermeture hermétique. Ce petit appareil est très commode et permet des filtrations excessivement rapides. Le diamètre du creuset est de 35 millimètres environ.

Le nombre de cc. trouvé, multiplié par 0,188, donne la teneur du vin en tartre par litre. Il convient toutefois d'ajouter à ce chiffre 0gr.02 pour le bitartrate resté en solution ou dissous par l'alcool.

Cette méthode présente de grands avantages, mais aussi un inconvénient : celui de donner parfois du tartre qui n'existe pas en nature dans le vin ; en effet, un vin peut renfermer du sulfate de potasse et de l'acide tartrique libre ; lorsqu'on le concentre, il se forme du bitartrate de potasse par double décomposition, par suite de l'insolubilité relative de ce sel.

Dans ce cas, il est plus logique de doser indirectement le tartre par l'alcalinité des cendres solubles.

La crème de tartre est le principal sel organique de potasse ; on peut donc connaître presque exactement son poids par l'alcalinité des cendres solubles.

Toutes les fois qu'on aura à faire à un vin plâtré, phosphaté ou même chloruré (dans le cas d'addition d'acide chlorhydrique) ou mieux, toutes les fois que l'alcalinité des cendres solubles, calculées en tartre, donnera un chiffre différent de plus de 3 à 4 décigr. du dosage direct, il faudra employer le premier chiffre, qui se trouve plus près de la vérité que le second.

Dans le cas contraire, il vaut mieux utiliser la méthode décrite plus haut, qui est plus précise.

Voici la marche à suivre pour doser l'alcalinité des cendres solubles : 25cc. de vin sont évaporés au bain-marie dans une capsule en platine, puis soumis à la calcination au rouge sombre, avec précaution, afin d'éviter toute volatilisation, notamment celle des chlorures.

Cette calcination se fait le mieux au moufle, en plaçant la ou les capsules sur le devant, sans fermer la porte ; on termine l'incinération en poussant la capsule dans le fond du four, dont la porte reste toujours ouverte ; on ne ferme celle-ci pendant quelques instants que s'il reste quelques particules charbonneuses.

Lorsque les dernières parcelles noirâtres ont complètement disparu, la calcination peut être considérée comme terminée ;

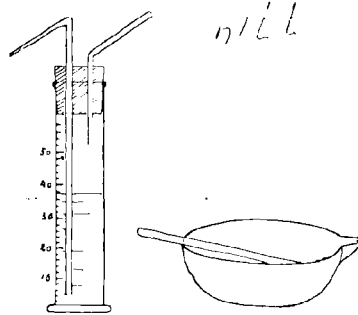


Fig. III

on ajoute alors 2 ou 3 gouttes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, destinée à carbonater la chaux, et l'on dessèche à 110°.

L'incinération sur un bec Bunsen se fait rarement bien, et, si l'on pousse le chauffage pour arriver à la complète disparition du charbon, on volatilise souvent une partie des chlorures.

Cependant il est des cas où la calcination doit être commencée sur un bec Bunsen : c'est lorsque le vin renferme encore une quantité de sucre un peu élevée; la masse se boursouffle par la chaleur, et l'on court le risque d'avoir des pertes; le mieux est alors de chauffer doucement sur un brûleur, puis d'enflammer le résidu au moyen du même brûleur; lorsque toute la masse est carbonisée, on termine au moufle comme il est indiqué plus haut.

On reprend alors les cendres par l'eau distillée *froide*; on fait passer le contenu de la capsule sur un petit filtre sans plis de 5 centimètres de diamètre; puis on lave la capsule et le filtre sans employer plus de 50cc. d'eau *froide*; le filtratum est additionné de 10cc. d'acide sulfurique décime, chauffé pendant quelques instants à l'ébullition, afin de chasser l'acide carbonique, et enfin titré à froid avec la soude décime, en présence de la phénolphaléine.

La différence entre le volume de l'acide (10cc.) et celui de la soude employée, multipliée par 0,752, donne l'alcalinité des cendres calculées en tartre.

Quelques chimistes reprochent au dosage du tartre par l'alcalinité des cendres solubles d'être entaché d'erreur, par suite de l'action du carbonate de potasse sur le phosphate de chaux ou de magnésie. Il suffit, pour éviter une erreur sensible, de laver les cendres avec de l'eau *froide* et de ne pas en employer plus de 50cc.

Cette méthode est certainement plus exacte que celles de Pasteur, de MM. Berthelot et Fleurieu, et même de M. Reboul dans certains cas (vins plâtrés) qui peuvent modifier la présence du tartre dans un mélange de sulfate de potasse et d'acide tartrique, le bitartrate de potasse se formant par suite de son insolubilité relative dans le mélange éthéro-alcoolique (Berthelot et Fleurieu) ou dans une quantité faible d'eau alcoolisée (Reboul).

B. *Acide tartrique libre*. — Il faut, pour ce dosage, procéder comme pour le bitartrate de potasse, mais en ajoutant aux 100cc. de vin 10 gouttes d'une solution de bromure de potassium à 20 pour 100.

Si l'on se trouvait en présence d'un vin très chargé en acide tartrique libre, le tartre pourrait cristalliser dans le ballon;

aussi est-il préférable de placer ce dernier sur la plaque du bain-marie, à côté de la capsule à évaporation, la chaleur permettant de maintenir le tartre en dissolution.

On multiplie par 0,15 le nombre de cc. de soude décime employée pour la titration des cristaux de tartre, si l'on désire avoir l'acide tartrique total du vin. L'acide tartrique libre s'obtient par différence entre ce chiffre et celui du bitartrate de potasse évalué en acide tartrique.

Il convient ici de rappeler ce que nous disions au sujet du tartre. Le dosage *direct* de ce dernier est entaché d'erreurs pour certains vins; aussi, pour ces cas spéciaux, qui ont été indiqués plus haut, on calcule l'acide tartrique libre par différence entre l'acide tartrique total et l'alcalinité des cendres solubles, calculée, elle, en acide tartrique.

Il faut également ajouter que l'acide tartrique total comprend, non-seulement celui du bitartrate de potasse et l'acide tartrique libre, mais encore celui qui est combiné aux terres alcalines. Ce dernier est la plupart du temps négligeable, cependant on peut le calculer de la façon suivante et le retrancher de l'acide tartrique total.

C. *Acide tartrique combiné aux terres alcalines.* — On fait les cendres du vin comme il a été dit plus haut à propos de l'alcalinité des cendres solubles; puis, au lieu de les reprendre par l'eau, on y ajoute directement, après la calcination et le traitement au carbonate d'ammoniaque, 10cc. d'acide sulfurique décimormal, en prenant la précaution de recouvrir la capsule de platine d'un verre de montre, afin d'éviter des pertes par projection.

La dissolution terminée, on vide la capsule dans une fiole de 20cc.; on lave la capsule et le verre de montre à l'eau distillée; on réunit les eaux de lavage à la solution, puis on chauffe à l'ébullition, afin de chasser l'acide carbonique; on titre à froid à la soude décime, en présence de la phénolphthaléine.

La différence entre l'alcalinité des cendres totales et celle des cendres solubles indique l'acide tartrique combiné aux terres alcalines.

Soit  $n$  de nombre de cc. de soude décime employée pour l'alcalinité des cendres solubles;  $n^1$  celui correspondant à l'alcalinité des cendres totales;  $x$  l'acide tartrique combiné aux terres alcalines; on aura :

$$x = 4 \times 0,15 \times (10 - n^1) - (10 - n).$$

## **Dosage du nickel,**

Par M. H. CORMIMBEUF.

Les méthodes de dosage du nickel sont peu nombreuses et peuvent se réduire à deux : l'une est la vieille méthode classique, qui consiste à transformer le nickel en sulfate, qu'on dose à l'état de sulfate anhydre. Cette méthode est longue et nécessite une évaporation ; de plus, il est toujours difficile d'apprécier le moment où la transformation du sulfate hydraté en sulfate anhydre est complète ; si l'on ne chauffe pas suffisamment, on risque de laisser un peu d'eau ou d'acide sulfurique, qu'il est toujours difficile de mettre en quantité exacte ; on a alors un poids trop fort ; si, au contraire, on chauffe trop, le sulfate tend à noircir et se décompose partiellement ; on obtient alors un poids trop faible ; il est vrai qu'on peut chauffer le sulfate dans une capsule de platine et ne porter le fond de celle-ci qu'au rouge très sombre ; on agite soigneusement le composé avec un fil de platine ; on laisse refroidir dans un exsiccateur ; on pèse, puis on chauffe une seconde, une troisième fois dans les mêmes conditions que précédemment, et cela jusqu'à ce que le poids soit à peu près constant ; je dis à peu près constant, car tous ceux qui ont employé ce procédé ont pu remarquer qu'il est bien difficile d'avoir un poids constant et qu'après chaque chauffe on obtient toujours une différence, très faible il est vrai (1 ou 2 milligr.), mais en réalité on ne sait pas à quel moment s'arrêter.

En général, cette méthode, tout en ne donnant que des résultats très approchés, exige beaucoup de temps et beaucoup d'attention, et, vers la fin, on peut toujours craindre une maladresse qui fait perdre le fruit d'un très long travail ; elle n'est donc pas en rapport avec les exigences des laboratoires industriels actuels.

La seconde méthode, très exacte, presque automatique, ne nécessitant que peu d'attention, est celle par l'électrolyse ; cette méthode est aujourd'hui presque seule en usage dans la plupart des laboratoires ; malheureusement elle n'est pas exempte de critiques, car elle nécessite une installation assez coûteuse : des appareils d'électrolyse en platine, des appareils électriques, etc., qui ne peuvent être installés que dans les industries s'intéressant spécialement à cette question.

Le chimiste qui n'a pas d'appareil d'électrolyse, même primitif, et qui a l'occasion de faire une analyse de nickel peut utiliser la



méthode que je vais décrire en détail et qui lui donnera toute satisfaction.

Le composé de nickel, métal, alliage ou autre, est dissous dans un acide; la solution, étendue d'eau et suffisamment acidifiée, est précipitée par  $H^2S$ , afin d'éliminer tous les composés précipitables par ce réactif; on filtre, et l'on fait bouillir le filtratum, afin de le débarrasser de  $H^2S$  en excès; on précipite le fer par un excès d'ammoniaque, et le nickel reste en solution; on filtre; le précipité de fer est redissous sur le filtre par quelques gouttes d' $HCl$ ; on reprécipite cette dernière solution par l'ammoniaque; on filtre en réunissant le filtratum de cette seconde opération au premier filtratum; cette dernière opération a pour but d'enlever les quelques traces de nickel que l'oxyde de fer entraîne toujours.

Le filtratum contenant tout le nickel est soumis à l'action d'un courant d' $H^2S$ ; le nickel se précipite à l'état de sulfure; on filtre celui-ci sur un filtre assez grand, et l'on a bien soin de ne jamais laisser le filtre se vider, car le sulfure de nickel passerait au travers du filtre, et l'opération serait à recommencer; on peut faire le lavage du sulfure même *avec de l'eau distillée*, si l'on tient compte des observations précédentes; lorsqu'on suppose le lavage suffisant, on ajoute, toujours en tenant le filtre presque plein de liquide, de l'alcool ordinaire à  $90^\circ$ , avec lequel on termine le lavage; on obtient ainsi, non plus un sulfure plus ou moins grisâtre et paraissant oxydé à sa surface, mais un sulfure parfaitement noir, dont la dessiccation est facile et rapide à l'étuve.

Le sulfure et le filtre qui le contient sont placés, après dessiccation, dans une capsule de porcelaine, et l'on incinère le tout à basse température; lorsque le filtre est brûlé, le sulfure est grossièrement concassé, et l'on continue de chauffer un peu plus fort sur un bec Bunsen ou mieux dans un petit moufle, jusqu'à ce qu'il se transforme en une poudre homogène grisâtre sans points noirs; on arrive à ce résultat plus rapidement en pulvérisant le sulfure de temps en temps avec une baguette de verre; lorsque le sulfure est transformé en poudre grisâtre, on le transvase de la capsule de porcelaine dans un petit creuset de platine, qu'on porte au rouge blanc avec le chalumeau pendant quelques minutes; on obtient finalement de l'oxyde de nickel d'une belle couleur verte, qu'on peut peser et qui ne change plus de poids même par une calcination prolongée.

Il est nécessaire de suivre à la lettre ces indications, car, si le sulfure était, au début, chauffé trop fortement, il pourrait fon-

dre, et alors sa transformation en oxyde ne pourrait plus avoir lieu.

Les résultats obtenus par cette méthode sont exacts à 1 ou 2 dixièmes près, c'est-à-dire suffisamment précis pour les analyses industrielles ; il n'y a pas d'évaporation à faire comme avec la méthode au sulfate, et l'on n'a pas à craindre de perte, si l'on se conforme exactement au mode opératoire ci-dessus décrit.

---

### **Nouvelle méthode de dosage des sucres réducteurs,**

Par M. D. SIDERSKÝ.

De toutes les méthodes de dosage du glucose, la plus employée, en France, est certainement la méthode volumétrique de Violette ; on opère sur un volume mesuré de liqueur Fehling, qu'on réduit avec la liqueur sucrée contenue dans une burette graduée, et l'on observe la fin de la réduction par la décoloration du liquide surnageant le précipité rouge-vineux de protoxyde de cuivre. Tous les chimistes connaissent les inconvénients de cette méthode, qui nécessite des précautions et des artifices variés pour faciliter le dépôt du précipité cuivreux.

Afin d'éviter ces divers inconvénients et de rendre le dosage du glucose plus facile et plus sûr, une modification de cette méthode vient d'être proposée par M. E. P. Lavallo (*Chem. News*, 1905, 91, p. 209).

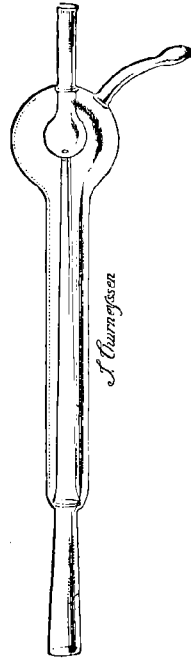
Ce chimiste a observé qu'un excès de potasse caustique dissout presque totalement le protoxyde de cuivre et que la solution demeure incolore si tout le cuivre est réduit. Voici comment il opère : 5 ou 10cc. de liqueur de Fehling, placés dans une capsule de porcelaine, sont additionnés de 30cc. de lessive concentrée de potasse caustique (1 p. KHO + 3 p. d'eau) et de 50 à 60cc. d'eau distillée ; on chauffe, et, dès le commencement de l'ébullition, on ajoute petit à petit la solution sucrée à l'aide d'une burette graduée, jusqu'au moment où une goutte de cette dernière fait disparaître la dernière trace de couleur bleue de la liqueur de Fehling.

Par une série d'essais de contrôle avec des solutions de glucose de concentration variée, l'auteur a constaté l'exactitude de cette méthode facile et rapide, laquelle se recommande aussi bien pour le dosage du glucose que pour celui des sucres réducteurs en général.

### Nouvelle trompe à vide,

Par M. A. VILLIERS.

Cette trompe (1) se distingue de la trompe à 2 cônes renversés d'Alvergniat par la substitution au cône supérieur d'une boule sphérique, percée d'une ouverture circulaire d'un diamètre à peine inférieur à celui du cône disposé au dessous de cette ouverture ; l'eau pénètre dans ce dernier, non plus sous la forme d'un cône droit, mais sous celui d'une veine conique présentant des nœuds et des ventres. L'aspiration se produit déjà en grande partie sans amorçage de la trompe et n'est que peu accrue lorsqu'on détermine cet amorçage en obturant un instant l'arrivée de l'air. La vitesse totale d'aspiration est environ 6 fois plus grande que dans la trompe d'Alvergniat, et, bien que le débit d'eau soit plus considérable, cette vitesse permet, en outre, de réaliser une économie de plus de 50 p. 100 dans la dépense d'eau. Les détails de construction en ont été réglés par de nombreux essais, de manière à donner le maximum de vitesse ; cette vitesse pourrait être diminuée par des modifications en apparence insignifiantes ; c'est ainsi que le tube d'arrivée de l'eau doit être droit, sans présenter de renflements.



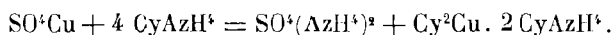
Cet appareil peut être monté en trompe soufflante, donnant un débit d'air très rapide et très régulier ; il peut aussi servir de trompe aspirante et soufflante. Il suffit de faire écouler l'eau par un tube d'un gros diamètre, en forme de siphon, redescendant au dessous du niveau inférieur de l'eau. En augmentant la hauteur verticale de ce siphon d'écoulement, on augmente la pression de l'air en diminuant le débit. Avec la trompe précédente, cette pression peut être élevée jusqu'à plus d'une demi-atmosphère pour une pression d'eau de 12 à 13 mètres.

(1) Construite par la maison Alvergniat-Chabaud.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Dosage cyano-argentimétrique du cuivre.** — M. G. DENIGES (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1905, p. 237). — De même que les sels mercuriques (1), les sels de cuivre au maximum peuvent être dosés par cyano-argentimétrie, à condition d'observer certaines précautions négligeables avec les composés du mercure.

On sait, en effet, que les solutions ammoniacales de sels cuivriques fournissent, avec les cyanures alcalins, des combinaisons doubles incolores ; la réaction est la suivante :



Le cyanure double ainsi formé n'est pas d'une très grande stabilité ; mis en présence de l'azotate d'argent, il lui cède une partie, mais jamais la totalité de son cyanogène, la réaction se limitant d'une manière un peu variable, quoique dans d'assez étroites limites, d'après, notamment, le degré d'alcalinité du mélange.

L'auteur a observé, qu'en opérant avec des doses de sels de cuivre représentant de 1 à 50 milligr. de métal, si l'on emploie 20cc. de cyanure de potassium décimormal et 2gr.60 d'ammoniac anhydre, le tout étant réparti dans 120cc. de liquide, chaque centigr. de Cu dissimule à l'argent 2cc.5 de cyanure de potassium, ou, ce qui revient au même, que chaque cc. de cyanure dissimulé représente 4 milligr. de cuivre.

Voici le mode opératoire employé :

Dans un vase à saturation, conique et à bec, d'environ 400 à 500cc. de capacité, on met un volume  $v$  de solution cuivrique ne renfermant pas plus de 50 milligr. de métal ; on ajoute un volume  $v'$  d'ammoniac contenant 2gr.60 (2) d' $\text{AzH}^{\cdot}$  et 20cc. de  $\text{CyKN}/10$  (par rapport à l'argent) ou encore un volume  $A$   $\begin{matrix} < \\ > \end{matrix}$  20 de  $\text{CyK}$ , correspondant à 20cc. d'azotate d'argent  $\text{N}/10$  ; on ajoute 1cc. de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100, 99 —  $(v + v')$ cc. d'eau, et l'on verse dans le mélange de l'azo-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 407.

(2) Avec les solutions commerciales, il faut, pour arriver à ce résultat. 12cc. d'ammoniac à 25° B. Il est, d'ailleurs, nécessaire de s'en rendre compte en étendant au dixième la solution ammoniacale qu'on possède, 10cc. de ce liquide, ainsi dilué, sont mis dans un petit vase à saturation avec quelques gouttes de teinture de tournesol ou de résazurine et additionnés de  $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$  jusqu'à virage. S'il a fallu, de la sorte, verser  $acc.$  de cet acide, le volume d'ammoniac à employer pour le dosage du cuivre sera

de  $\frac{153}{a}$  cc.

tate d'argent N/10 jusqu'à opalescence faible, mais persistante. Si l'on a employé *ncc.* de ce réactif pour arriver à ce résultat, la valeur  $(20 - n)$ cc. représentera le cyanure dissimulé par le cuivre à l'argent, et  $(20 - n) \times 0\text{gr}.004$  donnera la quantité de cuivre métallique existant dans le volume  $v$  de la prise d'essai. L'expression :

$$(20 - n) \times 0\text{gr}.004 \times \frac{1.000}{v} = \frac{(20 - n) \times 4}{v} \text{ gr.}$$

fournira le résultat par litre de liquide cuivrique.

*Nota.* — Pour avoir des chiffres concordants, il faut, d'une part, que  $v + v'$  ne dépasse pas 100 et que A ne soit pas notablement différent de 20 ; dans le cas contraire, si l'on avait  $A = 20 \pm p$  ( $p$  étant une quantité assez importante), il faudrait, au lieu d'ajouter 100 —  $(v + v')$ cc. d'eau au contenu du vase à saturation, y verser  $100 - v + v' \pm p$ cc. de ce liquide, de façon que le volume final ne soit pas changé.

Moyennant ces précautions, on a des résultats très satisfaisants, qui ne sont pas influencés par la présence des sels de zinc, à condition que ces sels ne dépassent pas en poids 50 p. 100 de celui du cuivre soumis à l'essai, proportion qui n'est jamais atteinte dans les falsifications, même les plus grossières, du sulfate de cuivre commercial.

*Application à l'essai d'un sulfate de cuivre.* — On dissout 15gr.716 (1) de sulfate de cuivre commercial dans suffisamment d'eau pour faire 1 litre. 10cc. de ce liquide sont mis dans un vase à saturation avec un volume d'ammoniaque renfermant 2gr.60 d'AzH<sup>3</sup> (soit 12cc. d'ammoniaque à 25° B), 20cc. de CyK N/10, 1cc. d'iodure de potassium à 10 p. 100 et 99 —  $(10 + 12) = 77$ cc. d'eau ; on verse dans le mélange de l'azotate d'argent N/10 jusqu'à louche persistant ; soit *ncc.* La différence  $(20 - n) \times 10$  donnera le titre centésimal du sel essayé. Si, par exemple,  $n = 11,5$  ce titre sera :

$$(20 - 11,5) \times 10 = 90 \text{ p. } 100.$$

L'essai est très rapide et peut donner une approximation de 1/2 p. 100.

La présence du zinc salifié ne trouble les résultats que si la dose de ce produit dépasse 40 à 50 p. 100 de celle du sulfate de cuivre.

*Dosage volumétrique du cuivre et du mercure mélangés.* — On prend un volume  $v$  de solution ne devant pas renfermer plus de 0gr.50 de mercure et 0gr.10 de cuivre et ne dépassant pas lui-même un volume de 100cc. ; on ajoute 5cc. d'HCl pur ( $D = 1,18$ ) et 5cc. d'une solution à 1/3 de phosphite de soude cristallisé ; on

(1) Cette quantité représente la quantité de sulfate de cuivre cristallisé pur qui correspond à 4gr. de cuivre métallique.

porte le tout à l'ébullition (1), qu'on maintient en agitant constamment pendant cinq minutes ; on filtre et l'on complète un volume de 150cc. avec les eaux de lavage.

Sur 75cc. de ce dernier liquide, on dose le cuivre comme il vient d'être dit, mais en ayant soin, à cause de la présence des sels introduits ou ayant pris naissance dans la réaction et qui modifient la dissociation du cyanure double de cuivre, d'ajouter la constante 0cc.8 au volume  $n$  d'azotate d'argent employé pour obtenir le louche persistant. Dans ces conditions,  $20 - n$  devient  $20 - (n + 0,8) = 19,2 - n$ , et ce sera l'expression  $\frac{(19,2 - n) \times 4}{v}$  gr. qui indiquera la quantité de cuivre métallique

se trouvant dans le volume  $v$  de la prise d'essai.

Quant au mercure, le précipité recueilli sur le filtre est détaché du papier avec un jet de pissette et reçu dans une capsule de porcelaine ; on ajoute 5cc. d'eau, 5cc. d'HCl et 0gr.25 de chlorate de potassium ; le tout est ensuite porté à l'ébullition jusqu'à dissolution totale et amené, après refroidissement, à un volume de 100cc. dans un matras jaugé ; suivant la dose présumée de mercure (il ne faut pas qu'il y en ait plus de 0gr.20 dans la prise d'essai), on prélève de 10 à 100cc. de la solution mercurique (acc. par exemple), qu'on additionne de 12cc. d'ammoniaque à 25° B., de 10cc. de cyanure de potassium N/10 (par rapport à l'argent), de  $(100 - n)$ cc. d'eau, de 1cc. d'iodure de potassium à 10 p. 100, enfin d'azotate d'argent décimormal jusqu'à louche faible, mais permanent, d'après le mode opératoire déjà décrit par l'auteur (2).

Soit  $q$  la quantité de nitrate d'argent ainsi employée ;  $(10 - q) = n$  représente la quantité de CyK N/10 dissimulée par le mercure. Ce chiffre sera tout d'abord corrigé en multipliant par 0,96, s'il est compris entre 0 et 5,5 ou par 1,04, en retranchant cette fois 0,45 du résultat, s'il est compris entre 5,5 et 9,5.

Le nouveau chiffre corrigé  $c$ , multiplié par 0gr.020 (dix millièmes du poids atomique du mercure), donne la quantité de ce métal dans la prise d'essai  $a$ .

L'expression :

$$x = \frac{c \times 0\text{gr}.020 \times 100 \times 1.000}{a \times v} = \frac{2.000 c}{av} \text{ gr.}$$

fournit la proportion  $x$  de mercure contenue dans un litre de solution cupromercurique.

(1) On chauffe à l'ébullition pour gagner du temps, car il est indifférent, pour le dosage ultérieur du mercure, que ce métal soit entièrement à l'état de calomel (ainsi qu'il arrive quand la température où se fait la réduction ne dépasse pas 50°) ou partiellement réduit.

(2) *Loco citato.*

**Réaction très sensible de l'aldéhyde formique, des composés oxygénés de l'azote et des matières albuminoïdes.** — M. E. VOISENET (*Bull. de la Soc. chimique de Paris* du 20 novembre 1905, p. 1198). — Lorsqu'on traite une matière albuminoïde en dissolution ou en suspension dans l'eau par HCl ou  $\text{SO}^{\text{II}}_2$  très légèrement nitreux, et en présence de traces d'aldéhyde formique, il se produit une coloration variant du rose-violacé paille au bleu-violacé foncé, suivant la proportion de formol.

On se sert des solutions suivantes :

1<sup>o</sup> Solution d'azotite de potasse à 3gr.6 p. 100 ;

2<sup>o</sup> HCl pur ( $D = 1,18$ ), auquel on ajoute par litre 1/2cc. de la solution précédente (ce qui correspond à 0,01 p. 1000 d' $\text{AzO}^{\text{II}}$ ) ;

3<sup>o</sup> Solution à 1/20 de formol du commerce (à 40 p. 100).

On introduit dans un tube à essai 0gr.1 environ d'albumine finement pulvérisée, 2 à 3cc. d'eau et une goutte de solution de formol ; on additionne le mélange de trois fois son volume d'HCl nitreux ; on agite, afin de mélanger et de dissoudre l'albumine ; on obtient instantanément une coloration qui est, d'abord, rose-violacé, et qui devient finalement, au bout de 5 minutes environ, d'un beau bleu-violacé foncé.

La chaleur favorise la réaction, qui se fait dans les conditions les plus favorables vers 50°.

Suivant l'auteur, cette réaction est d'une très grande sensibilité pour l'aldéhyde formique ; de plus, elle différencie nettement cette substance de la plupart des autres aldéhydes, notamment de l'éthanal.

Elle est très sensible pour la plupart des composés oxygénés de l'azote, mais ne les caractérise pas. Elle est également sensible pour les matières albuminoïdes et constitue une réaction colorée de la plupart de ces substances.

Elle est sensible pour l'indol et le scatol et permet de reconnaître la présence de ces composés dans les produits de la digestion pancréatique des albumines ; elle établit une distinction entre les peptones exclusivement pepsiques et les peptones trypsiques.

*Recherche du formol dans le lait.* — 5cc. de lait sont additionnés de 15cc. d'HCl nitreux ; on fait deux essais, dont l'un avec de l'acide contenant 0gr.010 d' $\text{AzO}^{\text{II}}$  par litre et l'autre avec de l'acide contenant 0gr.005 d' $\text{AzO}^{\text{II}}$  par litre ; on opère la réaction à la température de 50° ; si le lait est très fortement formolé, il est bon de faire un essai avec du lait pur pour servir de type de comparaison. Cette réaction permet de déceler 1/2 000 000 de formol ; cette dilution est rarement atteinte dans la pratique, car cette dose infime ne présente aucun effet utile.

Cette réaction perd de sa sensibilité avec le temps, par suite de la réduction de la formaldéhyde ou de sa fixation sur les albu-

minoïdes ; aussi la recherche du formol dans le lait doit-elle être faite sans tarder. Cependant la décroissance de la sensibilité est relativement lente ; on peut reconnaître un lait formolé à 1/500 000 48 heures après la formolisation, alors que ce lait, conservé à 20°, est caillé avant ce laps de temps

On peut utiliser cette réaction pour doser le formol dans le lait par colorimétrie, en préparant une échelle de colorations graduellement croissantes, avec du lait formolé à des titres connus.

*Recherche des produits nitreux dans HCl et SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>.* — On prépare une solution albumineuse en délayant un blanc d'œuf dans l'eau, de manière à faire 200cc. ; on place dans un tube 1cc. de cette liqueur, 1 goutte de formol à 1/1000 et 3cc. d'HCl ou 2cc. de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> ; on observe la coloration si les acides renferment des produits nitreux.

*Recherche des nitrates dans l'eau.* — On fait deux parts avec un blanc d'œuf ; on bat l'une des deux parts avec 100cc. de l'eau à examiner et l'autre avec 100cc. d'eau distillée très pure ; on ajoute à 1cc. de chacune des solutions 1 goutte de formol à 1/1000, puis, goutte à goutte, en agitant et en refroidissant, 2cc. de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> pur. En l'absence de nitrites et d'autres corps oxydants, si l'eau renferme des nitrates, on obtient une coloration bleu-violacé.

*Recherche du mouillage dans le lait par la caractérisation des nitrates.* — En traitant un volume de lait pur formolé par 2 vol. de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> pur et en évitant l'échauffement, la liqueur reste incolore pendant les premiers instants qui suivent l'addition de l'acide et ne prend une légère coloration rose qu'au bout d'un certain temps, tandis qu'avec un lait mouillé, on obtient une coloration violette, due aux nitrates que l'eau renferme.

---

#### **Recherche des pigments biliaires dans l'urine.** —

M. GRIMBERT (Extrait d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 8 novembre 1905). — Les procédés en usage pour la recherche des pigments biliaires dans l'urine manquent souvent de précision, et la réaction de Gmelin, qui est considérée comme classique, est à rejeter entièrement, parce qu'elle ne peut pas donner d'indication certaine. M. Grimberty propose la méthode suivante, qui est sensible et relativement simple : on prend 10cc. d'urine, qu'on additionne de 5 cc. d'une solution de chlorure de baryum au dixième ; on agite et l'on centrifuge ; on délaie le précipité, qui est formé de sulfate, de phosphate et de bilirubinate de baryum, dans 4cc. d'alcool à 90° additionné de 5 p. 100 d'HCl en volume ; on chauffe au bain-marie pendant une minute environ ; après que le dépôt s'est formé, on examine le liquide surnageant.

Si ce liquide est incolore, on peut conclure à l'absence de pigments biliaires.



Si le liquide est bleu-verdâtre ou vert foncé, cela prouve la présence de pigments biliaires

Si le liquide est de couleur brunâtre, cela peut provenir de ce que HCl a été impuissant à oxyder intégralement le bilirubinate de baryum ; on ajoute alors deux gouttes d'eau oxygénée à 10 volumes, et l'on chauffe au bain-marie ; si l'urine contient des pigments biliaires, on voit apparaître la couleur verte.

Si la couleur brune persiste, c'est que l'urine contient des pigments mal définis, qui proviennent de l'altération de la bilirubine et que contiennent les urines abandonnées à elles-mêmes pendant un certain temps.

Si les pigments biliaires sont en très faible quantité, on peut prendre 100 ou 200cc. d'urine au lieu de 10.

Si la recherche a lieu dans des liquides pathologiques ne précipitant pas par le chlorure de baryum, on ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfate de soude au dixième, et le sulfate de baryum qui se forme entraîne avec lui le bilirubinate de baryum.

Si l'on ne dispose pas d'un centrifugeur, on peut se borner à filtrer et à recueillir le précipité sur le filtre.

---

**Recherche du bacille de Koch dans les matières fécales.** — M. DE NABIAS (Communication faite au Congrès international de la tuberculose, Paris, 2-7 octobre 1905). — La recherche du bacille de Koch dans les matières fécales par frottis direct sur lame est généralement longue, difficile et incertaine. Ce bacille y est parfois très rare. Pour faciliter sa recherche, Rosenblatt conseille d'administrer de l'opium aux malades, afin de donner de la solidité aux selles, et d'examiner ensuite les mucosités de la surface. Strassburger opère par centrifugation sur une quantité de matière relativement petite, traitée par l'eau et l'alcool. Ce procédé, qui nécessite des transvasements délicats, n'est pas toujours possible. L'auteur conseille d'employer la méthode suivante :

Délayer les matières fécales en assez forte quantité dans un récipient — une capsule, par exemple — avec de l'alcool à 40°, jusqu'à désagrégation complète. L'alcool peut être plus concentré si les matières sont liquides. Ajouter une légère couche d'éther. Agiter un instant. Laisser reposer. La couche d'éther surnage à ce degré de concentration alcoolique. D'autre part, dans son mouvement ascensionnel pour venir se dissoudre dans l'éther, l'alcool contribue à entraîner vers la surface les particules les plus légères, notamment les microbes. L'éther s'évapore assez rapidement. Un voile se forme en même temps, comme à la surface d'une eau stagnante. Ce voile est presque exclusivement constitué par des microbes.

Si le bacille de Koch existe dans les selles, il se trouve sûre-

ment là. On fait, dès lors, un frottis avec ce voile ; on fixe par la chaleur, et l'on colore par la méthode classique de Ziehl.

**Analyse d'un sable intestinal.** — M. CHAPUS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 février 1905). — M. Chapus a eu l'occasion d'examiner un sable intestinal se présentant sous forme de grains amorphes et bruns, mêlés de petits calculs arrondis, dont le plus gros pesait 0gr.012. L'examen microscopique révélait la présence de fragments de silice, de quelques rares cristaux de phosphate ammoniac-magnésien et de débris organiques.

Ce sable, pulvérisé, donnait une poudre brune présentant les réactions xanthoprotéiques.

Il se composait de 76 p. 100 environ de matières organiques et de sels ammoniacaux et de 24 p. 100 de matières minérales, qui étaient formées d'acide phosphorique (12 p. 100), de chaux, de magnésie, de silice, de fer et de traces de chlorures et de sulfates alcalins. Cette partie minérale était formée en grande partie de phosphate de chaux et de phosphate ammoniac-magnésien.

La composition de la partie organique était la suivante :

Azote ammoniacal . . . . .	2,92
Matières albuminoïdes calculées d'après l'azote total diminué de l'azote ammonia- cal et de celui de la stercobiline. . . . .	8,15
Matières grasses . . . . .	3,57
Stercobiline libre . . . . .	3,37
Stercobiline combinée au calcium . . . . .	11,63
Celluloses, pertes et matières non dosées . . . . .	14,75

L'examen spectroscopique et l'analyse chimique permettent de constater l'absence des pigments biliaires.

Bien que ces résultats diffèrent de ceux publiés relativement à la composition des sables intestinaux, ils montrent que le sable examiné avait une origine purement intestinale.

**Épuration biologique des eaux d'égout.** — M. le PROFESSEUR RICHE (1). — Jusqu'aux dernières années du siècle qui vient de finir, les procédés chimiques étaient seuls utilisés

(1) L'épuration des eaux d'égout est une question qui préoccupe actuellement les municipalités en France et à l'étranger. L'épuration par les champs d'épandage, qui a été vantée outre mesure, est loin d'avoir donné les résultats désirés ; aujourd'hui, on semble se rallier au système d'épuration appelé *épuration bactérienne* ; nous sommes heureux de publier le travail qui a paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 16 août 1905. Après avoir lu l'article très clair et suffisamment complet de M. Riche, nos lecteurs sauront en quoi consiste le procédé d'épuration qui semble, pour le moment, donner les meilleurs résultats (*Rédaction*).

pour le traitement des eaux d'égout, et l'on a mis en œuvre, pour cet usage, les méthodes les plus diverses. Sauf dans les cas où ces eaux sont formées surtout de résidus industriels, qui contiennent des substances capables d'entraver le développement des micro-organismes, on y a renoncé aujourd'hui, et on les remplace par le traitement bactérien.

Les eaux d'égout contiennent des matières organiques ternaires (sucre, amidon, cellulose, acides organiques) et des matières quaternaires formées par les produits azotés. Les bactéries qui vivent aux dépens des matières mortes sont de deux sortes : les *anaérobies*, qui croissent et se multiplient à l'abri de l'air et de la lumière, et les *aérobies*, qui se développent à l'air et à la lumière. Les anaérobies transforment les substances ternaires en matières minérales simples : hydrogène, azote, acide carbonique, formène. Ils changent les produits organiques azotés, très complexes, en composés amidés et ammoniacaux. Les aérobies, ou microbes nitrifiants, agissent par oxydation et transforment en nitrites et en nitrates les composés amidés et ammoniacaux produits par les anaérobies. Le terme ultime de la désintégration est l'acide nitrique combiné aux bases, c'est-à-dire le retour de la matière organique à la matière minérale.

Deux systèmes existent : l'irrigation, uniquement employée en France ; l'épuration biologique par l'action des bactéries sur des surfaces très limitées et préparées, découverte en Angleterre et essayée avec succès dans d'autres pays.

L'irrigation, sans traitement préalable, n'est possible que dans un sol de nature exceptionnelle et lorsqu'on dispose d'une immense superficie par rapport au volume d'eau à répandre. Dès les premiers travaux sur l'irrigation, M. Schlœsing, il y a une trentaine d'années, avait nettement indiqué qu'il était nécessaire de ne pas confondre la simple épuration des eaux d'égout et l'utilisation agricole des principes fertilisants de ces eaux, parce que celle-ci exige de dix à vingt fois plus de surface que l'épuration ; c'est pour avoir méconnu ce principe et installé l'utilisation agricole que l'infection des rives de la Seine n'a pas cessé ; il sera nécessaire d'en arriver au traitement bactérien ou biologique.

L'épandage était pratiqué en Écosse, aux portes d'Édimbourg, depuis le XVIII<sup>e</sup> siècle. L'épuration des eaux d'égout par le sol est devenue obligatoire dans le Royaume-Uni, à partir de 1885, ou tout au moins il a été défendu, à cette époque, de déverser ces eaux dans les rivières.

En 1884, M. Dibdin, chimiste du conseil du Comté de Londres, partit de cette idée que, quel que soit le procédé de purification des eaux d'égout, on doit développer les microbes, agents de l'épuration, et non les troubler et les détruire. Dans sa méthode, dite de *Sutton* ou de *contact*, on fait passer les eaux dans

un lit de gros matériaux, à travers les interstices desquels se détruisent les matières organiques solides. On fait ainsi intervenir surtout une action aérobie, mais il n'est pas douteux qu'il ne se développe une action anaérobie à certains moments, lorsque le lit est rempli de matière à traiter.

En 1893, M. Donald Cameron, ingénieur municipal à Exeter, qui poursuivait des recherches dans cette voie, constata que les matières solides des eaux d'égout sont décomposées et dissoutes par les microbes anaérobies, et il construisit un appareil pour traiter les eaux d'après cette donnée. Cette action terminée, il complète la purification par le passage des eaux à travers des filtres de mâchefer, c'est-à-dire par une action aérobie. Ce système est connu sous le nom de *septic tank*. L'installation d'Exeter comprenait une chambre à sable, le réservoir ou *septic tank* proprement dit, puis cinq lits filtrants, dont quatre en activité et un en réserve ; le tout est construit en pierre et ciment. L'eau d'égout séjourne dans le réservoir pendant 18 à 24 heures, suivant le débit du collecteur ; la matière organique en suspension est dissoute, et, lorsqu'elle est en solution, elle est décomposée par l'action microbienne. Le liquide qui s'écoule du réservoir est déjà oxydé dans une proportion voisine de 50 p. 100, et l'action oxydante se poursuit dans les lits subséquents. Les phases successives du fonctionnement sont : remplissage, station dans le réservoir, vidange, arrêt pour l'aération du filtre vide.

On s'est alors demandé si l'on n'obtiendrait pas des résultats plus complets, au point de vue de l'épuration définitive, en augmentant considérablement le nombre des intermittences dans le déversement des eaux à traiter, de manière à fournir aux microbes aérobie le maximum d'oxygène possible ; c'est-à-dire qu'au lieu de faire fonctionner les lits filtrants pendant quatre heures (une heure de remplissage, deux heures de contact et une heure de vidange) et de laisser reposer ensuite pendant le même temps, pour renouveler l'air dans leurs pores, on déverserait le liquide à leur surface à l'aide d'appareils ne fonctionnant que quelques minutes et s'arrêtant pour reprendre ensuite l'alimentation à des intervalles déterminés. De cette manière, l'eau, en se glissant dans les pores des lits filtrants, sous l'influence de la pesanteur, déterminerait un puissant appel d'air, et chaque goutte serait, pour ainsi dire, soumise à l'influence des microbes aérobie, dont l'activité atteindrait son effet maximum. Si l'on arrivait en outre à disposer d'une matière filtrante d'une qualité supérieure et susceptible, à un haut degré, de condenser l'oxygène à sa surface, on aurait réuni les conditions les plus favorables.

C'est sur ces principes qu'est basé le principe aérobie de l'ingénieur Candy : alimentation des lits d'oxydation à l'aide

d'un tourniquet hydraulique fonctionnant par intermittences, et addition, aux matières poreuses ordinairement employées (pierres concassées, graviers, cokes, etc.) d'une manière spéciale, dite *carbolferrite*, résultant de la calcination d'un carbonate de fer naturel.

D'après M. Grandeau, voici en quoi consiste le procédé Candy ; les eaux résiduaires arrivent dans une chambre à vase après qu'on les a débarrassées, à l'aide d'un grillage, des impuretés flottantes (bouchons, papier, fragments de bois) ; elles séjournent dans cette chambre pendant une demi heure environ, temps suffisant pour que les matières minérales (sable, etc.) en suspension se déposent en très grande partie. Suivant les conditions locales, la forme de ces chambres est verticale ou horizontale. Les eaux, dépouillées de la plus grande partie de leurs impuretés minérales, se déversent automatiquement dans des bassins de dégrossissage, dits *préparateurs*. Ces bassins peuvent affecter différentes formes : ils sont, de préférence, circulaires et doivent avoir une certaine profondeur. Dans ces *préparateurs*, les eaux séjournent pendant trois à quatre heures, durant lesquelles le reste des matériaux en suspension se dépose.

(A suivre).

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

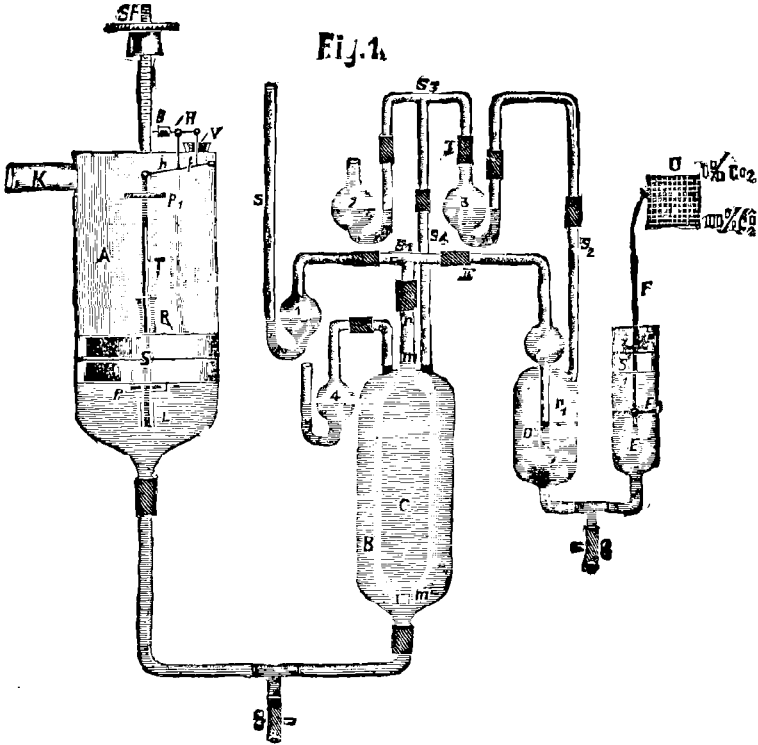
---

**Appareil pour le dosage automatique de l'acide carbonique dans les gaz des foyers.** — M. KARL JUNG (*Oest Chem. Zeit.*, 1905, p. 174, d'après *Bull. de la Soc. des chim. de sucrerie*). — L'appareil se compose du réservoir A, qui agit comme une pompe à gaz, du réservoir B relié à A, du vase mesureur C soudé à l'intérieur de B et d'une contenance de 100cc. entre les marques *m* et *m*<sub>1</sub>, du vase d'absorption D et du réservoir E relié à ce dernier. En outre, il y a 4 soupapes hydrauliques ; la soupape 1, reliée à C, et les soupapes 2, 3, 4, reliées à B.

Le vase A est muni à l'intérieur d'un flotteur S, percé à sa partie centrale et muni du petit tube R, qui dépasse en haut d'un demi-centimètre et à l'intérieur duquel passe la tige T. Cette tige porte les deux disques réglables PP<sub>1</sub>. L'extrémité supérieure de T est reliée au levier *h*, qui agit sur la soupape *v*, laquelle est reliée au levier H muni du contrepoids G, réglé de façon à maintenir la soupape *v* à peine ouverte. Le réservoir A est fermé par

un couvercle muni de la soupape *v* et de la vis de réglage *St*, qui sert au réglage précis de la marque *m* dans *C*. La tubulure *K* porte un robinet ; elle sert à relier *A* avec la cheminée.

La disposition des autres parties de l'appareil est visible sur la figure ; il faut remarquer, toutefois, que le vase *E* possède également un flotteur *S*<sub>1</sub> agissant sur une plume *F*, qui trace une courbe sur la feuille de papier enroulée sur un cylindre *U* actionné par un mouvement d'horlogerie.

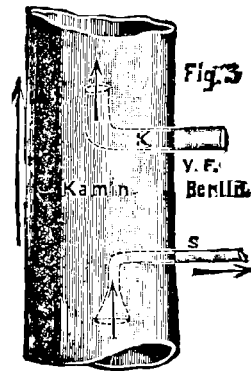
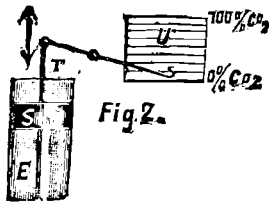


La pompe à gaz *A* agit de la façon suivante : les tubulures en caoutchouc *I* et *II* sont ouvertes, ce qui est nécessaire pour la mise en marche. Dans *A* on verse assez de glycérine pour que la marque *m* dans *C* soit atteinte ; le niveau de la glycérine dans *B* sera le même. On règle exactement *m* à l'aide de la vis *St*. Le flotteur *S* se trouve à sa position la plus basse, et la soupape *v* doit être fermée ; le flotteur *S* doit donc reposer sur la plaque *P* et avoir, par son poids, triomphé de la traction de *G*, qui s'effectue en sens inverse. En réglant le disque *P*, on peut y parvenir. Si le flotteur *S* a fermé la soupape *v*, supprimant ainsi la communication de l'intérieur de *A* avec l'air extérieur, alors,

par suite du tirage dans la cheminée, la glycérine commence à monter dans le tube K et à baisser en B et C. La glycérine qui monte fait monter le flotteur S dans A, tandis que la soupape *v* reste fermée par la pression de l'air extérieur; G ne doit donc pas être trop lourd, afin de ne pas contre-balancer cette pression. En réglant G sur le levier II, on arrive à la position voulue.

Lorsque l'extrémité supérieure du petit tube R atteint le disque P<sub>1</sub>, le flotteur soulève ce dernier par l'intermédiaire de la tige T, qui, à son tour, soulève de son siège la soupape *v*, grâce au levier *h*, et elle reste ouverte par l'effet du contrepoids G. A ce moment, la glycérine doit avoir atteint en C la marque *m*<sub>1</sub>; on y parvient en réglant P<sub>1</sub>. La soupape *v* étant ouverte, la pression s'égalise; la glycérine en A baisse ainsi que le flotteur S, jusqu'à ce qu'il atteigne le disque P et ferme la soupape *v*; puis la série de mouvements recommence.

Pour mettre l'appareil en marche, on ouvre les tubulures en caoutchouc I et II; on charge la soupape *v*, afin qu'elle ne puisse pas être soulevée par le flotteur S. Le tirage dans la cheminée fait monter la glycérine en A, et, lorsqu'elle a atteint la marque *m*<sub>1</sub>, on ferme le robinet du tuyau K; on remplace les tubulures I et II, de sorte que B et C sont reliés avec D. La lessive



remplit D; le flotteur S<sub>1</sub> en E prend une position correspondante et la plume indique, dans cette position, 100 p. 100 de CO<sup>2</sup>; on ouvre le robinet K, et l'on décharge la soupape *v*, qui se soulève immédiatement; la glycérine baisse en A, tandis qu'elle monte en B et C, de sorte que l'air de B est chassé à l'extérieur par les tubes S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> et la soupape 2. L'air de C passe par le tube RS<sub>1</sub> dans le tuyau V<sub>1</sub> du vase d'absorption, monte en bulles dans la lessive et dans la partie supérieure de D et chasse une quantité correspondante de lessive vers E, de sorte que le flotteur S<sub>1</sub> monte et soulève la plume F, qui trace un trait vertical sur le bulletin. Si la glycérine atteint la marque *m*, la plume est

à sa position la plus élevée et indique 0 p. 100 de  $\text{CO}_2$  lorsqu'on a aspiré de l'air.

Lorsque la marque  $m$  est atteinte dans C, on relie le tuyau S avec un tuyau aboutissant à la cheminée. Les gaz du foyer sont aspirés vers C jusqu'à ce que la marque  $m_1$  soit atteinte et que la soupape  $v$  soit ouverte par le flotteur.

Par la baisse de la glycérine en B, la pression sur la lessive en D cesse, de sorte que cette dernière monte, et la quantité d'air renfermée en D, aspirée hors de B, chassée hors de D, passe par  $S_2$ , par la soupape 3 et par  $S_4$  vers B. Mais, comme le volume compris entre B et C est constant, comme la quantité d'air à aspirer de D est variable, on a disposé sur B la tubulure de sûreté 4, par laquelle peut se produire une aspiration d'air, de sorte que la glycérine en B peut baisser sans obstacle.

Lorsque la glycérine atteint la marque  $m_1$  en C, le vase C est plein de gaz du foyer; le vase B renferme de l'air de D et de l'air atmosphérique, et le flotteur  $S_4$  prend sa position la plus basse. La soupape  $v$  est ouverte par S, et aussitôt la glycérine commence à monter en B et C. L'air de B est chassé à l'extérieur par la soupape 2. Les 100cc. de gaz renfermés dans C sont chassés par  $vS_1$  vers  $V_1$  et monte en bulles à travers la lessive, de sorte que  $\text{CO}_2$  est absorbé et l'air avec l'azote se rassemble dans la partie supérieure de D. Une quantité correspondante de lessive est chassée vers E et soulève  $S_1$ , ainsi que la plume F, et cela jusqu'à ce que la marque  $m$  soit atteinte en C; alors  $v$  se ferme; la glycérine commence à baisser en C, et un nouveau dosage de  $\text{CO}_2$  recommence.

La rapidité de la succession des dosages de  $\text{CO}_2$  dépend du tirage dans la cheminée et peut être réglée par le robinet du tuyau K.

L'appareil, qui est fabriqué par *Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf* à Berlin, est très maniable et nécessite pour son installation une surface murale de  $1/4$  mètre carré.

---

### **Détermination de l'or, de l'argent, du plomb et du cuivre dans les mattes et les cuivres industriels.**

M. H. H ATKINS (*Mining Magazine*, 1905, p. 63). — *Dosage du cuivre dans les cuivres noirs (blister copper)*. — On pèse 10gr. de métal, qu'on attaque par 90cc. d'eau et 25cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$ ; lorsque l'attaque violente a cessé, on ajoute encore 25cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , puis 4 gouttes d' $\text{HCl}$ ; on fait bouillir, et l'on filtre dans un vase d'un litre, afin de séparer le chlorure d'argent; on lave: on complète le volume, puis on prélève 200cc., auxquels on ajoute 75 à 100cc. d'une solution presque saturée de nitrate d'ammonium, de façon à retenir le peu d'antimoine ou d'arsenic présent en solution; finalement, on électrolyse dans les conditions connues.



*Dosage de l'or.* — Dans 10 scorificatoires, on pèse 1 dixième d'assay ton (1) (soit 2gr.916), qu'on mélange avec 1gr. de silice, 1gr. de verre de borax et environ 70gr. de plomb pauvre ; on recouvre avec 30gr. de plomb pauvre ; la scorification a lieu à une chaleur moyenne, jusqu'à recouvrement complet par le laitier (disparition de l'œil) ; on décante soigneusement, puis on scorifie de nouveau de la même manière ; on décante une seconde fois, puis on mélange le contenu de deux ou trois scorificatoires dans un seul ; on scorifie de nouveau comme précédemment, puis on verse dans un moule sec ; les boutons sont nettoyés et deux d'entre eux, représentant 5 dixièmes d'assay-ton, sont scorifiés de nouveau avec 50gr. de plomb pauvre, jusqu'à obtention d'un bouton d'environ 30gr., lequel est coupellé.

On fait ensuite le départ sur le bouton de retour.

*Dosage de l'argent.* — On pèse quatre fois un poids de 1/2 assay-ton (soit 14gr.58), qu'on attaque séparément par 25cc. d' $AzO^3H$  concentré et 90cc. d'eau ; lorsque tout dégagement violent a cessé, on ajoute 25cc. d' $AzO^3H$  et 3 gouttes d' $HCl$  concentré ; lorsque la teneur en argent est supérieure à 9 ou 10 kilos à la tonne, on ajoute, par 300gr. en plus, une goutte d' $HCl$  concentré ; le chlorure d'argent est réuni, en agitant violemment avec une baguette, puis on laisse reposer pendant une nuit ; on filtre : on lave soigneusement, puis le filtre et son contenu, sont incinérés à basse température, dans un scorificatoire ; après incinération parfaite, on ajoute 20gr. de plomb pauvre et un peu de verre de borax, puis on scorifie. Le bouton obtenu, d'environ 15gr., est coupellé.

*Dosage du cuivre et du plomb dans les malles.* — On pèse trois fois 1gr. ; on dissout dans 15cc. d' $AzO^3H$  avec un peu d' $HCl$ , et 25cc. de  $SO^4H^2$  dilué de son volume d'eau ; on chauffe jusqu'à formation de fumées blanches ; on laisse refroidir, puis on ajoute 50cc d'eau froide ; on fait bouillir, afin de dissoudre le sulfate de cuivre, puis on filtre, pour séparer le sulfate de plomb ; ce dernier est dissous dans l'acétate d'ammonium à l'ébullition, puis titré volumétriquement au moyen du molybdate d'ammonium.

Le filtratum contenant le cuivre est porté à l'ébullition en présence d'un morceau d'aluminium, jusqu'à réduction complète du cuivre ; puis on filtre ; l'aluminium est remis dans le liquide filtré, qu'on fait bouillir de nouveau pendant 20 minutes, afin de

(1) *Note du traducteur.* — Aux États-Unis, l'assay-ton est le rapport numérique d'une tonne avoir du poids (2.000 livres) à une once troy,  $\frac{2.000 \times 453.50}{31.1035}$  exprimé en milligrammes. Ce nombre est de 29.166milligr.

= 29 166. Donc, en prenant pour l'essai un poids d'un A.T., le nombre de milligr. d'or ou d'argent obtenu donne, sans calcul, le nombre d'onces à la tonne de minerai.

précipiter les dernières traces de cuivre ; le précipité de cuivre est transféré dans un vase d'Erlenmeyer avec aussi peu d'eau que possible ; le second précipité de cuivre est filtré sur un autre filtre, l'eau du premier précipité étant passée aussi sur ce filtre, qui est bien lavé ; on ajoute ensuite 5cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  dans le vase lavé ayant servi à la deuxième précipitation, afin de dissoudre le peu de cuivre adhérent, et l'on filtre cette solution acide sur le filtre contenant le cuivre de la première précipitation ; enfin, on réunit le peu de cuivre de la deuxième précipitation au premier ; on ajoute à la solution cuivrique deux cristaux de chlorate de potasse, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse ; on ajoute 50cc. d'eau et 6cc. d' $\text{AzH}^3$ , puis on fait bouillir ; on neutralise avec l'acide acétique ; on fait bouillir pendant quelques minutes, et on laisse refroidir ; on ajoute 5 gr. d'iodure de potassium lorsque tout est dissous ; on titre avec une solution d'hyposulfite de soude.

*Dosage de l'or dans les mattes.* — On mélange, d'une part, 4 parties de bicarbonate de soude, 4 parties de carbonate de potasse, 1 partie de borax pulvérisé et 1 partie de farine. Ce mélange constitue le flux *réducteur* ; d'autre part, on mélange 4 parties de carbonate de soude, 4 parties de carbonate de potasse et 1 partie de borax pulvérisé ; ce mélange est le flux *non réducteur*.

Pour les mattes ayant moins de 50 pour 100 de cuivre, on pèse  $\frac{1}{4}$  d'*assay-ton* (soit 7gr.29), qu'on mélange dans un creuset avec 23gr. de flux non-réducteur, 10 gr. de verre de borax, 5 parties de silice et 80gr. de litharge ; on recouvre avec du flux non réducteur ; le soufre est suffisant pour donner un culot de plomb de 25 à 30gr. ; on chauffe d'abord modérément, puis on maintient à haute température pendant 20 minutes, jusqu'à fusion tranquille ; lorsque la matte contient plus de 50 pour 100 de cuivre (soit une matte à 75 pour 100), on pèse  $\frac{1}{10}$  d'*assay-ton* (soit 2gr.946), 23gr. de flux réducteur, 80gr. de litharge, 5gr. de silice et 10gr. de verre de borax ; on recouvre avec du flux non réducteur.

*Dosage de l'argent dans les mattes riches.* — On pèse quatre fois  $\frac{1}{2}$  *assay-ton* (soit 14gr.58) ; on attaque chaque prise d'essai par 25cc. d'eau et 25cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , puis on ajoute en plus 30cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; on laisse dans un lieu chaud, jusqu'à dissolution complète (environ 2 heures) ; on ajoute 5 gouttes d' $\text{HCl}$  et 5 à 6 gouttes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué ; on agite vivement avec une baguette, et on laisse en repos pendant une demi-heure au moins ; on filtre ; on lave, et le filtre, introduit dans un creuset, est incinéré à basse température ; on fond ensuite en ajoutant 20gr. de flux réducteur, un peu de verre de borax et 50gr. de litharge, et l'on recouvre avec du flux non réducteur ; on chauffe à l'origine doucement, puis plus fort, la fusion exigeant environ trois quarts d'heure.

P. T.

**Dosage du sulfate ferreux dans les silicates.** — M. G. DUMITRESCU (*Bulletin de pharmacie et chimie de Roumanie*, 1905, p. 67). — Lorsqu'on désire doser le sulfate ferreux dans les silicates, on prend ordinairement le soin d'opérer en présence d'un courant d'acide carbonique, afin d'éviter l'oxydation du sulfate ferreux.

D'après l'auteur, on peut éviter cette précaution en opérant de la manière suivante : on introduit la matière à analyser dans un gobelet de platine de 13cent. de hauteur sur 5cent.1/2 de diamètre, après l'avoir desséchée à 100° et *finement pulvérisée* (cette précaution est indispensable); on ajoute 40cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentré étendu de son poids d'eau distillée et 50cc. d'acide fluorhydrique pur; on agite avec une spatule de platine; on chauffe au bain-marie pendant une heure et demie, dans une chambre de plomb, et l'on titre à l'aide d'une solution de permanganate de potasse, après avoir ajouté une solution bouillante de sulfate de potasse.

Des dosages comparatifs, effectués en présence de l'acide carbonique ou sans acide carbonique, ont montré que les résultats sont les mêmes dans l'un et l'autre cas.

On doit donc admettre que l'oxydation est à peu près nulle pendant le temps nécessaire au dosage, parce que les vapeurs d'eau et d'acide fluorhydrique empêchent le contact de la matière avec l'air.

---

**Coupeilation et départ.** — M. T. KIRKO ROSE (*Mining Magazine*, 1905, p. 460). — L'auteur donne quelques détails sur le four à moufle employé au laboratoire d'essai de la Monnaie royale de Londres. Le moufle est en graphite et n'est pas en relation avec l'atmosphère du four, sa partie postérieure communiquant par un tube en graphite avec l'extérieur, le tube extérieur étant en fer et muni d'un registre permettant de régler le tirage. Pour l'auteur, la température de la coupeilation, dans l'essai des minerais d'or, est de grande importance.

Une bonne température de l'air du moufle est 700 degrés, laquelle n'a pas besoin d'être diminuée pendant toute l'opération. Dans ces conditions, il ne se forme pas de cristaux de litharge sur la coupelle; l'absorption est complète sans perte appréciable.

Lorsque les boutons contiennent de l'antimoine, du fer, etc., la température doit être beaucoup plus élevée, sinon les boutons se solidifient.

Le tableau suivant représente les pertes obtenues à la coupeilation avec des quantités connues d'or et d'argent. Les températures étaient mesurées à l'aide d'un couple.

Alliages	Pertes à la coupellation à 700°	Pertes à la coupella- tion à 900°
} Or..... 0 gr. 001..... } Argent.. 0 » 006..... } Plomb.. 25 » 000.....	Or : 0.45 p. 100	Or : 1.05 p. 100
} Or..... 0 » 001..... } Argent.. 0 » 010..... } Plomb.. 25 » 000.....	Or : 0.39 —	Or : 0.80 —

L'auteur donne aussi les résultats obtenus dans la coupellation de l'or et de l'argent, en présence de certaines impuretés des culots de plomb.

Ces coupellations ont été faites à environ 1000°. Dans chaque cas, le mélange consistait en 1milligr. d'or, 4milligr. d'argent, 1gr. d'impuretés et 25gr. de plomb. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

IMPURETÉS	PERTE EN OR	PERTE EN ARGENT	REMARQUES
Aucune .....	1.2 p. 100	11.8 p. 100	
Etain .....	2.0 —	13.9 —	Légère scorie
Arsenic .....	3.9 —	16.3 —	Volumineuse scorie
Antimoine.....	5.3 —	13.2 —	Pas de scorie
Zinc.....	9.3 —	17.5 —	Volumineuse scorie
Cadmium.....	3.5 —	13.1 —	Anneau de scorie
Fer.....	4.0 —	16.6 —	Pas de scorie
Manganèse.....	13.6 —	24.3 —	Faible scorie
Molybdène.....	11.0 —	26.2 —	Pas de scorie
Vanadium.....	7.7 —	21.7 —	id.
Cuivre.....	10.0 —	32.6 —	id.
Bismuth.....	21.8 —	27.9 —	id.
Thallium.....	23.1 —	34.4 —	id.
Tellure.....	55.8 —	67.9 —	id.
Sélénium.....	54.1 —	64.5 —	id.

En présence du tellure et du sélénium, la presque totalité de l'or et de l'argent perdus a été retrouvée dans la coupelle. Il faut remarquer les fortes pertes dues au bismuth et au thallium.

L'auteur préfère, pour le départ, la méthode suivante à l'in-quartation : un creuset de porcelaine est presque rempli avec  $AzO^2H$  ( $D = 1,25$ ) ; on fait bouillir ; on enlève le verre de montre qui ferme le creuset, et l'on projette dans le creuset le bouton de retour aplati. Dans ces conditions, le départ a lieu rapidement, et le bouton conserve toujours sa forme, quelle que soit sa composition.

Avec 0milligr.2 d'or, 10 fois le poids d'argent donne une excellente attaque ; avec 1milligr. d'or, on emploie 6 à 10mil-

ligr. d'argent, et, avec 10milligr. d'or, au moins 40milligr. d'argent. Le départ de ces gros boutons dans l'acide bouillant a lieu en 5 à 10 minutes, sans nécessiter une seconde attaque.

P. T.

---

**Détermination volumétrique du mercure dans le salicylate mercurique.** — MM. E. RUFF ET P. NOLL (*Pharmaceutical Journal*, 1905, p. 284). — La méthode suivante, qui est rapide et exacte, est applicable aussi aux autres composés mercuriques organiques. 0gr.3 de salicylate de mercure sont chauffés avec 4gr. de sulfate de potassium et 5cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  concentré dans une fiole de 150cc. placée sur une toile métallique; la fiole est munie d'un réfrigérant à reflux d'environ 50 centimètres de longueur; lorsque le mélange est devenu limpide et incolore, le réfrigérant est rincé avec 5 à 10cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$ ; on ajoute dans la fiole environ 0gr.20 de permanganate de potasse, et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que le mélange redevienne incolore; à ce moment, on dilue à 100cc., et l'on titre avec une solution de sulfocyanure N/10, en employant, comme indicateur, quelques gouttes d'une solution d'alun de fer; la fin de la réaction est indiquée par la coloration rouge-sang bien connue.

1cc. de solution de sulfocyanure correspond à 0gr.010015 de mercure.

H. C.

---

**Recherche de très petites quantités de cuivre par voie physiologique.** — M. E. EWERT (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1905, p. 683) — On a observé fréquemment que les feuilles des plantes qui avaient été traitées par la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre) présentaient des dépôts anormaux d'amidon. L'auteur admet que cette action repose sur un empoisonnement ou une paralysie par le cuivre des diastases qui président à la transformation de l'amidon en sucre. Il est, en effet, parvenu à empêcher l'hydrolyse de l'empois d'amidon en solution très étendue par la diastase, en ajoutant une quantité très faible de sulfate de cuivre (0gr.000,0051  $\text{CuSO}_4$ ). Dans sept essais faits dans ces conditions, l'auteur a obtenu, avec l'iode, une coloration bleue très nette au bout de 1 heure 20, tandis que, dans des essais de contrôle, il ne se produisait aucune coloration semblable. L'auteur a basé sur ce fait une méthode de recherche physiologique de très petites traces de cuivre.

R. R.

---

**Réaction caractéristique de l'alcool méthylique.** — M. J. KAHN (*American Druggist*, II, p. 3). — Pour rechercher l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, il faut prendre environ 1cc. de liquide suspect, le diluer avec 5cc. d'eau et

y plonger à plusieurs reprises un fil de cuivre enroulé en spirale et préalablement chauffé au rouge; l'alcool méthylique donne lieu à la formation de formaldéhyde. On décèle ce produit en versant dans le tube 5cc. de lait et quelques gouttes de chlorure ferrique dilué; ce mélange est versé à la surface d'acide sulfurique pur, en évitant de mélanger les liquides. Une zone violet-bleu, à la limite de séparation, indique la présence de la formaldéhyde. Il faut, au préalable, essayer le lait pour s'assurer qu'il n'a pas été additionné de formol. A. D.

**Points d'ébullition.** — M. H. D. GIBBS (*Pharmaceutical Journal*), 1905, II, p. 115). — Au moyen d'un appareil spécial et par une méthode nouvelle, l'auteur a déterminé les points d'ébullition suivants :

Ammoniaque.	— 33°46 à 760 millim.
Méthylamine.	— 7°7 à 755 —
Chlorure de méthyle.	— 24°09 à 760 —
Anhydride sulfureux.	— 10°09 à 760 —

A. D.

**Citrates de fer.** — M. G. SIBONI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1905, p. 625). — La teneur en fer métallique des divers citrates de fer simples ou ammoniacaux est très différente suivant le sel considéré. Voici les chiffres donnés par l'auteur :

Citrate ferreux acide cristallisé $C^6H^6O^7Fe + H^2O$ .	21.22	pour 100
— ferroso-ammonique $C^6H^5O^7FeAzH^4$	21.29	—
— — sodique $C^6H^5O^7FeNa + H^2O$	20.89	—
— ferrique normal hydrate $C^6H^5O^7Fe + 3H^2O$ .	18.73	—
— — anhydre	24.48	—
— — mono-amminique $(C^6H^5O^7Fe)^2AzH^3$	22.09	—
— — biamminique $(C^6H^5O^7Fe)^2(AzH^3)$	21.37	—
— — triamminique $(C^6H^5O^7Fe)^2(AzH^3)^3$	20.70	—
— — mono-ammonique $(C^6H^6O^7Fe)(C^6H^5O^7AzH^4)$	16.05	—
— — biammonique $(C^6H^5O^7FeAzH^4)^2(C^6H^6O^7)$	15.64	—
— — triammonique $(C^6H^5O^7FeAzH^4)^2(C^6H^5O^7AzH^4)$	15.25	—
— — tétrammonique	14.93	—
— — ammonique Norvège	17.33	—
— — — Russie.	9.31	—

Comme on le voit, le nom de *citrate ferrico-ammonique* est réservé aux sels résultant de l'addition d'ammoniaque au citrate ferrique acide, tandis que le nom de sels *amminiques* est proposé pour les autres composés.

Le citrate ferrico-mono-amminique est celui du Codex français. A. D.

**Dosage de la formaldéhyde.** — MM. G. B. FRANKFORTER et R. WEST (*Journ. of amer. chem. Society*, 1905, p. 714). — Ce procédé est basé sur la réaction suivante : la formaldéhyde, mise en contact avec la potasse ou la soude caustique en présence de l'eau oxygénée, donne du formiate, et il se dégage de l'hydrogène suivant l'équation suivante :



Si l'on n'emploie pas d'eau oxygénée, il se forme de l'alcool méthylique, et il ne se dégage pas d'hydrogène.

Les auteurs mesurent la quantité d'hydrogène dégagée et ils en déduisent la formaldéhyde.

*Mode opératoire.* — 1cc. de la solution de formaldéhyde d'un poids spécifique connu est placé dans le tube latéral du calcimètre Schiebler-Finkner, avec 10cc. d'eau oxygénée, et 20cc. de solution de potasse caustique normale sont placés dans le générateur. L'eau dans le tube mesureur est amenée à la marque zéro.

On mélange graduellement les solutions, et, lorsque la réaction est terminée, on abandonne au repos pendant quelques instants, puis on procède à la mesure de l'hydrogène dégagé.

La présence de l'alcool et de l'acide formique n'ont pas d'influence sur les résultats, surtout lorsqu'on emploie un grand excès d'eau oxygénée.

A la place de l'eau oxygénée, on peut employer le peroxyde de sodium préalablement dissous dans l'eau ; mais, dans ce cas, les résultats sont légèrement trop élevés, probablement parce qu'il se produit toujours une petite quantité d'oxygène libre pendant la dissolution du composé.

Avec le bioxyde de baryum, la réaction est très lente et incomplète à froid. Le bioxyde de plomb et celui de manganèse sont pratiquement sans influence sur la formaldéhyde.

H. G.

**Réactions différentielles de la cicutine, de la nicotine et de la spartéine.** — M. REICHARD (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1903, p. 300). — *Oxychlorure de cuivre.* — On en prend une goutte, sur laquelle on met une goutte des trois alcaloïdes à essayer, puis une petite quantité d'HCl. Avec la nicotine, on a une coloration violet-bleu persistante ; avec la cicutine, une coloration vert clair, qui s'affaiblit ; avec la spartéine aucune réaction.

*$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphтол.* — On prend quelques gouttes d'une solution de ce réactif, qu'on laisse évaporer ; on ajoute au résidu une trace des alcaloïdes ; la cicutine donne une coloration vert foncé ; la nicotoline une teinte jaune-brun.

*Sulfomolybdate d'ammoniaque.* — Avec la nicotine, coloration

jaune-verdâtre ; rien avec la cicutine et la spartéine ; si l'on ajoute au mélange du persulfate d'ammoniaque, on obtient, avec la nicotine, une coloration violet-pourpre ; avec la spartéine et la cicutine, le mélange prend une teinte jaune.

*Sulfovinat de potasse avec acide sulfurique.* — Avec la nicotine, coloration jaune, puis rouge ; avec la spartéine et la cicutine, rien.

*Picrate de sodium.* — Avec la nicotine, coloration rouge-jaune ; avec la spartéine et la cicutine, aucun changement de couleur. Si l'on ajoute au mélange du persulfate d'ammoniaque et du sulfocyanure de potassium, on obtient, avec la spartéine, une coloration rouge-orangé ; avec la nicotine, rien ; avec la cicutine, une coloration orangé très faible.

*Perchlorure de fer avec sulfocyanure de potassium.* — La liqueur rouge-brun obtenue par ce mélange est étalée sur une plaque de porcelaine ; après dessiccation, la spartéine donne une coloration bleu-violet ou rouge-violacé ; la nicotine et la cicutine donnent une coloration verte.

*Ferrocyanure de potassium avec perchlorure de fer.* — La liqueur bleue obtenue par ce mélange donne, après dessiccation, avec la cicutine, une coloration vert-brun ; avec la nicotine, la coloration reste bleue pendant quelque temps, puis passe au vert ; avec la spartéine, la coloration devient violette. Si l'on ajoute du sulfocyanure de potassium au mélange, on obtient, avec la spartéine, un virement de couleur au bleu pâle, puis au bleu foncé ; on n'observe aucun changement de teinte avec la nicotine et la cicutine.

---

**Vanilline et formaldéhyde.** — M. CHARLES LAWALL (*American Journal of pharmacy*, 1905, p. 392). — La vanilline donne, avec les réactifs habituels de la formaldéhyde, des réactions positives : réactif de Hehner, acide phénol-sulfurique, acide résorcinol-sulfurique. Ces réactions peuvent induire en erreur et faire croire à la présence du formol dans une crème ou un lait vanillé. La phloroglucine et la résorcine-soude, qui ne donnent de réaction qu'avec la formaldéhyde et non avec la vanilline, peuvent servir de contrôle dans les cas douteux. A. D.

---

**Extraction et dosage de l'acide salicylique dans les denrées alimentaires.** — MM. T. HARRY ET W. R. MUMNERY (*The Analyst*, avril 1905). — Les auteurs ont eu surtout en vue la séparation de l'acide salicylique et des matières tanniques existant dans les produits naturels et qui constituent une cause d'erreur lors de la recherche de l'antiseptique.

La méthode repose sur ce fait que le tannate de plomb est insoluble dans les solutions alcalines caustiques, tandis que le salicylate du même métal est soluble.



Voici comment ils opèrent pour les fruits confits, les confitures et les gelées : on introduit, dans une carafe de 300cc., 50gr. du produit préalablement délayé dans un peu d'eau, 15 à 20cc. d'une solution saturée de sous-acétate plombique et environ 25cc. de liqueur de soude normale, de façon à rendre la réaction du liquide franchement alcaline. Une certaine proportion de plomb, ainsi que des matières organiques, particulièrement des substances azotées, se dissolvent à la faveur de l'alcali et se précipitent dans la suite, lorsqu'on ajoute au liquide 15 à 20cc. de liqueur chlorhydrique normale ; on complète le volume à 300cc. ; on filtre, et l'on recueille 200cc. d'un liquide limpide, contenant tout le salicylate de plomb ; le filtratum, fortement acidifié par HCl, est épuisé à trois reprises par l'éther, qu'on évapore ensuite ; le résidu de l'évaporation est repris par un peu d'alcool dilué ; le liquide est porté à 100cc. au moyen de l'eau distillée, puis traité par une solution diluée de perchlorure de fer ; le dosage de l'acide salicylique se fait alors par voie colorimétrique.

S'il s'agit d'une bière ou d'un vin, on prend, par exemple, 100cc. du premier de ces liquides, rendu alcalin au moyen de 5cc. de soude normale ; on l'introduit dans un ballon de 200cc., et l'on chauffe doucement jusqu'à ébullition commençante, de façon à éliminer l'alcool (une ébullition tumultueuse est une cause de perte en acide salicylique) ; après refroidissement, on ajoute 5cc. d'HCl normal, puis 20cc. de sous-acétate de plomb ; le liquide, alcalinisé au moyen de 20cc. de soude normale, est porté à 200cc. ; on filtre 100cc., et l'on termine comme il est dit précédemment. Dans tous les cas, si l'addition d'HCl donnait lieu à un précipité de chlorure plombique, on refiltrerait.

---

**Dosage de l'acide borique dans les produits alimentaires** — M. K. WINDISCH (*Zeits. f. Unters der Nahrungs u. Genussm.*, 1905, p. 644). — On prend 50cc. de vin, de bière, etc., qu'on rend alcalin par la potasse ; on évapore, et l'on calcine ; on reprend le résidu par l'eau chaude ; on filtre, et le filtratum est additionné d'un peu d'HCl ; on fait bouillir pendant quelques minutes au réfrigérant ; après refroidissement, on ajoute de la phthaléine du phénol, et l'on titre avec une solution N/10 d'eau de baryte jusqu'à ce qu'on obtienne une coloration franchement rouge ; on ajoute ensuite 1 à 2gr. de mannite en poudre, et l'on titre à nouveau la solution décolorée avec la solution N/10 de baryte jusqu'à une nouvelle coloration. La fin de la réaction n'est pas nette ; aussi, lorsque la solution se colore en rouge, on ajoute encore un peu de mannite ; si la coloration persiste, c'est que la réaction est finie ; si, au contraire, la couleur disparaît, on ajoute de nouveau de l'eau de baryte jusqu'à coloration constante en présence de la mannite.

La quantité d'acide borique s'obtient en multipliant le nombre de cc. d'eau de baryte par le facteur 0,0062.

L'auteur préfère la mannite à la glycérine, parce qu'on en emploie moins que de glycérine.

L. G.

---

**Recherche du beurre de coco dans le beurre.** —

M. WAUTERS (*Bull. de la Société chimique de Belgique*, 1905, p. 151). — L'auteur a déjà signalé la discordance qui existe entre la température critique de dissolution dans l'alcool et l'indice Reichert-Meissl, lorsqu'il s'agit de beurre de coco ou de beurre de vache falsifié par cette matière grasse.

Lorsqu'il s'agit de beurre pur, le total de l'indice Reichert-Meissl et de la température critique de dissolution est sensiblement égal à 84. Cette constante, indiquée par Crismer, se vérifie presque toujours ; quelquefois elle est légèrement supérieure. Il faut naturellement tenir compte de l'acidité, comme l'a également indiqué Crismer.

Si l'on signale des écarts parfois considérables dans cette constante, il faut souvent les attribuer à des erreurs expérimentales.

M. Wauters, par la comparaison d'analyses faites par lui et par un autre chimiste sur les mêmes échantillons, montre combien ces erreurs sont sensibles.

Un grand nombre d'échantillons de beurre, analysés dans ces derniers temps, ont donné, avec une température critique basse : 51 à 45, des indices Reichert-Meissl de 29 à 27, ce qui donnait un total de 80 à 72, alors que toute une série d'autres beurres donnaient un total de 84 à 85. Les premiers ont toujours montré, à l'examen microscopique, à la lumière polarisée, les cristaux caractéristiques du beurre de coco, alors que, dans les seconds, on n'en constatait pas la présence ou qu'on n'y rencontrait que ceux de la margarine ordinaire, car celle-ci n'influe pas sur la constante dont il est question.

M. Wauters signale que l'examen microscopique à la lumière polarisée, outre les services qu'il rend pour la recherche de matières grasses étrangères (beurre de coco ou margarine), permet aussi de déceler facilement cette dernière par la découverte de la fécula de pomme de terre, qui doit y être ajoutée d'après la loi. Cet examen décèle aussi très facilement l'acide borique, dont les cristaux sont fortement réfringents, alors que les cristaux de sel marin n'ont aucune action sur la lumière polarisée.

---

**Recherche de l'acide pyroligneux dans les vinaigres.** — M. A. MASTBAUM (*Revista de chimica pura e applicada*, 1905, n° 8). — La falsification des vinaigres de vin par l'acide pyroligneux, mélangé en faible proportion, n'est sûrement

découverte ni par la réaction du furfurool, ni par l'essai au permanganate.

L'addition d'acide pyroligneux à dose plus considérable est indiquée avec plus de certitude par l'essai au permanganate de potasse que par la recherche du furfurool. G. P.

---

**Nouveau procédé pour la recherche du « spirochetes pallida » dans le sang des syphilitiques.** — MM. NOEGGERATH et STÄHELIN (*Münchener medicin. Wochenschrift* du 10 avril 1905). — Ce procédé consiste à prendre, sur une veine ou sur le lobule de l'oreille, 1 cc. au moins de sang, qu'on verse dans 10 fois son volume d'une solution d'acide acétique à 0,33 p. 100 ; on soumet le mélange à la centrifugation ; des particules prises dans les diverses couches du dépôt sont étalées sur des lames couvre-objet et colorées par le procédé de Giemsa. En procédant ainsi, on a pu constater la présence de 2 à 3 *spirochetes* dans chaque préparation de sang de trois malades à la période secondaire de la syphilis et n'ayant pas encore subi de traitement spécifique.

Il arrive parfois qu'on trouve des formes microbiennes présentant quelque ressemblance avec le *spirochetes pallida*, mais il suffit de les examiner à un plus fort grossissement pour qu'un œil exercé ne puisse pas les confondre.

---

**Violet de crésyl pour colorer le « spirochetes pallida ».** — M. DAVIDSHON (*Berliner klinische Wochenschrift*, 1905, n° 31). — M. Davidshon a constaté qu'on peut colorer le *spirochetes pallida* avec le violet de crésyl (*Rextra* de l'usine de Mulheim). Il a réussi à effectuer la coloration en plongeant les frottis, après fixation, pendant une demi-heure, dans une solution aqueuse fraîchement préparée et filtrée de violet de crésyl (1 prise sur la pointe d'un couteau pour 100cc. d'eau) ; il lave à l'eau distillée et il fait sécher.

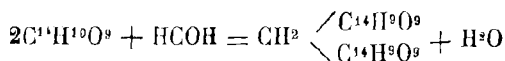
---

**L'arachine, nouvel alcaloïde.** — M. W. MOSER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1905, p. 546). — L'auteur a découvert ce nouvel alcaloïde en examinant des tourteaux d'arachides. Ces tourteaux étant communément employés à la nourriture du bétail, la découverte de l'alcaloïde en question peut présenter un grand intérêt. On sait que E. Schulze avait déjà démontré la présence de la bêtaïne et de la choline dans ces mêmes tourteaux. Le nouvel alcaloïde, qui n'est pas identique avec un principe déjà signalé dans la graine d'arachide, paraît résulter de la décomposition de certains albuminoïdes. Des essais sur les animaux sont entrepris pour déterminer son degré de toxicité. R. R.

**Réaction d'identité de la résine d'euphorbe** (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1905, p. 631. — On fait un extrait à l'éther de pétrole de la résine; on le filtre, et l'on en dépose sans mélanger une petite quantité sur  $\text{SO}^2\text{H}^2$  étendu au 1/100, renfermant 5 gouttes d' $\text{AzO}^3\text{H}$  par 100cc.; on obtient ainsi, au niveau des deux couches, une zone de réaction rouge-sang, très stable et très nette, qui, par l'agitation, se répand dans tout le liquide acide et qui passe au brun au bout de 24 à 48 heures.

R. R.

**Douage du tannin.** — M. C. GLUCKSMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 443). — En traitant le tannin par l'aldéhyde formique, on obtient un produit bien défini, qui porte le nom de *tannoforme*. L'auteur se sert de cette réaction pour doser le tannin : on prend 2gr. de tannin, qu'on dissout dans la plus petite quantité d'eau possible; on ajoute 30cc. d' $\text{HCl}$  concentré, 15cc. d'aldéhyde formique à 30 p. 100, et l'on évapore au bain-marie, jusqu'à réduction du volume à 15cc. environ; on reprend par 250cc. d'eau; on filtre; on lave à l'eau, et l'on sèche à 90° jusqu'à poids constant. On a :



100 parties de tannin pur donnent 101 parties 8 de *tannoforme*. Ce procédé de dosage du tannin ne donne pas des résultats rigoureusement exacts, car l'aldéhyde formique se combine en même temps à l'acide pyrogallique et à la phloroglucine, mais, pour l'analyse des tannins commerciaux, le procédé est suffisamment précis.

L. G.

**Solubilité de la gélatine dans l'alcool.** — M. HEINZELMANN (*Pharmaceutical Journal*, 1904, II, p. 740). — La gélatine est considérée comme insoluble dans l'alcool et l'éther. Or l'alcool de 86° à 90° peut en dissoudre de 0,1 à 0,25 p. 100. Ce fait est à retenir lorsque des liquides alcooliques d'un degré inférieur à 86° sont conservés dans des barils qu'on enduit d'une couche de gélatine pour éviter l'action dissolvante de l'alcool sur le bois.

A. D.

**Rhubarbe; différenciation des *Rheum chinense* et *austriacum*.** — M. TSCHIRSCH (*Pharmaceutical Journal*, 1905, II, p. 97). — Faire bouillir pendant 15 minutes 10gr. de poudre avec 50cc. d'alcool dilué; concentrer à 10cc.; agiter le liquide refroidi avec 10 à 15cc. d'éther; le liquide obtenu reste limpide, même après 24 heures, dans le cas de *R. chinense*; il donne, au contraire, avec *R. austriacum*, un dépôt d'aiguilles prismatiques d'un glucoside  $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{O}^9$ ; les cristaux de rhaponti-

cine donnent, avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, une coloration d'abord rouge-pourpre, puis jaune.

A. D.

---

**Huile de ricin.** — M. HERMAN LYTGOE (*Pharmaceutical Journal*, 1905, II, p. 278). — Quelques auteurs indiquent l'action de l'huile de ricin sur la lumière polarisée.

Allen affirme n'avoir trouvé que des échantillons inactifs. Deering et Redwood ont trouvé de  $+7^{\circ}6$  à  $+9^{\circ}7$ , sur 34 échantillons d'huile provenant de l'Inde (Laurent —  $200 \text{ m}^{\text{m}}$ ). Au butyroréfractomètre de Zeiss, l'auteur a trouvé, à  $15$  degrés,  $84.5$ ;  $n_D = 1.4809$ . Il donne une table des degrés observés de  $15$  à  $35$  degrés en demi-degrés).

A. D.

---

**Huile de foie de morue.** — M. HERMAN LYTGOE (*Pharmaceutical Journal*, 1905, II, p. 278). — Une table indique les variations de degré au réfractomètre de Zeiss de  $+15$  à  $35$  degrés par demi-degré, et les indices de réfraction correspondants :

15 degrés 83.8;  $n_D = 1.4805$ .

35 degrés 71.4;  $n_D = 1.4732$ .

A. D.

---

**Recherche du sang par l'eau oxygénée** (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1905, p. 509). — Jusqu'à présent, on a surtout employé le gaiac ou la réaction à la térébenthine et à l'aloïne pour rechercher le sang dans les sécrétions et les excréctions des malades ; mais cette méthode a, entre autres inconvénients, celui de graisser les tubes et les vases à réaction, qui sont difficiles à nettoyer ensuite, et elle demeure peu agréable pour les médecins. Salkowski et Richter avaient déjà attiré l'attention sur la valeur de l'eau oxygénée comme réactif du sang, qu'elle décolore en produisant une mousse abondante et un fort dégagement d'oxygène. F. Schilling vient d'établir une méthode de recherche basée sur ce phénomène ; il a montré qu'en additionnant de deux ou trois gouttes d'eau oxygénée à 20 p. 100 tout liquide renfermant du sang, on obtient immédiatement un abondant dégagement gazeux, en petites bulles perlées, qui se réunissent en une mousse neigeuse à la surface du liquide et qui, dans le cas d'une proportion importante du sang, montent le long des parois du vase, sans cependant adhérer comme la mousse de la bière ; le liquide en même temps se décolore, devient limpide et clair comme de l'eau. S'il ne se produit que quelques grosses bulles, comme c'est toujours le cas avec des particules de selles (fèces), ou s'il se produit un dégagement après l'addition d'eau oxygénée, sans décoloration de la substance examinée, on doit considérer le résultat comme négatif. Il ne faut pas oublier que les oxydes de fer, d'aluminium, de

manganèse, l'acide silicique et beaucoup de substances organiques décomposent, elles aussi, l'eau oxygénée.

Schilling emploie la solution d'eau oxygénée à 20 p. 100, qui doit être conservée bien bouchée et dans des flacons foncés. S'il s'agit d'un contenu stomacal, par exemple, on le filtre, et, si la matière est fluide, on l'emploie directement. Si le contenu stomacal est visqueux, rougeâtre, épais, les perles gazeuses ne peuvent pas se manifester immédiatement, mais on les observe au bout de quelques minutes. Des particules sanguinolentes, même si elles existent en très faible quantité, se rencontrent toujours dans la mousse où on les découvre par un examen attentif. Les fèces solides peuvent être examinées directement, en fragments de la grosseur d'un haricot, ou délayées avec une petite quantité d'eau.

La méthode est très simple et ne nécessite pas, comme celle d'Almen, la préparation de solutions spéciales. R. R.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**L'art de l'essayeur**, par A. RICHE, directeur des essais à la Monnaie de Paris, et M. FOREST, essayeur des monnaies. 1 vol. de 431 pages (Librairie J.-B. Baillière et fils, 49, rue Hautefeuille, Paris). — Prix : 5 francs. — L'art de l'essayeur est la partie de la chimie analytique qui a pour but la détermination, en qualité et en quantité, des métaux précieux. Ces métaux sont l'or, l'argent, surtout, et aussi le platine, qui entre dans un assez grand nombre de bijoux.

Le métal commun, qui leur est presque exclusivement associé en bijouterie, en joaillerie et dans la fabrication des monnaies et des médailles, est le cuivre ; mais les minerais d'or, d'argent et de platine contiennent, outre ces métaux, du plomb, de l'étain, du fer, du zinc, de l'arsenic, de l'antimoine, du mercure, du bismuth, de l'aluminium, du cadmium, qu'on a intérêt souvent à déterminer. Enfin, le nickel entre dans la composition des monnaies de plusieurs pays.

C'est pourquoi MM. Riche et Forest, donnent des renseignements utiles sur l'état naturel, sur l'essai et sur les caractères de ces divers corps.

Avant d'entreprendre cette étude, il était nécessaire, pour qu'elle soit fructueuse, de faire connaître les principales opérations que l'essayeur est à même d'exécuter, de décrire les appareils dont il se sert fréquemment, et de lui apprendre à préparer ou à purifier les réactifs qu'il emploie dans son art. C'est ce que font les auteurs dans la première partie de l'ouvrage.

L'industrie des essais est beaucoup plus cultivée en France qu'autrefois. La preuve en est dans ce fait que le diplôme d'essayeur du commerce, qu'il est nécessaire de posséder pour pouvoir poinçonner officiellement les lingots de métaux précieux, est beaucoup plus recherché.

M. Riche, directeur des essais à la Monnaie de Paris, était mieux qualifié que qui que ce soit pour écrire ce volume essentiellement pratique de *l'Art de l'essayeur*.

**La pratique des essais commerciaux et industriels**, par G. HALPHEN et V. ARNOULD (*Matières minérales*), 1 vol. de 350 pages avec environ 100 figures (J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris). — Prix : 5 francs. — Ce volume est divisé en deux parties :

La première contient une marche systématique pour l'analyse qualitative. Elle comprend les *essais* à effectuer pour la *détermination de la nature des bases* entrant dans la composition d'un mélange quelconque ; la reconnaissance de la *nature des acides* qu'on peut rencontrer dans les divers composés ; enfin, l'*analyse des matières silicatées*.

On a groupé les réactifs et liqueurs titrées en un chapitre, placé au début du volume. On a fait précéder la méthode de recherche des acides et des bases d'un chapitre contenant les réactions caractéristiques de ces corps.

La seconde partie est un exposé des méthodes employées en analyse quantitative. Vient d'abord l'étude des métaux ; à propos de chacun d'eux, on trouvera :

1<sup>o</sup> Le dosage de la base dans ses sels, considérés à l'état de pureté absolue ; 2<sup>o</sup> les méthodes à employer pour faire l'*analyse des minerais* ; 3<sup>o</sup> l'*analyse des métaux* purs du commerce, comprenant la détermination quantitative des impuretés qu'on y rencontre.

À côté des minerais, un certain nombre de *composés commerciaux* ont été étudiés. Après les métaux, viennent les alliages ; les terres, les engrais, les verres, les couleurs, les eaux sont également traités.

Une rédaction concise, l'indication de très nombreux détails pratiques relatifs aux quantités de réactif à employer et à la durée du traitement, l'exposé de toutes les précautions qu'il convient d'observer scrupuleusement pour mener à bien l'analyse entreprise, rendent ce livre également utile aux personnes qui ne font pas de l'analyse chimique leur occupation habituelle, et à celles qui sont familiarisées avec ce genre de travail. Les métallurgistes, les pharmaciens, les chimistes et, en général, tous ceux qui, de loin ou de près, s'occupent d'analyse chimique, y trouveront un guide qui leur permettra de surmonter les difficultés que présente ce genre d'études.

**Guide pratique de l'expert-chimiste en denrées alimentaires**, par G. PELLEBIN, pharmacien major de l'armée, préface de M. E. JACQUEMIN. Un volume de 682 pages et 70 figures (Institut de recherches scientifiques et industrielles, Malzéville, Meurthe-et-Moselle).

L'auteur s'est proposé de condenser dans ce volume la technique des expertises de chimie alimentaires.

Il étudie successivement les eaux potables, les boissons distillées, les boissons fermentées, la saccharimétrie, les matières sucrées, les matières grasses, les matières féculentes et leurs dérivés, les épices, condiments et aromates, les aliments stimulants, la viande et ses dérivés, la recherche des agents conservateurs et antiseptiques, les étamages. Enfin, il termine son ouvrage par un chapitre consacré aux

documents physico-chimiques dont le chimiste fait un usage fréquent.

Pour chaque substance examinée, l'auteur indique d'une façon très nette les dosages qu'il est nécessaire de pratiquer, la technique de ces dosages, et enfin la manière dont on peut interpréter les résultats. La chimie des matières alimentaires étant l'objet d'un assez grand nombre de travaux se modifie ; il en est de même des fraudes, qui varient et nécessitent sans cesse de nouvelles méthodes de recherche. Aussi l'expert-chimiste en matières alimentaires doit-il se documenter sans cesse. A ce point de vue, le volume de M. Pellerin mérite d'être signalé et est appelé à rendre des services aux chimistes.

---

**Guide pratique de chimie.** — (II<sup>e</sup> partie : *Chimie organique*), par L. BOUCHERIE et E. COUDRAY. 1 volume de 1.500 pages (Rousset, éditeur, 1, rue Casimir-Delavigne, Paris). — Cet ouvrage se recommande par sa clarté, sa précision et la quantité des corps étudiés.

Les auteurs s'y sont conformés aux plus récents programmes de l'enseignement et y ont suivi la classification et la nomenclature adoptées par le Congrès de Genève ; mais ils ont eu soin d'indiquer le nom usuel de chaque corps en regard de son nom scientifique.

Le nombre considérable des formules développées, la quantité de renseignements qu'une concision voulue a permis aux auteurs de réunir ensemble — par exemple, l'indication de tous les corps explosifs et celle des corps vénéneux et de leurs contrepoisons — font, en outre, de cet ouvrage un *vade-mecum* indispensable pour quiconque, à quelque titre que ce soit, s'occupe de chimie organique.

---

**La législation des accidents du travail**, par L. GUILLET, inspecteur du travail dans l'industrie. 1 vol. de l'*Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire* (Librairie Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 33, Paris). — Prix : 2 fr. 50. — La loi du 9 avril 1898 sur les responsabilités, des accidents du travail est une de celles qui intéressent le plus directement le monde industriel, puisqu'elle a mis à la charge du chef d'entreprise d'importantes et parfois fort lourdes obligations. Ces obligations viennent encore d'être augmentées dans une certaine mesure par le vote des lois du 22 mars 1902 et du 31 mars 1905.

Il était donc utile de placer entre les mains des intéressés un ouvrage exposant clairement la législation en matière d'accidents du travail, et surtout fixant l'état actuel de la jurisprudence. Tel est le but de cet Aide-mémoire.

A ce point de vue, nous croyons qu'il est difficile de trouver un ouvrage plus clair, plus précis et en même temps plus complet sur cette question. Le mépris de la phraséologie, une excellente méthode, un savoir très sûr et une grande expérience pouvaient seuls permettre de composer un tel volume, qui comprend un exposé critique des bases de la loi, une étude rationnelle de la législation et l'analyse de plus de 4.200 décisions des Tribunaux civils, des Cours d'appel et de la Cour de cassation.

L'auteur étudie successivement : le domaine d'application de la loi, les indemnités, la prescription, la compétence et la procédure, enfin,



la garantie et les assurances. Nous signalerons les chapitres où sont minutieusement traitées les questions suivantes : assujettissement des ateliers, maladies professionnelles, maladies constitutionnelles, cas de force majeure, éléments constitutifs du salaire de base, ouvriers à salaire élevé, faute inexcusable, cumul des rentes, tiers responsable, assistance judiciaire, contrat d'assurance. Enfin, un barème des indemnités accordées par les Tribunaux en cas d'incapacité permanente partielle, et comprenant près de 200 décisions diverses, complète cet intéressant volume qui se trouve ainsi transformé en un *vade-mecum* que nous croyons intéressant de signaler aux ingénieurs et aux chimistes chargés d'une direction industrielle.

---

**Notice sur les Instruments de précision appliqués à l'œnologie**, 4<sup>e</sup> édition, par M. DUJARDIN, successeur de SALLERON (en vente chez l'auteur, 24, rue Pavée, Paris. — Prix : 4 francs.

M. Dujardin s'efforce de vulgariser la chimie œnologique et ses applications générales à la vinification, à l'analyse des vins et à la recherche de leurs falsifications, à la distillation des vins, à la rectification et à l'analyse des alcools et des eaux-de-vie, à la vinaigrerie, à la pomologie et à la brasserie.

M. Dujardin n'est pas seulement un constructeur habile, c'est encore un chercheur et un collectionneur ; et l'on trouve, dans sa notice, des renseignements historiques, des gravures, qui intéressent vivement les chimistes s'occupant des vins ou des alcools.

Mais si M. Dujardin se préoccupe du passé et y fait d'ingénieuses trouvailles, il ne se désintéresse pas du progrès ; il suit, au contraire, très attentivement les perfectionnements réalisés dans les industries viticoles et les modifications que subissent les règlements administratifs. On trouvera dans sa notice, sur ces diverses questions, de précieuses indications.

X. R.

---

**Annuaire du bureau des longitudes pour 1906.** — 1 vol. de 900 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). — Prix : 4 fr. 50 — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de science. Cette année, nous signalons tout spécialement la notice de M. G. Bigourdan : Les éclipses de soleil. Instructions sommaires sur les observations qu'on peut faire pendant ces éclipses.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Décret modifiant la composition du Comité technique du Laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers.** — Par décret du 19 décembre 1905, la Commission technique du Laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers comprendra désormais : un membre du Conseil d'administra-

tion, président; le directeur du Laboratoire; trois professeurs du Conservatoire, titulaires de cours se rapportant aux opérations du Laboratoire; un membre du Bureau national des poids et mesures; un représentant du Ministère des travaux publics; un membre choisi dans les corps savants, les services publics ou l'industrie; un membre choisi parmi les directeurs des laboratoires d'essais privés; trois membres de la Chambre de commerce de Paris; un membre du Comité des forges de France; un membre de la Société centrale des architectes français; un représentant de la Société des ingénieurs civils de France.

---

**Nomination d'une Commission technique permanente de recherche et de contrôle des procédés d'analyse à employer pour l'application de la loi sur les fraudes du 1<sup>er</sup> août 1905.** — Par décret du 15 décembre 1905, il a été institué, auprès du ministère de l'Agriculture et du ministère du Commerce, une Commission permanente de recherche et de contrôle des procédés d'analyse à employer pour l'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 relative à la répression des fraudes dans la vente des marchandises.

Cette Commission se compose de MM. Berthelot, président, Bordas, Haller et Maquenne, vice-présidents, Arpin, Cazeneuve, Chassevant, Colin, Fayolle, Fernbach, Fleurent, Garola, Gayon, Grandeau, Guillon, Halphen, Liébaut, Lindet, Mathieu, Muntz, Ogier, Prilleux, Riche, Rocques, Roux, Schloësing fils, Schribaux, Trillat, Villejean, Villiers, le directeur de l'agriculture au ministère de l'Agriculture et le directeur du commerce et de l'industrie au ministère du Commerce.

---

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michel, 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>.

**INGÉNIEUR CHIMISTE** diplômé, docteur ès sciences, 27 ans, ancien chimiste officiel, cherche place dans industrie ou laboratoire comme chimiste intéressé ou associé (apport 40 à 45 mille francs). — S'adresser au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales B. D.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Dosage des acides volatils dans les vins,

Par MM. L. ROOS et W. MESTREZAT.

Dans l'analyse des vins et, plus généralement, des liquides fermentés, le dosage des acides volatils est d'une très grande importance ; s'il ne figure pas dans la majeure partie des analyses commerciales, faites de ce liquide, cela tient sans doute aux difficultés que comportent les méthodes préconisées pour cet objet, soit par leur longueur, soit par la délicatesse de l'application.

Les procédés fondés sur la séparation tangible des acides fixes et volatils, acides qu'il est alors aisé de doser séparément par un simple titrage, paraissent de prime abord échapper à toute critique au point de vue de l'exactitude. Mais si l'on cherche, par une étude méthodique, à vérifier la réalité, l'intégralité de la séparation (séparation qui a sa valeur), on s'aperçoit bien vite de la médiocrité des résultats obtenus. L'entraînement mécanique des acides fixes dans certains cas, l'altération de ces derniers dans d'autres, l'influence de l'acide carbonique de l'air, et bien d'autres causes encore, viennent fausser les résultats, et toute vérification par un bilan fait ressortir des erreurs en plus ou en moins, suivant les cas.

Lorsque la séparation est faite par la vapeur d'eau, elle est sous une dépendance trop étroite de la conduite de l'opération : elle donne généralement un chiffre trop élevé d'acides volatils, après une opération très longue.

La séparation par distillations successives donne de meilleurs résultats.

20cc. de vin sont distillés à 4 ou 5cc. ; sur le résidu, on verse 20cc. d'eau, et l'on recommence ainsi plusieurs fois ; après la distillation, le distillatum final est d'une neutralité absolue ; la séparation des acides volatils est complète.

Voici des résultats d'épuisements effectués sur des solutions aqueuses d'acide acétique :

Acide mis en expérience expérimenté en cc. de soude $\frac{N}{10}$ . . .	10cc. 10	8cc. 90	10cc. 10
Acide retrouvé dans le distillatum de quatre opérations.	10cc. 00	8cc. 90	9cc. 90
Perte. . . . .	0cc. 10	0cc. 00	0cc. 20

FÉVRIER 1906.

Mais, cette séparation, par distillations successives, tout comme l'entraînement par la vapeur d'eau, présente l'inconvénient d'une longueur extrême, incompatible avec ce que devrait être, dans la pratique courante, un dosage d'acidité volatile.

Il ne faut pas moins d'une heure un quart pour effectuer les quatre distillations indispensables à une séparation complète.

Tout oubli, tout retard dans les opérations à effectuer, au moment où chaque distillation touche à sa fin, toute surchauffe, amènent facilement une caramélisation du résidu, non visible le plus souvent, mais accompagnée cependant de la formation de produits empyreumatiques acides et de la destruction d'une partie des acides fixes; l'opération doit être recommencée.

Lorsqu'on cherche à doser les acides fixes restant dans le ballon, on constate aisément l'influence que peuvent avoir sur les résultats le mode de chauffage, sa durée, son intensité et la plus ou moins grande siccité, selon qu'on réduit le résidu dans le ballon soit à 5 ou 6 cc., soit à 1 ou 2 cc. seulement.

Voici quelques chiffres obtenus sur un même vin dans diverses conditions de chauffage.

	Feu nu réduit à 4-5cc.	CaCl <sub>2</sub> 130° réduit à 5-6cc.	CaCl <sub>2</sub> 130° consistance sirupeuse	CaCl <sub>2</sub> 150° consistance sirupeuse
Acidité volatile en cc. de soude $\frac{N}{10}$ . . . . .	3,85	3,80	3,87	4,05
Acidité fixe en cc. de soude $\frac{N}{10}$ . . . . .	16,00	16,00	14,80	14,00
Total. . . . .	<u>19,85</u>	<u>19,80</u>	<u>18,67</u>	<u>18,05</u>

Aucune décomposition ou caramélisation apparente n'avait commencé à se manifester; nous étions en somme dans des conditions considérées comme bonnes dans la pratique courante.

L'ordre des différences observables est tel qu'on ne peut admettre comme exacts les résultats obtenus par plusieurs opérateurs se servant de la même méthode.

..

C'est à cause de ces difficultés de dosage et de l'altération plus ou moins profonde des divers acides du vin que l'un de nous songea à l'emploi du vide pour cette séparation des acides volatils.

Température relativement basse de distillation; séparation complète et tangible des scides fixes et volatils; inaltération des acides fixes pendant les opérations du dosage; constance des résultats; rapidité de l'opération; possibilité d'un bilan; tels sont, en quelques mots, les avantages de la méthode que nous allons exposer.

*Appareil.* — Il se compose d'un petit ballon sphérique de 125 cc. environ, à col de 12 centimètres environ de longueur, renflé en son milieu d'une boule de 35 cc., qui est destinée à

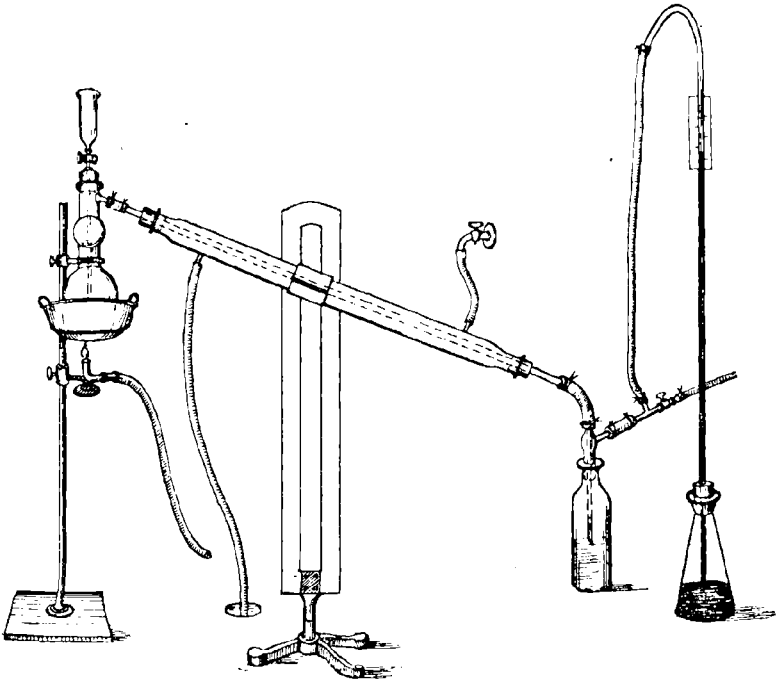


Fig. 1.

empêcher tout entraînement, et pourvu, à 2 ou 3 centimètres de son orifice, d'une tubulure pour l'échappement des vapeurs (fig. 1); le col est fermé par un bouchon en caoutchouc traversé par la douille d'un entonnoir à robinet. Le ballon, relié à un réfrigérant qui communique lui-même avec un petit réservoir pour recevoir la condensation et sur lequel s'amorce la conduite de vide, est chauffé au bain-marie. L'ensemble peut être isolé de la trompe par un robinet. Un manomètre en relation avec tout le

système permet à la fois de mesurer la dépression intérieure et de s'assurer de la parfaite étanchéité de l'appareil.

*Opération.* — On fait d'abord dans l'appareil un vide tel que le mercure s'élève dans le manomètre à 70 centimètres environ ; à ce moment, on isole le système de la trompe par la fermeture du robinet. Si les joints sont bons, la dépression dans l'appareil se conserve parfaitement. Cette vérification faite, on laisse écouler dans le ballon, au moyen du tube à entonnoir, 20 cc. de vin décarboniqué et désaéré par un séjour de quelques minutes à froid, dans le vide.

Une vive ébullition se manifeste dès l'introduction du vin, et la distillation continue avec une régularité parfaite jusqu'à la fin. Bien rares sont les vins produisant, au début, une mousse assez abondante pour être gênante, ou inversement dont l'ébullition ne se manifeste que par soubresauts, rendant utile l'adjonction de quelques grains de ponce.

La température, qui doit être, au début, de 70 à 75°, pour que la distillation soit immédiate, peut sans inconvénient arriver à l'ébullition du bain-marie pendant l'opération.

L'introduction du liquide doit être faite avec précaution, de manière à ne pas faire entrer d'air dans l'appareil. La gouttelette qui reste dans le tube à entonnoir est entraînée avec l'un des lavages qu'on opère, aussitôt que le résidu du ballon est arrivé à siccité, ou mieux à 1 ou 2cc.

Ces lavages sont faits avec 20cc. d'eau bouillie, introduite dans le ballon de la même manière que le vin. On pousse encore la distillation à 1 ou 2 cc. pour le premier lavage. Mais, pour le second et dernier, on l'arrête de manière à conserver dans le ballon un résidu de 5 à 6 cc., facilement transversable et lavable.

On laisse alors entrer l'air dans l'appareil.

Avec les vins les plus chargés en acides volatils, l'épuisement est complet.

Il suffit alors de titrer le distillatum avec une liqueur alcaline  $\frac{N}{40}$  pour avoir les acides volatils.

Nous employons, à cet effet, une liqueur de soude contenant un peu de chlorure de baryum, afin qu'une carbonatation, même faible, de la liqueur devienne visible. L'indicateur utilisé est alors la phénolphtaléine.

L'acidité du résidu de la distillation est formée par l'ensemble des acides fixes du vin, et représente exactement cette acidité fixe sans aucune perte ni surcharge ; le vin, concentré dans le petit ballon, a conservé son brillant et sa couleur ; on titre cette acidité

fixe, et l'on emploie, pour ce titrage, la même méthode qui a servi à déterminer l'acidité totale.

Nous avons adopté la marche suivante : pour l'acidité totale, 10 cc. de vin, au préalable décarboniqué, sont étendus à 50 cc. avec de l'eau distillée, puis titrés à la soude  $\frac{N}{40}$  ; sous l'action de la soude, le vin passe par une série de teintes de plus en plus sombres, pour arriver à une nuance verdâtre. Sur ce ton vert et par transparence sur fond blanc, bien éclairé, on perçoit avec une grande précision l'apparition du virage rouge de la phtaléine.

Pour l'acidité fixe, le contenu du ballon est versé dans une fiole jaugée à 100 cc. ; on rince à l'eau distillée, et les eaux de lavage servent à amener à 100 cc. le volume total. Sur 50cc. du produit, on opère le titrage comme il vient d'être dit pour l'acidité totale.

La différence observée entre l'acidité totale et l'acidité fixe représente l'acidité volatile, et l'on peut, comme nous serons amenés à le conseiller plus loin, se contenter de ce chiffre.

En effet, dans tous les cas, le titrage direct du distillatum donne exactement le même résultat que la différence entre l'acidité totale et l'acidité fixe. Nous pensons donc que, s'il est utile et même indispensable, pour l'étude de la méthode, de recueillir et de titrer le distillatum contenant tous les acides volatils, cela devient tout à fait inutile dans la pratique courante. De ce chef, les opérations sont singulièrement simplifiées.

Dans une première série d'essais, les acides volatils étaient recueillis, fixés dans une solution titrée de soude et dosés par retour. L'expérience nous apprend vite l'inutilité de cette complication et même le danger qu'elle offrait avec un appareil défectueux, permettant des rentrées d'air plus ou moins chargé d'acide carbonique.

A titre d'indication, voici quelques résultats obtenus sur des solutions aqueuses d'acide acétique, distillées dans le vide, avec les deux lavages indiqués, et condensées sans soude :

Acide mis en jeu en cc.			
de soude $\frac{N}{40}$ . . . . .	10,10	10,10	19,90
Acide retrouvé . . . . .	10,10	10,05	19,90

opérations effectuées sur des liqueurs d'une teneur d'environ 3 millièmes pour les deux premières et 5 millièmes pour la dernière.

La condensation effectuée dans la soude doit être faite, si l'on veut obtenir des résultats exacts, avec les précautions les plus minutieuses pour qu'à aucun moment il n'y ait barbotage dans la soude employée d'une quantité même faible de l'air du laboratoire.

Avec toutes ces précautions, les résultats sont identiques.

La réalité, on le voit, est serrée d'aussi près que cela peut être désirable, lorsqu'on opère sur des solutions aqueuses d'un titre connu.

Quant à ce que donne la méthode appliquée aux vins, du très grand nombre de chiffres que nous avons sous les yeux, se dégagent deux faits principaux :

1° Inaltérabilité absolue du chiffre des acides fixes dans les conditions de l'opération.

2° Dans toutes les opérations, l'équation : *acidité fixe* + *acidité volatile* = *acidité totale* se trouve vérifiée ; le bilan est exact.

Les mêmes vins, repris à plusieurs jours d'intervalles, fournissent des chiffres d'une remarquable constance, aussi bien pour l'acidité fixe que pour l'acidité volatile.

Nous avons vu précédemment que les conditions de mode et de durée du chauffage, dans la méthode par distillations successives, influaient notablement sur les chiffres trouvés pour les acides fixes. Avec la distillation dans le vide, il n'en est plus de même.

Nous pouvons sans inconvénient pousser la distillation à siccité et même laisser pendant quelques instants le résidu sec à la température du bain-marie, sans qu'on ait à constater de variation sensible. Voici des chiffres obtenus sur un même vin :

		Opération normale	Après 10 minutes à sec
Acidité volatile	} en cc. de soude $\frac{N}{10}$ {	5,80	5,80
Acidité fixe		15,25	15,20
Somme. . . . .		21,05	21,00

On n'observe donc, dans des conditions ne pouvant être qu'accidentelles, qu'une différence d'un ordre parfaitement négligeable. D'ailleurs, nous pouvons attirer l'attention sur ce fait que la différence observée s'accroît avec le temps pendant lequel on laisse le résidu sec. Après une demi-heure de siccité, nous avons pu noter des erreurs atteignant de 0,07 à 0,15 en valeur absolue par litre.



	Opération normale	Après une demi-heure à sec
Acidité fixe en cc. de soude $\frac{N}{10}$ . . . . .	11cc.75	11,2

ce qui correspond, en valeur absolue, et exprimée en acide sulfurique par litre, à une différence de 0,13.

La décarbonisation des vins s'opère aisément en faisant arriver 50 à 60cc. de vin en jet mince dans une fiole conique montée sur la canalisation du vide ; elle est complète en quelques instants, et il n'y a pas à tenir compte d'une modification de volume.

Citons maintenant quelques chiffres obtenus sur des vins de diverses origines.

Résultats exprimés en acide sulfurique par litre.

Origine	Acidité volatile	Acidité fixe	Somme	Acidité totale par titrage direct du vin
Hérault (plaine) . . . . .	1,37	+ 3,72	= 5,09	5,10
" (coteau) . . . . .	1,08	+ 3,55	= 4,63	4,65
Blaye . . . . .	0,685	+ 3,43	= 4,115	4,115
Bordeaux vieux . . . . .	1,05	+ 2,93	= 3,98	3,99

Ces chiffres se passent de commentaires.

Nous pouvons ajouter, d'ailleurs, que les mêmes vins, analysés à des époques différentes, donnent, pour les acidités volatile et fixe, des résultats d'une *constance parfaite*, lorsqu'on prend soin de les conserver indemnes de toute altération. L'écart maximum que nous avons observé est de 0,04 par litre.

Par la certitude matérielle que toute trace d'acide volatil est passée à la distillation et que les acides fixes se maintiennent inaltérés pendant l'opération, nous pouvons considérer comme exacts les chiffres fournis par cette méthode de distillation dans le vide ; le bilan de l'opération vient d'ailleurs démontrer, d'une manière absolue, qu'il n'y a eu aucune perte.

\*  
\*  
\*

Des faits précédemment exposés, il ressort clairement que les acides volatils, dosés directement, ont toujours fourni un chiffre expérimental égal à la différence calculée entre l'acidité totale et l'acidité fixe.

Dès lors, dans la pratique courante, il est inutile de doser expérimentalement ces acides volatils.

Les opérations du dosage sont alors singulièrement simplifiées, car il n'y a même pas à se préoccuper de condenser les vapeurs distillées. La trompe les entraîne elle-même dans la canalisation d'évacuation du laboratoire.

Une opération complète dure alors fort peu de temps ; en 20 minutes, on peut avoir le résultat cherché ; ce résultat peut même s'obtenir en beaucoup moins de temps, si l'on opère sur plusieurs échantillons à la fois, car, avec un dispositif très simple, plusieurs distillations peuvent être branchées simultanément sur la même trompe.

Nous avons fait construire, à cet effet, un appareil spécial dont nous donnons ici une représentation graphique (fig. 2).

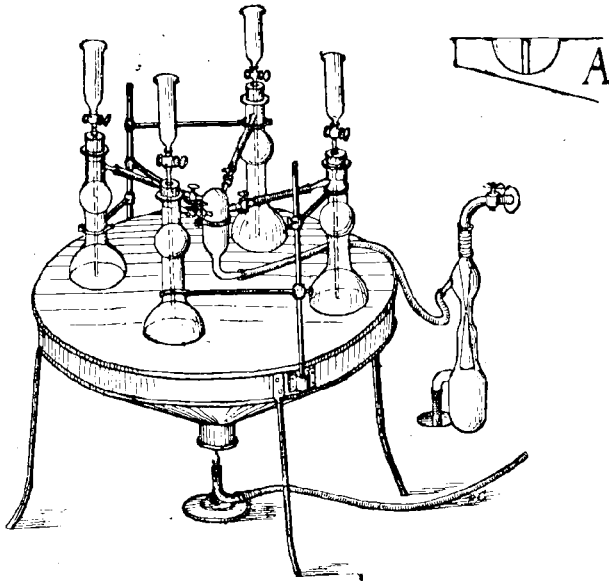


Fig. 2. — La figure A montre la manière dont sont disposées les deux lames de cuivre destinées à soutenir les ballons.

Cet appareil permet de mener 4 distillations de front, et, si les ballons sont en verre mince, l'opération complète, y compris les titrages, peut être effectuée en 40 minutes, soit 10 minutes par échantillon.

La distillation pratiquée à l'air libre donne des chiffres exacts, mais ce n'est qu'en la conduisant avec un soin minutieux qu'on les obtient tels ; on ne peut pas mener de front deux opérations. Avec cette méthode, on obtiendra certainement un dosage précis,

mais ce ne sera qu'au prix d'une attention soutenue pendant une heure un quart ou une heure vingt-cinq.

Nous pensons donc que, pour son exactitude et sa rapidité d'exécution, la méthode de la distillation dans le vide doit être adoptée pour le dosage des acides volatils dans les vins.

..

Les expériences rapportées ci-dessus ont toutes été faites sur des vins décarboniqués, l'acide carbonique n'étant pas compté habituellement avec les acides volatils des vins.

Avant de clore cette étude, nous croyons intéressant d'exposer quelques faits relatifs à l'influence de l'acide carbonique, tant de celui existant en dissolution dans les vins analysés que de celui qui souille l'air des laboratoires.

L'acide carbonique de l'air peut conduire à des résultats très notablement exagérés, suivant le dispositif adopté, comme nous allons le montrer.

Dans l'un des paragraphes précédents, nous faisons allusion à la soude comme moyen de fixation des acides volatils distillés.

Dans un appareil ainsi compris, le vin se trouvant dans le ballon de distillation, le tube d'abduction des vapeurs plongeant dans la soude, le vide fait en arrière de la soude produit un barbotement de l'air du ballon dans la solution alcaline. Ce barbotement se renouvelle à chaque lavage avec cette circonstance aggravante que, pour les lavages, l'air introduit dans le ballon en même temps que l'eau de lavage est puisé, par la disposition même de l'appareil, dans le voisinage et au-dessus d'un bec de gaz allumé.

Dans ces conditions, on obtient des chiffres majorés d'une manière inattendue.

Une solution d'acide acétique pur à 2 millièmes a fourni au dosage 2,73.

Une solution à 7 millièmes, essayée après la précédente, a fourni 7,84.

Il semble évidemment difficile d'attribuer de telles surcharges à l'acide carbonique de l'atmosphère, bien que nous ayons pu doser jusqu'à 0gr.002 de  $\text{CO}_2$  par litre dans l'air d'un laboratoire, où nul bec de gaz ne brûlait.

Toutefois, suivant les heures de la journée et les conditions d'aération, la proportion de  $\text{CO}_2$  dans l'air peut s'élever à un taux beaucoup plus fort. M. Leblanc (1) cite les chiffres de

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. V.

0,0131 et 0,0103 dans l'air vicié de salles de conférences ou d'hôpitaux.

M. Astruc, dans un laboratoire de la station œnologique de l'Hérault, à la vérité non pourvu d'une hotte de tirage, mais resté toute la journée les fenêtres ouvertes, a trouvé, après une journée de travail, l'énorme chiffre de 0,081 par litre.

Nous sommes loin des chiffres de 0,0004 à 0,0006 sur lesquels on table en général, et nous concevons très bien les surcharges trouvées, surtout si l'on tient compte de la circonstance aggravante citée tout à l'heure (air puisé dans le courant gazeux d'un bec allumé).

Si, au lieu de retenir les acides volatils par barbotage dans la soude, on se contente de les condenser à l'aide d'un réfrigérant, les surcharges n'apparaissent pas.

Enfin, si, comme nous le conseillons pour la pratique courante, on ne condense pas les acides volatils, et si l'on se borne à effectuer le titrage des acides fixes, l'acide carbonique, quel que soit son taux dans l'air, ne gêne plus du tout.

Quant à l'acide carbonique en solution dans le vin, on le retrouve naturellement tout entier, si l'on condense par barbotage dans la soude, et en partie seulement, d'ailleurs très faible, si l'on condense simplement par réfrigération.

Des vins contenant respectivement 60, 70, 160 et 50 cc. de  $\text{CO}_2$  par litre n'ont donné, avec la condensation par réfrigération, que 0gr.04, 0gr.07, 0gr.11 et 0gr.02, en plus, d'acidité volatile exprimée en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par litre.

Si l'on ne condense pas, selon notre mode opératoire courant, l'acidité fixe reste constante, mais, comme l'acidité volatile est déduite par différence entre l'acidité fixe et l'acidité totale, il est indispensable, avant de déterminer cette dernière, de décarboniquer le vin.

L'acidité totale se prend sur le vin décarboniqué avec la phénolphtaléine comme indicateur, ou encore, comme nous le pratiquons le plus souvent, par la méthode volumétrique gazeuse préconisée par M. Bernard.

Dans ce cas, en prenant l'acidité totale sur le vin non décarboniqué, l'acidité totale sur le vin décarboniqué, et l'acidité fixe sur le résidu de la distillation dans le vide, on peut déduire, des opérations effectuées, l'acidité volatile et la teneur en acide carbonique en centimètres cubes par litre.

..

A la suite de certaines fermentations secondaires, quelques

boissons alcooliques, le vin lui-même, peuvent contenir de l'acide lactique.

S'il existe de l'acide lactique dans la liqueur analysée, on ne peut pas, sans modifier quelque peu le procédé décrit ci-dessus, obtenir des résultats exacts pour le dosage de l'acidité volatile.

L'acide lactique ne passe pas à la distillation, dans les conditions où nous nous sommes placés, ou tout au moins ne passe, par entraînement, qu'en très petite quantité, et seulement, d'après nos essais, lorsque la concentration est telle dans le ballon qu'il ne reste plus que 1 à 2 cc. de liquide.

A siccité il se forme de la lactide, non acide, qui régénère de l'acide lactique par ébullition avec l'eau.

Si l'on soupçonne la présence de l'acide lactique dans la liqueur analysée, il faudra non-seulement éviter de pousser la distillation et les lavages subséquents jusqu'à siccité, mais arrêter chaque distillation de manière que le ballon contienne encore environ 5cc. de liquide.

Cette légère modification permet de conserver toute la rigueur des résultats.

---

### **Observations concernant la réaction de Bishop,**

Par M. R. MARCILLE

Chimiste principal au laboratoire de l'agriculture à Tunis.

Dans la recherche des huiles de graines mélangées à l'huile d'olive, le réactif de Bellier (solution benzinique de résorcine et acide azotique) conduit à une certitude en cas de réaction positive ; dans le cas contraire, il y a doute, car les huiles de graines qui sont vieilles ou qui ont subi certains traitements échappent au contrôle du réactif dont il s'agit.

L'insuffisance de ce procédé a conduit le Dr Hans Kreis (1) à préconiser, pour le compléter, l'usage de la réaction de Bishop (action de l'huile de sésame fraîche et de l'acide chlorhydrique), dont il a contrôlé l'efficacité sur les huiles d'arachide, de coton, d'oëillette, de noix, qui donnent des résultats négatifs avec le réactif de Bellier.

A notre tour, ayant eu à appliquer ces réactions, il nous a été donné d'observer que, contrairement à la règle admise, certaines huiles d'olive, fabriquées au laboratoire, et par suite d'une authenticité indiscutable, fournissaient, avec le réactif Bishop, la coloration verte caractéristique des huiles de graines.

(1) *Revue internationale des falsifications*, 1903, p. 17.

Ces huiles d'olive avaient un an de fabrication, et la conservation en avait été faite dans des fioles incomplètement pleines et bouchées au liège ; elles agissaient aussi notablement sur le réactif de Wiedmann (2) spécial aux huiles rances (solution acétonique de phloroglucine, avec 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré). Il semblait donc admissible que l'action du réactif de Bishop sur ces huiles tenait à leur légère rancidité, et nous nous sommes attaché à vérifier cette hypothèse

A cet effet, nous avons fait rancir, par exposition à l'air en couche mince, des huiles d'olive pures, ne donnant pas la réaction de Bishop. Au soleil, au bout de six jours (la température de l'air ayant comme maximum journalier 20 à 25°), toutes les huiles exposées donnèrent les réactions de Bishop et de Wiedmann d'une manière intense. La première de ces réactions était si notable que l'acide prenait une teinte vert-bleu foncé et l'huile une coloration gris-violacé. A l'obscurité, l'action est très atténuée ; elle exige plusieurs semaines d'exposition, et son intensité varie suivant la qualité et la provenance de l'huile.

Les mêmes essais ont été ensuite entrepris sur quelques matières grasses concrètes, n'ayant pas, avant l'expérience, d'action sur les réactifs en question.

Après une exposition au soleil de quinze jours à des températures amenant la fusion des matières vers le milieu du jour, nous avons obtenu les résultats suivants :

	R. de Bishop	R. de Wiedmann
Huile de coco	assez notable	légère
Huile de coprah	notable	notable
Huile de palme	non visible	notable
Saindoux	intense	intense
Beurre fondu, filtré	notable	intense

La réaction de Bishop n'est donc pas spéciale aux seules huiles de graine, et elle se produit d'une manière générale avec les matières grasses oxydées. Si certaines huiles d'olive et certaines graisses concrètes donnent moins souvent la réaction, c'est qu'elles sont moins altérables que les huiles de graine, mais elles peuvent la fournir, et nous avons trouvé des huiles d'olive commerciales de provenances très diverses et une huile de coco pure la présentant nettement.

Dans le même ordre d'idées, il nous faut ajouter que l'étude

(2) *Zeitschrift f. Unters. Nahrungs*, 1904, cité par *Revue internationale des falsifications*, 1905, p. 27.

des réactions précédentes nous a conduit aux remarques suivantes :

Bien que les réactifs de Bishop et de Wiedmann agissent dans les mêmes circonstances, il ne semble pas que les phénomènes observés soient produits par les mêmes composés ; outre les petites différences obtenues dans l'expérience précédente, nous avons constaté que les huiles conservées dans les conditions ordinaires donnent généralement en premier lieu et d'une façon assez intense la réaction de Wiedmann.

Les huiles très vieilles, devenues épaisses, ne fournissent plus la réaction de Bishop, alors qu'elles agissent nettement sur le réactif de Wiedmann.

Les huiles portées à 200° avant l'essai n'influencent plus le réactif de Bishop, alors que le réactif de Wiedmann réagit encore sur les huiles chauffées à 250°.

Enfin, les huiles très oxydées à la lumière permettent, par la réaction de Bishop primitive, de déceler 1 p. 100 d'huile de sésame fraîche dans les mélanges.

---

### **Caractérisation, dans les savons, des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone,**

PAR M. JEAN VAMVAKAS, de la Canée.

Les *Annales de chimie analytique* de septembre 1905 ont publié un article de M. Halphen indiquant une méthode permettant de reconnaître l'huile d'olive obtenue par les procédés usuels d'extraction mécanique industrielle d'avec celle qui est extraite chimiquement en faisant intervenir le sulfure de carbone comme dissolvant.

J'emploie, depuis deux ans, un procédé plus simple que celui de M. Halphen pour caractériser, dans les savons, les huiles extraites au sulfure de carbone.

Je prends 2 gr. de raclure de savon, que je dissous dans 100 cc. d'alcool à 95° ; je filtre et j'observe la couleur de la solution savonneuse. Cette solution est blanche ou légèrement grise, si le savon a été préparé avec de l'huile d'olive extraite par les moyens mécaniques ordinaires, tandis qu'elle paraît jaune clair ou jaune (tournant au vert par fluorescence), si le savon a été préparé avec une huile extraite au sulfure de carbone.

Dans le cas de présence d'une matière colorante verte ou jaune, soluble dans l'alcool, ajoutée au savon, l'expérience n'est nullement influencée ; on remarque seulement que la fluores-

cence est plus accusée lorsqu'une couleur verte a été ajoutée au savon.

Je traite ensuite la solution savonneuse alcoolique par 500 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  dilué à 10 p. 100, et, après un repos de quelques instants, j'observe la couleur des acides gras qui surnagent ; la couleur de ces acides gras est blonde si le savon a été fabriqué avec une huile d'olive extraite mécaniquement, tandis qu'elle est jaune sale si l'huile employée à la fabrication de savon a été extraite à l'aide du sulfure de carbone.

Ce mode opératoire est toujours exact pour les recherches concernant la fabrication des savons de l'île de Crète, qui sont fabriqués exclusivement avec l'huile d'olive extraite soit mécaniquement, soit au moyen du sulfure de carbone.

### Appareil à niveau constant,

PAR M. A. VILLIERS.

Cet appareil très simple permet de maintenir à peu près constant le niveau d'un liquide dans un vase quelconque (vase de Bohême, capsule, etc.), non muni d'un dispositif spécial tel que

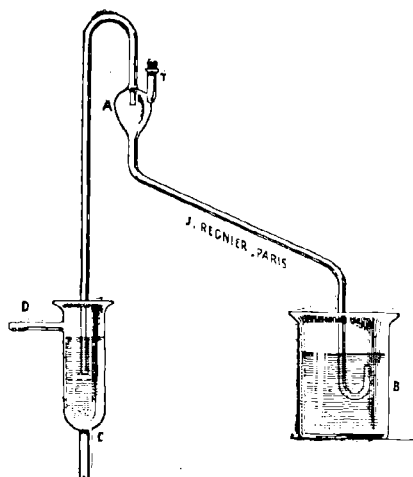


Fig. 1. — Appareil à niveau constant.

celui des bains-marie à niveau constant, et d'isoler le liquide, de manière à empêcher tout retour en sens inverse de celui dans lequel se fait l'écoulement, à mesure que l'évaporation se produit. Il permet donc de chauffer un bain avec le moins de dépense possible, et surtout d'obtenir une grande constance dans la température. On peut aussi l'employer dans des préparations ou dans des dosages qui ne pourraient être faits

avec les appareils à niveau constant tels que les tubes à déversoir latéral et le flacon de Mariotte.

Il consiste en un siphon (fig. 1) dont les deux portions, antérieure et postérieure, sont réunies par une très petite boule, à



laquelle la partie remontante est fixée par une double soudure. Si l'on emploie l'eau ordinaire, le commencement du siphon plonge dans un tube C D, traversé par un courant d'eau dont le niveau supérieur est maintenu constant par un tube à déversement D. On amorce le siphon par l'autre extrémité à l'aide d'une aspiration assez prolongée pour entraîner la plus grande partie possible de l'air de la boule A, et l'on place le vase B à une hauteur convenable. L'écoulement s'arrête en A, lorsque le niveau s'élève en B à un plan légèrement inférieur à D, et reprend dès que l'eau commence à s'évaporer, la petite quantité d'air restée en A séparant complètement le liquide contenu en B de l'eau alimentant le tube CD. Le niveau en B se maintient ainsi constant, non d'une manière absolue, car il baisse un peu si la température de l'air en A s'élève; mais, si la boule A est très petite, ces variations sont insignifiantes.

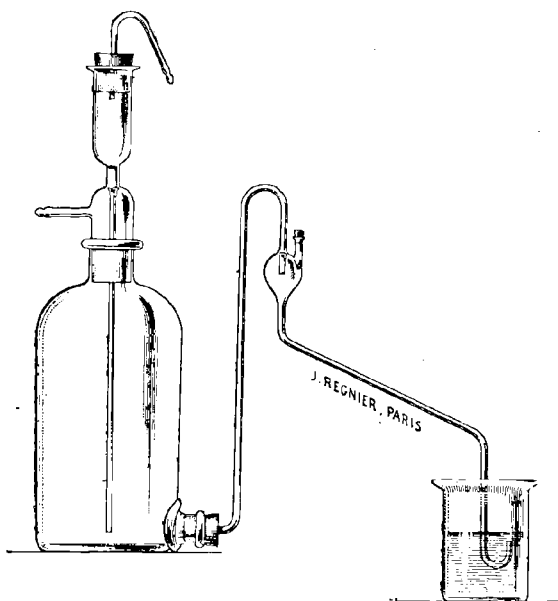


Fig. 2. — Modification du flacon de Mariotte.

Une tubulure T, qu'on doit tenir soigneusement bouchée pendant le fonctionnement de l'appareil, permet, en la débouchant à la fin, de désamorcer le siphon, et l'on peut laver, avec quelques gouttes d'eau, la partie inférieure, de manière à ne perdre aucune portion des substances dissoutes en B.

Un même tube CD peut servir à alimenter toute une série de bains à niveau constant.

Si l'on veut opérer avec l'eau distillée, on bouche D, et l'on alimente le tube CD avec un vase de Mariotte, ou plus simplement, surtout si l'on ne veut pas employer une série d'appareils, on fixe le siphon sur le flacon de Mariotte lui-même (fig. 2).

### Flacons laveurs,

PAR M. A. VILLIERS.

Les flacons laveurs, d'un usage si fréquent en chimie, présentent deux inconvénients : les bulles de gaz qui se dégagent à l'extrémité du tube abducteur sont très volumineuses, et un lavage complet du gaz n'est assuré que par l'emploi d'une série de nombreux flacons adaptés à la suite les uns des autres. En second lieu, dans les flacons laveurs qui sont munis d'un tube de sûreté, ce dernier laisse continuellement le liquide du flacon en contact avec l'air, et le liquide en reste toujours saturé. Cet air dissous se mêle indéfiniment, en proportions très faibles, il est vrai, mais non négligeables, aux gaz qu'on veut purifier. En outre, si, par suite d'une absorption en avant du flacon, le tube de sûreté a à fonctionner, il se produit une rentrée d'air qui fait perdre tout le bénéfice de la dépense de temps et du gaz à laver faite pour purger d'air les flacons. Si l'on fait usage de flacons laveurs sans tube de sûreté, on a toujours à craindre une absorption, par suite d'une diminution de pression en avant des flacons, ou d'une fausse manœuvre, si l'on a à faire le vide dans ces flacons.

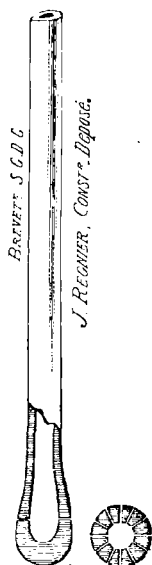


Fig. 1. — Extrémité du tube abducteur.

*Tube abducteur.* — Pour remédier aux premiers inconvénients, on a essayé, dans certains modèles, l'adjonction, à l'extrémité du tube abducteur, de boules en verre percées de trous; mais ces ouvertures sont de diamètre irrégulier et beaucoup trop grand, et ces appareils laissent en réalité passer le gaz en bulles presque aussi peu nombreuses et aussi volumineuses que les flacons laveurs ordinaires.

On peut obtenir des ouvertures d'un diamètre aussi petit qu'on veut et absolument constant, assurant une dissémination

du gaz en très petites bulles, très nombreuses et uniformes, en traversant sur divers points d'un cercle horizontal, par des fils métalliques, qu'on dissout ensuite, l'extrémité fermée et épaissie du tube abducteur (fig. 1). Les flacons laveurs sont construits avec des tubes abducteurs percés d'ouvertures de trois grandeurs différentes et portent, sur la boule percée, des numéros représentant le diamètre de ces ouvertures en centièmes de

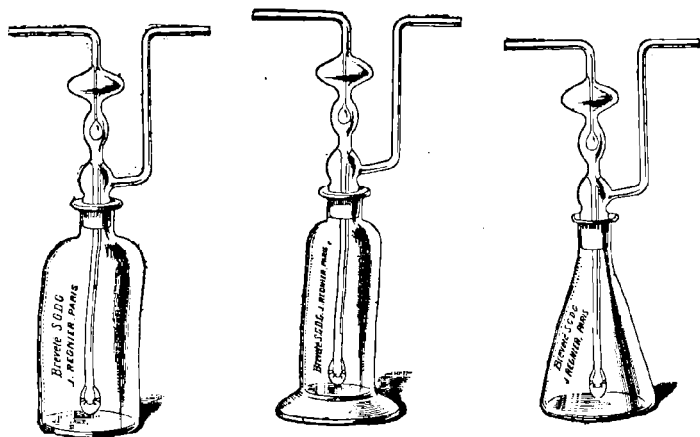


Fig. 2. — Flacons laveurs.

millimètres, diamètre qu'on peut, du reste, modifier à volonté. Le n° 35 doit être employé lorsqu'on veut adapter à un des appareils un nombre assez grand de flacons laveurs ; le n° 25 sera généralement d'un usage très avantageux. Le n° 15 ne devra servir que si le gaz initial a une forte pression ou si l'on fait le vide à l'extrémité de l'appareil.

Ces tubes, s'ils produisent une division du gaz d'autant plus grande que le diamètre des trous est plus petit, augmentent, par contre, la résistance du flacon au passage des gaz dans une proportion qui augmente très vite lorsque le diamètre diminue.

Pour un débit ordinaire, avec le tube n° 35, la résistance qui s'ajoute à la colonne d'eau traversée par le gaz est de 5 à 7 centim. d'eau ; elle est de 12 à 13 centim. avec le n° 25 ; mais la pression initiale du gaz nécessaire pour surmonter cette augmentation de résistance est bien inférieure à celle correspondant aux colonnes de liquide que devrait traverser le gaz pour passer dans un nombre de flacons laveurs ordinaires suffisant pour obtenir une purification aussi complète. La pression d'un gaz dégagé par un appareil de Kipp est suffisante pour qu'on puisse y adapter plusieurs flacons n° 35 et deux flacons n° 25.

*Soupape de sûreté.* — Quant au tube de sûreté, il est remplacé par une soupape en verre rodée, déposée dans le tube abducteur (fig. 2). Lorsque le liquide monte dans le tube par suite d'une absorption, la soupape remonte, et l'obturation se produit. On doit vérifier que la soupape est assez légère pour surnager facilement au-dessus de l'eau sans aspiration, et que le rodage est assez parfait pour que la boule disposée au-dessus de la soupape mette au moins deux ou trois heures à se remplir lorsqu'on fait le vide avec une trompe à l'extrémité du tube. On doit éviter avec soin l'introduction, dans le flacon et dans le tube, de poussières et de parcelles solides qui, s'interposant entre la soupape et la partie rodée du tube, empêcheraient la soupape de fonctionner.

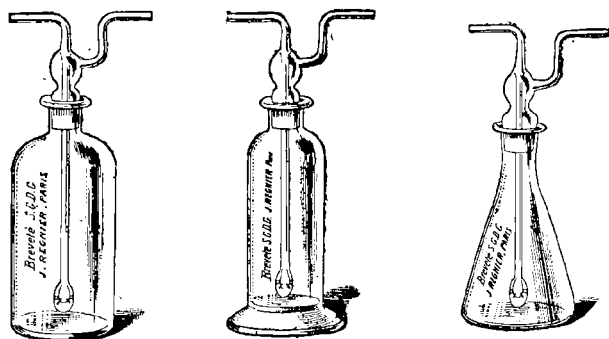


Fig. 3. — Flacons laveurs.

Ces flacons se construisent également sans soupape, mais avec tube à trous capillaires (fig. 3) pour les liquides pouvant se troubler, et avec soupapes, mais sans trous capillaires, pour le lavage des gaz n'ayant qu'une très faible pression initiale (1).

### **A propos du dosage de l'acide tartrique industriel,**

Par le D<sup>r</sup> P. CARLES, lauréat de l'Institut.

Un négociant a fait l'expérience suivante : ayant à acheter un lot important de matières tartreuses *mixtes* (c'est-à-dire formées à la fois de tartrate de chaux et de bitartrate de potasse), il a échantillonné le tout avec les précautions requises en pareil cas (2), et, avec cet échantillon, il a fait six parts semblables, por-

(1) Les appareils décrits ci-dessus sont construits par M. Regnier, 10, rue Victor-Cousin, Paris.

(2) Voir à ce sujet, *Les dérivés tartriques du vin*, par le D<sup>r</sup> P. Carles, 3<sup>e</sup> édition, p. 75, Feret et fils, éditeurs, Bordeaux.

tant les numéros de 4 à 6. Deux ont été envoyées à M. X..., chimiste tartrier italien ; deux autres à M. Y..., chimiste tartrier français, et les deux dernières à M. Z..., autre chimiste tartrier français.

Chacun des trois chimistes, ignorant la similitude des deux paquets, a indiqué le même rendement pour les deux échantillons qu'il a analysés, ce qui constitue un succès pour tous. Mais entre X... et Y..., il y avait une différence de près de 2 degrés, et, entre Y... et Z..., une différence à peu près égale, de telle sorte que, entre les chiffres de X... et Z..., il y avait un écart de près de 4 degrés. Les personnes au courant de la valeur marchande de ces matières ne pourront s'empêcher d'être émuës à la lecture de pareils résultats, surtout quand elles songeront, ainsi qu'il a été dit, qu'il s'agissait d'un gros lot de marchandises.

Quelles peuvent être les causes de ce désaccord ? Pour les pressentir, nous allons passer en revue les temps d'opération les plus aléatoires de la méthode Goldemberg et Géromon 1898 (1), qui avait été imposée aux trois experts.

*Acide chlorhydrique.* — Les différences de densité de l'acide employé ne sont guère inquiétantes ici, vu que les tartrates, réduits en poudre très fine, sont aisément solubles dans l'acide, surtout très étendu

*Jaugeage.* — L'auteur de la méthode ayant eu soin de recommander de s'assurer que la mesure de 50 cc. est bien la moitié de celle de 100 cc., volume qu'on donne à la dissolution chlorhydrique, il est probable que nul n'oublie cette vérification.

*Transformation du tartrate de chaux en tartrate neutre de potasse.* — C'est là, selon nous, un des points les plus sujets à erreur. Lorsque, en effet, selon l'usage ordinaire, on verse le carbonate de potasse dans la liqueur chlorhydrique, il y a souvent précipitation des sels de chaux, et cette précipitation est d'autant plus rapide et abondante que le tartrate de chaux occupe plus de place dans le mélange. Or, quoique, à notre instigation, M. Goldemberg ait recommandé, en 1898, de s'assurer que le liquide reste alcalin jusqu'à la fin, rien n'indique de façon précise, au bout des dix minutes d'ébullition, que la conversion du tartrate de chaux en tartrate potassique est complète. Voilà pourquoi, lorsque la matière première est riche en tartrate de chaux, si l'on met le précipité lavé au contact de l'acide acétique, on cons-

(1) Voir même traité, pp. 117 à 125.

tate qu'il y a toujours une part qui ne se dissout pas, et que c'est bien là du tartrate de chaux (1).

C'est pour remédier à cet état de choses que nous avons proposé de verser, non le carbonate de potasse dans la solution chlorhydrique, mais de faire l'inverse, lentement et à froid, puis de faire bouillir pendant 25 minutes au lieu de 10.

Cette modification présente l'avantage suivant :

1<sup>o</sup> Dès les premières affusions de liqueur acide, le carbonate de potasse se transforme en bicarbonate ;

2<sup>o</sup> Ce bicarbonate ne précipite pas les sels de chaux, si bien qu'au moment de l'introduction des dernières gouttes acides, tout est encore généralement en solution ;

3<sup>o</sup> En chauffant le liquide, sans cesser d'agiter à la main, les bicarbonates se dissocient, le gaz carbonique se dégage, et, des sels de chaux qui se séparent à l'ébullition, nulle parcelle n'échappe à l'action du carbonate alcalin ;

4<sup>o</sup> Ces parcelles sont si ténues que l'ébullition a lieu tranquillement jusqu'à la fin et sans aucun de ces soubresauts inquiétants qui se manifestent lorsqu'on procède comme plus haut ;

5<sup>o</sup> Enfin, la conversion du tartrate de chaux est complète, comme chacun peut le vérifier, ainsi qu'il a été dit.

*Transformation du bitartrate.* — La séparation du tartrate neutre de potasse, les lavages, l'évaporation à point de la liqueur et la transformation du tartrate neutre en bitartrate par l'acide acétique ne comportent aucune cause sérieuse d'erreur.

*Lavage du bitartrate.* — Les uns pratiquent par dilution dans la capsule même les dix à douze lavages à l'alcool nécessaires pour enlever l'acide acétique adhérent et ne passent qu'à la fin le précipité sur le papier conique. D'autres préfèrent opérer l'ensemble de ces lavages par lixiviation sur le filtre même. Nous avons toujours considéré le premier mode comme plus sûr ; car, lorsque la matière est gommeuse ou pectineuse, l'alcool passe sans pénétrer au centre du cône, qui conserve alors son acide acétique.

*Dissolution du bitartrate.* — L'auteur dit de le passer dans un gobelet ou vase conique et de l'y dissoudre avec l'eau chaude du rinçage de la capsule ; il nous semble plus prudent de le replacer dans la capsule originelle, où l'on n'a pas à craindre l'action de l'alcalinité du verre, à moins que ces verres n'aient longtemps bouilli avec l'eau chlorhydrique, ainsi qu'il est bon de le faire lorsqu'on les réserve à ces essais tartriques.

*Solution alcaline titrée.* — Tout le monde est d'accord pour ne la

(1) Voir *Dérivés tartriques du vin*, pp. 123-124.

composer qu'avec de la soude exempte de carbonate ; mais il ne faut pas oublier qu'à notre instigation encore, M. Goldemberg a recommandé de se servir, pour la titrer, de bitartrate pur, et non d'acide oxalique ou d'acide sulfurique exactement titrés eux-mêmes (1), comme on le faisait en général, il y a quinze ans.

*Bitartrate de potasse pur étalon.* — Nous affirmons qu'il n'est pas aussi aisé qu'on le pense d'obtenir un sel qui mérite bien ce nom et dont la pureté est ici d'importance majeure. On nous a dit y arriver en faisant digérer de la crème de tartre très riche, réduite en poudre très fine, dans l'eau chlorhydrique et en lavant ensuite à l'eau distillée. Nous avouons humblement qu'en employant 500 gr. d'eau chlorhydrique au 1/10 pour purifier, à l'aide de deux digestions, 400 gr. de crème de tartre riche en poudre très fine et tamisée, et en lavant ensuite avec deux litres d'eau, nous n'avons pu obtenir, malgré une perte de 20 p. 100, qu'un bitartrate à 99,35 p. 100. Nous croyons donc urgent de préparer ce bitartrate étalon par synthèse, ainsi qu'il suit :

Dans un litre d'eau distillée, on fait dissoudre à chaud 100 gr. d'acide tartrique ; on filtre et l'on divise en deux parties égales ; dans l'une de ces parties, on ajoute, au moment de l'ébullition, une solution faite à froid de carbonate de potasse pur dans l'eau distillée et filtrée, jusqu'à cessation d'effervescence ; on met par-dessus l'acide tartrique mis en réserve, lentement et sans cesser d'agiter avec une spatule de verre ; on laisse refroidir ; on décante et on lave le dépôt à l'eau distillée chaude. Ce produit, desséché, est pur, mais il est hygroscopique.

Pour remédier à cet inconvénient, on le fait dissoudre dans l'eau distillée bouillante, et l'on décante la solution dans d'autres capsules de porcelaine ; le lendemain, on sépare les eaux mères ; on lave à l'eau distillée ; on égoutte, et, après avoir concassé les cristaux s'ils sont trop gros, on sèche jusqu'à poids constant au bain-marie.

On a ainsi un étalon bien sûr et qui mérite confiance pour titrer la liqueur sodique.

*Burettes.* — Il y a longtemps que nous avons dit, avec d'autres, combien il faut se méfier des instruments jaugés du commerce. Les burettes sont du nombre. Aussi est-il indispensable de consacrer toujours les mêmes, à la fois : 1<sup>o</sup> au titrage de la liqueur sodique ; 2<sup>o</sup> au titrage du bitartrate séparé du Goldemberg. Lorsqu'on songe aux différences que produisent, sur la valeur d'un wagon de marchandises, quelques dixièmes de degré de cet

(1) Voir *Dérivés tartriques du vin*, p. 83.

instrument, on trouve que cette précaution mérite d'être prise en considération.

*Indicateurs.* — Goldemberg préconise le papier de tournesol sensible ; d'autres trouvent que la phénolphtaléine indique plus sûrement la limite de la saturation. Nous sommes de ces derniers, mais à la condition absolue, comme avec tous les témoins du reste, d'opérer avec le bitartrate inconnu de la même façon qu'avec le bitartrate pur étalon, c'est-à-dire autant que possible avec les mêmes poids de matière, un même volume d'eau, chauffée à la même température, et avec un nombre égal de gouttes d'indicateur.

Telles sont les observations que nous avons notées durant une longue pratique de cette méthode de dosage de l'acide tartrique dans les matières tartreuses du commerce. Sauf quelques rares exceptions, elle donne des résultats exacts ; mais les détails ci-dessus disent hautement qu'il est nécessaire, pour cela, de l'avoir longtemps mise en pratique ; car, on vient de le voir, elle comporte des causes d'erreur dans les deux sens.

---

### **A propos de la recherche de l'huile de coco dans les beurres,**

PAR M. LUCIEN ROBIN (1).

Dans la description de leur excellente méthode pour la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco, MM. Müntz et Coudon recommandent d'attendre 24 heures avant de filtrer le liquide distillé qui renferme les acides volatils solubles et la majeure partie des acides volatils insolubles, afin que la séparation de ces deux acides se fasse complètement et que la filtration destinée à les séparer puisse donner un filtratum limpide.

En employant un tour de main très simple, il est facile d'éviter la nécessité de ce repos de 24 heures et d'opérer la filtration aussitôt la distillation terminée, ce qui peut avoir un réel intérêt lorsqu'on a, par exemple, à examiner simultanément un certain nombre d'échantillons et lorsqu'il est utile d'avoir au plus tôt les résultats de ses opérations.

Cette petite modification consiste à faire tomber, dans le ballon jaugé de 200 cc. qui renferme le distillatum, gros comme un pois de kaolin pur ou mieux de talc, à fermer ensuite le ballon avec un bouchon de liège, puis à le retourner complètement sur lui-même, mais assez doucement pour que le talc reste à la surface

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.



du liquide ; on agite alors énergiquement pendant 15 à 20 secondes, en imprimant au ballon des secousses latérales très précipitées. Le flacon est alors ramené dans sa position normale, et l'on peut aussitôt jeter la liqueur sur un filtre sans plis préalablement mouillé, pour titrer les acides volatils comme l'indiquent les auteurs de la méthode.

Plusieurs essais comparatifs m'ont fourni des résultats très concordants.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Dosage des acides tellureux et tellurique.** — M. A. BERG (*Bull. de la Soc. chim. de Paris* du 20 décembre 1905, p. 1310). — Pour doser ces acides, on emploie ordinairement une méthode qui consiste à réduire par  $\text{SO}^2$  en présence d' $\text{HCl}$  ; on obtient des résultats trop faibles, surtout en présence de l'acide tellurique, qu'il faut, préalablement, réduire à chaud par  $\text{HCl}$ , opération pendant laquelle du chlorure de tellure peut être perdu par volatilisation. De plus, la réduction par  $\text{SO}^2$  est lente et souvent incomplète.

L'auteur a basé une nouvelle méthode sur la sublimation du chlorure de tellure. Il se sert d'un appareil composé d'un tube à combustion en verre dur, dont l'extrémité antérieure est recourbée à angle droit et se termine par une partie effilée à une faible distance de la courbure. Ce tube est disposé sur une grille à analyser, sa partie effilée étant dirigée vers le bas et fixée par un bouchon de caoutchouc à un petit tube en U, suivi lui-même d'un second tube en U ; on place dans chacun de ces tubes 5cc. d'eau. L'extrémité postérieure du tube communique avec un appareil producteur d' $\text{HCl}$  gazeux.

La substance à analyser est pesée dans une nacelle de porcelaine, qu'on introduit dans la partie antérieure du tube à combustion ; on fait passer  $\text{HCl}$ , de manière à chasser l'air, puis on modère le courant, et l'on chauffe rapidement le tube sans atteindre le rouge. Le chlorure de tellure se sublime en avant de la nacelle. En promenant un brûleur Bunsen, on le volatilise, et on l'amène dans la partie effilée et verticale du tube, qui doit être de diamètre suffisant pour ne pas être obstruée. Si l'opération est bien conduite, on ne doit voir à aucun moment de fumées blanches dans les tubes absorbants, et le liquide du second tube en U doit rester incolore.

Lorsqu'il ne se produit plus de chlorure, on arrête le courant de gaz ; on débouche la partie postérieure du tube ; on laisse

refroidir, et, en aspirant, on fait monter le liquide du premier tube en U dans la partie où s'est réuni le chlorure de tellure, qui se dissout rapidement. La solution jaune de chlorure de tellure ainsi obtenue est versée dans un petit creuset de porcelaine taré. Le liquide du second tube en U sert à laver l'extrémité effilée, ainsi que le premier tube en U; on verse ce liquide dans le creuset; on ajoute 5 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , et l'on évapore doucement au bain de sable. En présence de cette quantité d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , il n'y a pas de perte de chlorure de tellure par volatilisation. Lorsque le contenu du creuset est arrivé à siccité, on chauffe avec précaution tant qu'il se forme des vapeurs nitreuses, dues à la décomposition du nitrate de tellure. C'est là le point délicat du dosage; il faut décomposer la totalité du nitrate sans fondre l'acide tellureux, qu'on pèse.

Ce procédé n'est évidemment pas applicable lorsqu'il existe, en présence du tellure, d'autres corps susceptibles de donner des chlorures volatils.

---

**Analyse des minerais de fer et des scorées.** — M. MACRI (*Moniteur scientifique* de janvier 1906, p. 18). — On opère sur 2 à 5 gr. de matière; on prend trois parties quelconques, A, B et C de la solution obtenue après la séparation de la silice; dans la première (A), on précipite le fer, l'alumine et le manganèse, en ajoutant de l'ammoniaque, du chlorure d'ammonium et du brome; on fait bouillir pendant très peu de temps après la précipitation, et on laisse déposer à chaud; on lave par décantation avec de l'eau bouillante sur un filtre, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne précipite plus par l'azotate d'argent; on rassemble le précipité sur le filtre avec un mince filet d'eau chaude; on sèche; on calcine et l'on pèse.

Dans une autre portion (B), on dose le fer par volumétrie avec une solution titrée de protochlorure d'étain.

Dans la troisième partie (C), on précipite le fer et l'alumine avec l'oxyde de zinc; on filtre, et, sur la moitié de la liqueur, on dose le manganèse par la méthode de Volhard.

A — B — C donne l'alumine.

---

**Épuration biologique des eaux d'égout.** — M. le PROFESSEUR RICHE (*suite et fin*) (1). — Un appareil spécial sert à favoriser ce dépôt et à l'enlever automatiquement, sans qu'il faille vider le *prépurateur* et sans occasionner de trouble dans la marche des opérations.

Par le séjour des eaux dans le *prépurateur*, non-seulement les impuretés minérales sont éliminées, mais la matière organique

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 16.

est désagrégée et liquéfiée, sous l'influence des innombrables micro-organismes contenus dans les eaux.

Les eaux sortant du *préparateur* sont assez limpides ; on les conduit dans le premier appareil d'épuration, formé de réservoirs de formes variées, d'une profondeur variant de 1 m. 50 jusqu'à 2 m. 50. Ils sont remplis de matériaux divers : petits fragments de briques concassées, coke, mâchefer et autres substances analogues, disposées généralement en couches, d'après leur grosseur, sur une épaisseur de 1 m. 07.

L'eau est distribuée à la surface d'une façon absolument régulière par le *sprinkler* (sorte de tourniquet hydraulique). Quelques années plus tard, M. Wittaker a apporté diverses améliorations à sa construction, et le procédé est connu sous le nom de *Candy-Wittaker*.

Au sortir du premier lit à *sprinkler*, l'eau est limpide et dépouillée de la plus grande partie des combinaisons organiques qu'elle contenait ; mais elle renferme souvent encore un grand nombre de bactéries et d'autres micro-organismes. Elle se rend pour quelque temps dans des réservoirs, où se déposent les produits d'oxydation provenant du premier lit. Les dépôts sont enlevés automatiquement comme dans les *préparateurs*.

De ces réservoirs l'effluent se rend sur les lits d'oxydation à *carboferrite*.

Ceux-ci sont de mêmes dimensions que les premiers lits, mais ils présentent avec eux cette différence que, au centre des couches des différents matériaux, se trouve interposé un lit de 20 à 30 centimètres d'épaisseur de *carboferrite*, produit dont voici la composition (1) :

	ANALYSE DE NAYLOR	ANALYSE DE RETHLING	ANALYSE DE KENIG
Peroxyde de fer et oxyde magnétique .....	54.42	53.90	16.95
Protoxyde de fer .....	»	7.25	MnO = 0.85
Alumine .....	6.21	»	16.43
Chaux .....	0.98	4.43	5.68
Magnésie .....	7.21	»	6.70
Silice .....	24.92	15.16	Insoluble 24.09
Charbon .....	»	1.80	»
Eau .....	6.13	1.44	0.57

(1) On remarquera les différences considérables que présentent les trois analyses ci-dessous au point de vue des proportions d'oxyde ferreux et ferrique. Il semble probable que le *carboferrite* agit bien plus par son extrême porosité que par sa composition chimique.

Le carboferrite est une substance très poreuse, qui a la propriété, à un haut degré, de condenser l'oxygène à sa surface.

L'effluent des premiers lits est distribué régulièrement, par les sprinklers qui viennent d'être décrits, à la surface des lits à carboferrite, avec les intermittences indiquées plus haut. Ces seconds lits fonctionnent en tous points comme les premiers : l'eau descend par son propre poids à travers la couche de carboferrite.

L'aération intense et continue de la masse du lit a pour résultat la destruction, par oxydation, des matières organiques qui avaient échappé au premier passage à travers la couche filtrante ; cette oxydation est très notablement augmentée par l'action du carboferrite.

Les bactéries anaérobies sont entièrement anéanties. Il en résulte en même temps une prolifération de nouveaux micro-organismes aérobies.

L'eau d'égout, au sortir des lits à carboferrite, se réunit dans un dernier récipient, où se déposent les produits de l'oxydation. Le dépôt est évacué automatiquement par un tube perforé, sans que la marche des opérations soit en rien troublée.

L'effluent, au sortir de ce réservoir, est inodore, incolore et n'a aucune tendance à la putréfaction. Il ne renferme plus qu'un demi pour 100 du nombre des bactéries existant dans le sewage ; les matières organiques ont été détruites dans la proportion de 90 p. 100. Les bactéries pathogènes ont été détruites. Ces effluents peuvent, sans aucune crainte, être déversés directement dans les cours d'eau ; il est superflu de les conduire sur le champ d'irrigation, car ils répondent, par leur pureté, à toutes les exigences de l'hygiène.

Cette eau est assez pure pour être employée à l'alimentation des chaudières à vapeur et à d'autres usages industriels ; nous n'irons pas jusqu'à dire, comme on l'a écrit, que les ouvriers l'utilisent comme boisson sans qu'aucun accident ou trouble en résulte.

Il est des cas où un seul traitement peut suffire ; on laisse alors les premiers lits de côté, et l'on conduit directement les eaux sur les lits à carboferrite. Le traitement simple est indiqué lorsqu'on ne dispose pas d'une chute suffisante pour le passage de l'effluent d'un lit à l'autre par gravitation, ou lorsque le sewage épuré doit être déversé dans la mer ou conduit sur un champ d'irrigation, ce qui rend inutile une épuration plus complète.

En résumé, le système Candy se distingue essentiellement des deux types Dibdin et Cameron par le fonctionnement intermittent de l'appareil ; la couche déversée sur le lit n'y séjourne pas, mais descend lentement à travers les matériaux filtrants, dont les pores ne s'obstruent jamais. La descente de l'eau provoque,

surtout pendant l'arrêt du sprinkler, un vide qui oblige l'air à pénétrer dans la masse, et l'effluent purifié s'écoule en quantité égale à celle de l'arrivée, ce qui n'a pas lieu dans les systèmes Dibdin et Cameron, et surtout dans le prototype des méthodes biologiques, l'épandage. Il n'y a pas lieu de couvrir les fosses septiques comme dans le procédé Cameron. Enfin, le procédé Candy, qui est automatique, n'exige pas de surveillance. Le système Candy est le seul aussi dans lequel sont nettement distinctes les trois phases du traitement : décantation et séparation des résidus solides non putrescibles (sable, gravier, etc.) ; dissolution des matières organiques par fermentation anaérobie en fosses septiques ; oxydation sur des lits bactériens où l'épuration se complète.

Vingt-quatre villes ou districts anglais l'ont adopté, et il se répand aux Etats-Unis et en Allemagne. Le major Tulloch, ancien ingénieur en chef du *Local Government Board*, s'exprime ainsi au sujet de l'installation de la ville de Chester :

« Pour cette ville de 50.000 habitants, l'épandage sur le sol « aurait nécessité une superficie de 160 hectares. En appliquant « le système des lits de contact, il eût fallu construire des « chambres de clarification d'une capacité de 10.230 mètres « cubes et consacrer une surface de quatre hectares à l'instal- « lation des lits et filtres à bactéries. Le système Candy n'a exigé, « pour son installation complète, qu'une surface insignifiante de « 33 ares, et les bassins de réception du sewage n'ont qu'une « capacité de 4.320 mètres cubes, le séjour des eaux d'égout « dans les réservoirs de l'usine d'épuration étant beaucoup plus « court qu'avec le système Dibdin. La dépense, avec l'adoption « des lits de contact, était évaluée par M. Tulloch à 2.750.000 fr. « Elle a été réduite de 47 pour 100 par l'établissement du sys- « tème Candy. »

Les résultats signalés à Ems sont aussi des plus satisfaisants.

En France, nous en sommes encore, pour Paris, à l'épandage, avec utilisation agricole ; pour le Nord, à l'épuration par les agents chimiques ; témoin la purification de l'Espierre, petite rivière qui se jette dans l'Escaut et qui est, depuis 20 ans, une source de difficultés entre la France et la Belgique, celle-ci se plaignant avec raison de la pollution de l'Escaut par les résidus des usines françaises du Nord.

Dans une conférence au Congrès d'hygiène sociale à Arras en 1904, M. Calmette, directeur de l'Institut Pasteur de Lille, s'exprimait ainsi :

« Dans le Nord de la France, les sols de porosité moyenne sont « capables d'épurer environ 110 mètres cubes d'eau d'égout par « jour et par hectare, sur un mètre de profondeur. Or, ce chiffre, « qui correspond à 40 000 mètres cubes par hectare et par an, « est celui qui a été adopté par la Ville de Paris pour ses champs

« d'épandage. Il ne peut être que rarement dépassé. A ce taux, « une ville de 100.000 habitants, produisant, avec le tout-à- « l'égout, à raison de 100 litres d'eau par habitant et par jour, « 10.000 mètres cubes d'eaux résiduaires, soit 3.650.000 mètres « cubes par an, nécessiterait une surface d'épandage égale à « 91 hectares. »

Ce calcul, appliqué à Paris, porterait à plus de 24.000 hectares la surface nécessaire pour supprimer le déversement, dans la Seine, de la totalité des eaux d'égout. La constitution du sol aux environs de Paris est plus propice à l'épuration que le sol argileux du Nord ; en admettant que son pouvoir épurant soit le double, il faudrait 12.000 hectares pour épandre *sans utilisation agricole* les eaux résiduaires d'une population de 2.500.000 habitants à 100 litres d'eau par jour et par habitant.

Au mois d'août 1904, a paru, dans les *Annales de l'Institut Pasteur*, un remarquable travail de M. Calmette. Cet éminent hygiéniste, avec la collaboration de M. Buisine, professeur de chimie industrielle à la Faculté des sciences de Lille, de M. le Dr Marmier, de MM. Rolants, Boullanger, Bonn Constant et Massol, ingénieurs et chimistes agronomes, de M. le Noan, conducteur des ponts et chaussées, a créé un programme de recherches pour l'épuration biologique des eaux d'égout et des eaux résiduaires de l'industrie chimique qui est très active aux environs de Lille.

Un terrain de 1.500 mètres carrés à la Madeleine, sur la rive droite de la basse Deule, a été choisi pour des expériences comparatives biologiques, chimiques, chimico-bactériennes.

D'autres travaux ont été entrepris aussi à l'Institut Pasteur de Lille sur les eaux résiduaires des diverses industries du Nord, et celles qui sont commencées, depuis le mois de juillet 1904, sur les eaux des sucreries, permettent d'espérer qu'elles sont justiciables des méthodes biologiques, avec quelques modifications aux dispositifs ordinaires pour les eaux d'égout ; le programme de M. Calmette, qui a pour base le système Candy-Wittaker avec d'importantes modifications, est en fonctionnement, et les premiers résultats paraissent satisfaisants.

A Gennevilliers, des essais sur une très petite échelle ont été entrepris en 1900 ; je n'ai pas appris qu'ils aient donné lieu à un commencement de réalisation industrielle. On en est encore au prototype de l'épuration bactérienne, à l'épandage naturel et à l'utilisation agricole ; il ne faut pas craindre de dire que c'est fort regrettable.

On devrait y renoncer pour la culture maraîchère, sauf exceptions spéciales, parce qu'elle est pratiquée dans le voisinage immédiat des habitations. L'épandage accumule des matières putrescibles qui multiplient le développement de parasites intestinaux, de mouches et de moustiques dont on démontre chaque jour le rôle néfaste comme agents de transmission des maladies

infectieuses. Les légumes obtenus sont de très belle apparence, il est vrai ; on les dit sans saveur agréable ; s'ils ne sont pas cuits, on peut les considérer comme suspects.

Ces inconvénients sont très atténués lorsqu'on emploie les eaux d'égout dans la grande culture ; mais le calcul, donné plus haut, des immenses surfaces qui seraient nécessaires pour épandre toutes les eaux d'égout de Paris montre qu'il est impossible de songer à établir de pareils foyers d'infection, surtout aujourd'hui où l'exode de Paris vers les campagnes prend de si considérables proportions.

Ajoutons une autre considération : on admet que les végétaux utilisent, pour leur nutrition, de notables proportions de matières organiques, mais il paraît démontré qu'ils absorbent surtout l'azote des matières organiques transformé en nitrates.

La seule solution possible de ce grave problème paraît être une combinaison d'épuration bactérienne avec le système de l'épandage sur les terrains affectés à l'épandage aujourd'hui.

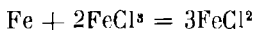
A Gennevilliers, à Achères, à Triel, etc., c'est-à-dire dans les contrées où a lieu l'épandage sur de vastes surfaces, on établirait l'épuration biologique bactérienne, qui s'effectuerait sur une superficie beaucoup moindre et avec une plus grande rapidité. Une fois les éléments putrescibles détruits et la matière infecte transformée en une eau limpide, sans odeur, chargée de principes fertilisants, on la transporterait sur les champs en culture, sans aucun danger pour la salubrité. En janvier 1901, M. A. Laignay, ingénieur en chef de l'assainissement, proposait déjà l'association de l'épuration bactérienne et de l'épandage.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage du fer métallique dans le fer réduit.** — M. CRISTENSEN (*Zeits. f. analyt. Chemie* 1905, p. 535). — L'auteur indique la méthode au chlorure ferrique comme étant la meilleure et la plus constante pour le dosage du fer dans le fer réduit. Le principe est le suivant :



Une condition essentielle de cette méthode est d'employer du chlorure ferrique exempt d'HCl, car cet acide agirait sur le fer en donnant de l'hydrogène et les résultats seraient trop faibles ; ou encore cet acide peut agir sur l'oxyde de fer, de sorte qu'on pourrait avoir des résultats trop forts.

L'opération doit être faite à froid, parce qu'à chaud le per-

chlorure de fer subit une dissociation et donne HCl libre. Pour avoir un perchlorure de fer exempt d'acide, on doit employer le sel anhydre, qui doit se dissoudre dans l'eau sans donner du sel basique, et la dissolution doit se faire en refroidissant. S'il reste un peu d'insoluble (oxyde de fer), on le dose une fois pour toutes et l'on en tient compte dans le calcul.

On prépare la solution ferrique en dissolvant le perchlorure à 1 p. 10. L'opération est conduite de la manière suivante :

On pèse environ 0gr.5 de fer réduit, qu'on introduit dans un ballon de 100cc. rempli d'abord de CO<sup>2</sup> ; on introduit ensuite environ 50cc. de la solution de perchlorure de fer, et l'on agite le ballon pendant 15 à 20 minutes, le ballon étant fermé par un bouchon ; on remplit ensuite le ballon jusqu'au trait avec de l'eau bouillie ; on le bouche ; on agite et on l'abandonne jusqu'au lendemain.

Dans une fiole, on prend environ 50 cc. de SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> à 10 p. 100 ; on fait bouillir et on laisse ensuite refroidir dans un courant de CO<sup>2</sup> ; on ajoute ensuite 10 ou 20 cc. de la solution ci-dessus, et l'on titre au moyen du permanganate de potasse N/10.

L. G.

---

**Sur la présence du fluor dans les concrétions des geysers.** — MM. J. CASARES et J. BUSQUET (*Revista de farmacia*, 1905, n° 7). — Les auteurs ont rencontré le fluor dans les concrétions des geysers d'Amérique. Le fluor est déterminé par sa précipitation à l'état de fluorure calcique.

On calcine ce dernier, et le résidu, traité par un léger excès d'acide acétique dilué, est évaporé à siccité au bain-marie ; on lave le résidu à l'eau, afin de dissoudre l'acétate calcique, et, le contenu du filtre étant calciné de nouveau, la réaction du fluor peut s'observer sur le résidu final.

G. P.

---

**Titrage des sels ferreux au moyen du permanganate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique.** — MM. G. P. BAXTER et H. L. FREVERT (*Amer. chem. Journ.*, 1905, p. 1091). — Des essais des auteurs, il résulte que le dosage exact du fer au minimum, au moyen du permanganate de potasse en présence d'HCl, en opérant même à haute température, ne peut se faire sans addition de sels de manganèse.

Les résultats obtenus à 80° à 90° sont de 0,3 p. 100 trop élevés, chiffre qu'on peut assez exactement adopter comme coefficient de correction, en admettant toutefois que la concentration de HCl n'est pas trop élevée. Il s'est présenté un cas où, tout en se maintenant aux environs de la température de 95°, 0gr.5 de chlorure de manganèse n'a pas suffi pour éliminer l'erreur ; en en employant 1 gr., on obtient, à toutes les températures, de bons



résultats. En employant du sulfate de manganèse, il suffit, par contre, d'en ajouter 0gr.5. Les auteurs confirment l'hypothèse autrefois généralement admise, que, lors du titrage de l'acide oxalique et des sels ferreux par le permanganate de potasse en solution chlorhydrique, l'erreur est causée par la formation d'acide hypochloreux et son évaporation.

**Détermination électrolytique du cadmium par l'emploi d'une anode rotative.** — M<sup>lle</sup> ALICE L. DAVISON (*Journ. of amer. chem. Society*, 1905, p. 1275). — D'excellents résultats ont été obtenus par l'électrolyse de solutions variées de cadmium en employant une anode rotative. Le cadmium était pesé dans chaque cas à l'état de sulfate; la dilution était de 90 à 125 cc.; la surface de la cathode était d'environ 100 centimètres carrés et la distance entre les électrodes était d'environ 1 centimètre. Avant l'électrolyse, le liquide était toujours chauffé jusqu'à apparition de bulles gazeuses au fond de la capsule. Les meilleures conditions sont données dans le tableau suivant :

Cadmium employé	ELECTROLYTE	Ampères N.D. 100	Volts	Nombre de tours par minute	Temps en minutes	Erreur en gr.
0.5760	0.5cc. SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> (1:40)	4	14	630	8	+0.0002
0.2867	0.5cc. SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> + 2cc. NH <sup>4</sup> OH après cinq minutes	3	13	630	6	+0.0003
0.2887	5 + 6cc. Ni <sup>2</sup> OH + 10cc. SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> (1:40)	5	6	580	5	+0.0002
0.2898	1.2gr. Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 5cc. HCO <sup>2</sup> H (Densité 1.06)	5	8 à 9	580	4	nulle
0.2898	5cc. NH <sup>4</sup> OH + 10cc. HCO <sup>2</sup> H	5	6	580	3	+0.0006
0.3984	3gr. Na <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> + 0.25cc. HC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	5	9	580	4	+0.0003
0.3575	3gr. NH <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> + 3cc. HC <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	5	7	580	4	-0.0002
0.4568	1gr. NaOH + 3gr. KCN	5	5 1/2	580	20	-0.0007
0.4568	10cc. NH <sup>4</sup> OH + 5cc. acide lactique	5	7 1/2	580	10	-0.0024
0.4045	1gr. Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 5cc. acide lactique	5	9 1/2 à 11	700	10	-0.0003
0.4040	15cc. NH <sup>4</sup> OH + 5cc. acide succinique (à 5 p. 100)	5	11 à 12	700	10	+0.0003
0.4040	1gr. acide succinique neutralisé par NaOH	5	9 à 11	700	5	+0.0004
SÉPARATIONS :						
0.2660	0.25gr. Mg + 0.2gr. Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> + 12cc. HCO <sup>2</sup> H (Poids spécifique 1.06)	5	6	580	10	-0.0002
0.2650	0.25gr. Fe (à l'état de FeSO <sup>4</sup> ) + 14gr. KCN + 2gr. NaOH	5 à 5 1/2	5	700	25	+0.0002

Le nickel et le cobalt n'ont pu être séparés du cadmium d'après cette méthode.

H. C.

**Réactif des nitrites, nitrates et chlorates.** — M. ALVAREZ (*Chem. News*, 1905, p. 155). — L'auteur emploie une solution dans  $\text{SO}^+\text{H}^2$  d'un mélange de diphénylamine et de résorcinol ou de  $\beta$ -naphтол; les colorations obtenues dans ce cas sont plus persistantes et plus aisées à distinguer que celles données avec la diphénylamine seule.

Le réactif est préparé en dissolvant, dans 10 cc. de  $\text{SO}^+\text{H}^2$ , 0 gr. 1 de diphénylamine, et 0 gr. 1 de résorcinol resublimé. Cinq ou six gouttes de cette solution sont versées sur 1 milligr. du sel à essayer. •

Avec les *nitrates*, on obtient une coloration permanente vert-jaunâtre, qui devient bleue sur les bords. Par addition d'alcool, on obtient une solution colorée en orange.

Avec les *nitrites*, on obtient une forte coloration bleu-violet; si l'on agite le liquide, les bords deviennent rouges, et, par addition d'alcool, on obtient une coloration rouge.

Avec les *chlorates*, les résultats ne sont pas aussi satisfaisants, mais, en substituant le  $\beta$ -naphтол au résorcinol, on obtient une coloration d'un vert très foncé, qui se transforme, au bout de quelque temps, en gris foncé, qui devient presque noire. En ajoutant de l'alcool, la solution précédente devient grisâtre ou noirâtre.

H. C.

---

**Détermination de l'acétanilide.** — M. W. A. PUCKNER (*Amer. Journ. of Pharmacy*, 1905, p. 488). — Les expériences de l'auteur montrent que l'acétanilide est entièrement volatile à des températures relativement basses. Elle peut néanmoins être déterminée en abandonnant ses solutions chloroformiques ou étherées à l'évaporation spontanée à la température ordinaire et desséchant le résidu sur  $\text{SO}^+\text{H}^2$ . Si le dissolvant est distillé et si le résidu est séché à 50° ou 60°, on constate une légère perte d'acétanilide, mais le poids devient constant après douze ou vingt-quatre heures. A 95°, l'acétanilide est volatile d'une manière appréciable, même dans un récipient à étroite ouverture.

H. C.

---

**Dosage du citral dans l'essence de citron.** — M. BERTÉ (*Bulletin semestriel de Schimmel et Cie*, 1905, octobre-novembre). — L'auteur détermine d'abord la déviation polarimétrique de l'essence privée des aldéhydes au moyen d'une solution de bisulfite de potasse. Il procède ainsi pour cette dernière opération; on introduit, dans un vase d'Erlenmeyer d'une contenance d'environ 250cc., 10cc. d'essence et 50 cc. d'une solution saturée de bisulfite de potassium; le vase est fermé par un bouchon dans lequel passe un tube de verre long de 40 à 50 centim.; le mélange est agité jusqu'à formation d'une émulsion et placé sur un bain-

marie bouillant pendant 10 minutes, tout en l'agitant fréquemment et en évitant une élévation de température trop considérable; on laisse refroidir; on chauffe encore une fois pendant 5 minutes, en agitant fortement, et on laisse de nouveau refroidir; le mélange est ensuite placé dans un entonnoir à robinet de 100cc.; après un repos assez long, la couche supérieure, constituée par l'essence, est séparée de la couche inférieure, qui renferme les aldéhydes combinées. Le terpène décanté est lavé à deux reprises avec un peu d'eau distillée, puis filtré après addition d'une petite quantité de sulfate de soude anhydre. On l'examine au polarimètre aussitôt qu'il est devenu parfaitement limpide.

Du résultat des deux déterminations optiques faites à la même température, on calcule la quantité d'aldéhydes renfermés dans l'essence au moyen de la formule :

$$C = \frac{100 (A - a)}{A}$$

dans laquelle  $a$  représente la déviation de l'essence primitive,  $A$  celle de l'essence privée d'aldéhydes,  $C$  la quantité d'aldéhydes p. 100. M. Berté a trouvé, à la suite de déterminations faites selon cette nouvelle méthode, une teneur en aldéhyde de 6,85 à 7,4 p. 100 pour des essences de citron pures.

Il cherche à démontrer l'utilité de la méthode par des essais sur des mélanges de citral et de limonène. Au moyen de sa nouvelle méthode, M. Berté a trouvé, avec une exactitude étonnante, la teneur en citral de mélanges qui en contenaient de 1 à 10 p. 100; les différences oscillaient entre 0,03 et 0,16.

---

**Essence de banane, combinaison soluble de saccharine.** — M. le Dr GIGLI (*Revue internationale des falsifications* de mai-juin 1905). — Sous le nom d'*essence de banane*, on vend une préparation sirupeuse dont la densité est 1,1879 à 20°, qui possède une réaction acide, une saveur amère d'abord, sucrée ensuite. Ce composé contient 54 p. 100 de saccharine combinée avec une base analogue à la pyridine. Il brûle en ne laissant que très peu de cendre. Il précipite avec le réactif de Nessler et avec la plupart des réactifs des alcaloïdes; lorsqu'il est mélangé avec un alcali, il dégage une odeur de pyridine, et les vapeurs bleuisent le papier rouge de tournesol. Les acides minéraux précipitent la saccharine, qu'on peut séparer en la dissolvant dans l'éther.

L'auteur a essayé de préparer un produit semblable à celui vendu sous le nom d'*essence de banane* en dissolvant la saccharine dans la pyridine; il n'a pas réussi à obtenir un produit identique; le produit qu'il a obtenu n'était pas amer.

**Formicine, nouvel antiseptique.** — M. FUCHS (*Pharmaceutische Zeit.*, 1905, p. 803). — On désigne sous le nom de *formicine* le produit de condensation obtenu en faisant agir directement l'aldéhyde formique ou ses polymères sur l'acétamide. Ce qui prouve que le composé obtenu est bien une combinaison, c'est que la formicine ne réduit pas, comme la formaldéhyde, le réactif de Tollens (solution de nitrate d'argent additionnée de potasse, puis d'ammoniaque pour dissoudre le précipité). C'est un corps très hygroscopique, mais qui peut cristalliser; elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et le chloroforme; elle se dissout aussi dans la glycérine.

La formicine commence à se dissocier en ses éléments à 20°; cette dissociation est complète à 100°.

Elle possède un pouvoir bactéricide et désinfectant considérable et elle est peu toxique. Elle peut être utilisée en solution à 2 p. 100 pour désinfecter et désodoriser les cavités naturelles et pour faire des pansements humides sur une partie quelconque du corps.

---

**Diphénylcarbazine, réactif du sublimé.** — M. MOULIN (*Zeis. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 454). — Le nitrate mercurique et les sels organiques de mercure donnent une coloration bleue avec le diphénylcarbazine. Le même réactif ne peut servir à déceler le chlorure mercurique que si l'on fait intervenir l'acétate de soude dans la réaction.

Le réactif au diphénylcarbazine s'obtient en dissolvant 2 gr. de ce corps dans 10 cc. d'acide acétique et complétant le volume de 20 cc. avec l'alcool.

Pour rechercher le sublimé, on ajoute une goutte de réactif à la solution dans laquelle on veut caractériser le sublimé; on ajoute ensuite un peu de solution d'acétate de soude à 10 p. 100.

On peut remplacer l'acétate de soude par le carbonate de soude, mais il peut arriver que, si l'on en ajoute un excès, on obtienne une coloration noire qui empêche la réaction.

---

**Alcool méthylique.** — M. BEYWARD SCUDDER (*Pharmaceutical Journal*, 1905, II, p. 414-440). — Dans un long mémoire, l'auteur passe en revue les divers réactifs indiqués pour la recherche de l'alcool méthylique et conclut de la façon suivante :

Pour la recherche d'une petite quantité, employer la réaction de Mulliken et Scudder (résorcine et  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ). Cette réaction est rapide et permet de retrouver 8 à 10 p. 100 d'alcool méthylique. La modification indiquée par la Pharmacopée des Etats-Unis permet de déceler 2 p. 200. En cas de résultat négatif, il convient d'essayer la réaction de Trillat (bioxyde de plomb), mais après

avoir concentré le liquide par distillation fractionnée. Aucun des autres réactifs étudiés ne présente une sensibilité suffisante.

A. D.

**Détermination de la gliadine dans les farines par le polarimètre.** — M. H. SNYDER (*American chem. Society*, 1904, p. 263 et *Moniteur scientifique*). — Les protéïdes de la farine sont, suivant Ritthausen, 1<sup>o</sup> la gliadine, soluble dans l'alcool chaud et précipitée de ce liquide par refroidissement; 2<sup>o</sup> la mucé-dine, analogue à la gliadine, mais moins soluble dans l'alcool; 3<sup>o</sup> le gluten-caséine, insoluble dans l'alcool, mais soluble dans les alcalis étendus; 4<sup>o</sup> le gluten-fibrine.

Suivant Osbornes et Vorhees, il y a cinq protéïdes de la farine: 1<sup>o</sup> une albumine (leucosine) soluble dans l'eau; 2<sup>o</sup> une protéose; 3<sup>o</sup> une globuline (édestine) soluble dans les solutions salines; 4<sup>o</sup> et 5<sup>o</sup> deux protéïdes insolubles, la gliadine, soluble dans l'alcool étendu, et la gluténine, soluble dans les alcalis dilués.

85 à 90 p. 100 des protéïdes de la farine sont à l'état de gliadine et de gluténine, et, dans la plupart des farines, la gliadine domine et atteint la proportion de 55 à 70 p. 100 du total. On peut, d'ailleurs, évaluer le total des protéïdes de la farine en multipliant l'azote total par le facteur 5,70.

L'azote non protéïque est, dans les farines, en si petite quantité qu'on peut le négliger.

La gliadine peut être déterminée en extrayant un poids connu de farine par l'alcool étendu.

La méthode suivante, basée sur le travail d'Osborne et Vorhees, donne des résultats suivants: 5 gr de farine sont pesés dans une fiole et reçoivent 250 cc. d'alcool à 70°; on agite de temps en temps pendant 3 heures, à intervalles d'une demi-heure; après 12 à 16 heures de digestion, on filtre; à 100 cc. du filtratum placés dans un ballon, on ajoute 3 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$ ; on évapore l'alcool au bain-marie, puis on ajoute le reste de l'acide, et l'on opère comme d'habitude d'après Kjeldahl.

Ce procédé donne des nombres exacts, mais il est trop long et trop compliqué pour s'appliquer aux dosages industriels; les protéïdes agissant sur la lumière polarisée, l'emploi d'un polarimètre peut fournir une méthode de dosage exacte et rapide.

Kjeldahl a indiqué que la gliadine possède un pouvoir rotatoire à gauche,  $\alpha^D = -92^\circ$ , et ce chiffre a été confirmé par Osborne, qui trouve de  $-91.9$  à  $-92.55$ .

Comme les polarimètres portent, en général, une graduation saccharimétrique, il a paru commode de prendre un poids de farine permettant de lire directement, sur cette graduation, le taux de gliadine. Des essais préliminaires ont montré qu'un poids de 15 gr. 97 de farine, avec 100 cc. d'alcool à 70°, donne des déviations de  $-4$  à  $-7$  à l'échelle saccharimétrique, suivant la

dose de gliadine ; en multipliant par 0,2 les chiffres de l'échelle polarimétrique, on obtient à peu près le même nombre que par le dosage de l'azote à l'aide de la méthode indiquée précédemment.

Dans la farine, la gliadine est la principale substance optiquement active. En effet, la dose de saccharose et de sucre inverti ne dépasse pas 0,3 p. 100, d'après Kreng et Wiley ; la préparation de protéides autres que la gliadine et solubles dans l'alcool est faible et n'affecte pas sensiblement la déviation polarimétrique.

Dans un grand nombre d'essais, on a précipité la gliadine, et la déviation ré pondant aux autres substances ne dépassait pas 0,2 p. 100 de l'échelle saccharimétrique, soit 0,04 en gliadine. Dans les dosages demandant une grande exactitude, on peut précipiter la gliadine par la méthode mercurique et faire une correction pour les matières optiquement actives autres que la gliadine, mais, pratiquement, cela n'est pas nécessaire.

On a dressé, dans le tableau suivant, les résultats obtenus sur plusieurs échantillons, d'une part, avec le polarimètre, d'autre part, par le dosage de l'azote dans la solution alcoolique de farine.

	Azote de la gliadine d'après Kjeldahl	Azote de la gliadine par le polarimètre
1. Farine fraîche . . . . .	1.12	1.10
2. — de 4 mois . . . . .	1.05	1.08
3. — de 8 — . . . . .	1.13	1.10
4. — de 12 — . . . . .	1.08	1.06
5. Farine fraîche, 2 <sup>e</sup> type . . . . .	1.02	1.04
6. — de 4 mois . . . . .	1.01	1.08
7. — de 8 — . . . . .	1.03	1.00
8. Farine fraîche. Autre échantillon . . . . .	1.07	1.10
9. — de 4 mois . . . . .	1.03	1.10
10. — de 8 mois . . . . .	1.02	1.08
11. Farine marque spéciale . . . . .	1.22	1.20
12. — — — . . . . .	1.28	1.31
13. — — — . . . . .	1.16	1.16
14. — — — . . . . .	1.27	1.29
Moyenne générale . . . . .	1.10	1.12

En réduisant la déviation de — 5,6 aux degrés de déviation angulaire et substituant les valeurs dans la formule

$$\alpha^D = - \frac{\alpha}{p\ell}$$

formule dans laquelle  $\alpha$  représente la lecture faite ;  $p$  le poids de gliadine dans 1 cc. ;  $\ell$  la longueur du tube en décimètres, on trouve, pour  $\alpha^D$ , environ 90°, c'est-à-dire à peu près le pouvoir rotatoire de la gliadine.

Le procédé employé sera donc le suivant : à 15 gr. 97 de farine, on ajoute 100 cc. d'alcool à 70°, et l'on agite doucement à intervalle de 30 minutes pendant 2 à 3 heures ; on laisse en contact pendant 12 à 16 heures à environ 20° ; on filtre, et l'on polarise au tube de 22 centimètres, en multipliant la lecture faite sur l'échelle saccharimétrique par 0,2 ; on a ainsi approximativement l'azote de la gliadine en pour cent de la farine (1).

On peut abrégier la durée de la digestion en employant un appareil à secousses et en clarifiant le liquide par la centrifugation ; il ne faut pas exagérer l'agitation, car les liquides resteraient troubles et ne pourraient plus être polarisés (certaines farines donnent toujours des liquides louches).

L'interprétation des résultats et, en particulier, le taux de gliadine répondant à la meilleure qualité de boulangerie, est un point particulier de l'essai des farines pour les usages commerciaux. Jusqu'ici un petit nombre d'essais ont été faits, et l'on ne peut indiquer qu'un résultat provisoire. On admet, en général, qu'une bonne farine doit contenir 12 p. 100 de protéides (Az  $\times$  6,25) ou de 11 p. 100 de protéine (Az  $\times$  5,7), dont 55 à 65 p. 100 doivent être à l'état de gliadine.

**Safran falsifié.** — M. R. KRZIZAN (*Pharmaceutical Journal*, 1905, II, p. 553). — De l'examen de 126 échantillons commerciaux, il résulte que 56,35 p. 100 étaient purs ; 34,13 p. 100 étaient additionnés de sulfate de baryte ; 4,59 p. 100 de sulfate de baryte, de borax et de nitre, et 3,97 p. 100 de borax et de nitre.

L'addition du nitre paraît nécessaire dans les échantillons additionnés de borax, pour permettre au safran de brûler lors-

(1) En adoptant le pouvoir rotatoire  $-92$ , la déviation polarimétrique correspondante doit être  $(-\alpha)$ .

$$(-\alpha) = \frac{(-92) \times 2 \times 0.1597 \times S}{100}$$

Et la déviation saccharimétrique serait :

$$\delta = \alpha \times \frac{100}{21.66} = \frac{92 \times 2 \times 0.1597 \times S}{21.66}$$

$$\text{D'où } S = \delta \frac{21.66}{92 \times 2 \times 0.1597} = \frac{\delta}{100} \frac{66.5 \times 2 \times 16.3}{92 \times 2 \times 0.1597}$$

$$S = \delta \frac{55.5}{92} \times \frac{16.3}{15.97} = \delta \times 0.74$$

Le chiffre d'azote  $a$  sera :

$$a = \frac{\delta \times 0.74}{5.7} = \delta \times 0.13.$$

L'auteur propose le coefficient 0.2. C'est comme s'il adoptait le pouvoir rotatoire  $(-60)$ , ce doit être une erreur de calcul, car il admet pratiquement  $-90$ .

(Note du *Bulletin des chimistes de sucrerie*).

qu'on le porte dans une flamme, réaction à laquelle ont généralement recours les commerçants.

A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Etude générale des sels.** Leçons professées à la Faculté des sciences de Paris par A. DITTE, membre de l'Institut, professeur de chimie à l'Université. — Tome I : *Sels binaires*, 1 vol. de 304 pages, prix 10 fr. ; tome II : *Sels ternaires oxygénés*, 1 vol. de 384 pages, prix 12 fr. 50 (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). — L'ouvrage de M. A. Ditte est consacré, non pas à une monographie de tous les sels métalliques, mais simplement à l'examen des propriétés générales des substances salines analogues entre elles par leur nature même, formées qu'elles sont par un même acide uni aux différents oxydes. Sans rechercher les propriétés communes des sels qui dérivent d'un même métal, l'auteur s'est attaché à définir les propriétés des groupes de divers genres et à les comparer entre elles. De cette façon, et tout en évitant des efforts très inutiles de mémoire, on peut arriver à posséder, sur les matières salines, des connaissances plus étendues que celles qui ressortent des monographies de chaque métal en particulier. Comme il l'a toujours fait dans son enseignement, M. Ditte s'est constamment appuyé sur les principes de la thermochimie.

Dans cet ouvrage, on considère *les sels* en général, tant *binaires* que *ternaires*, en tenant compte des connaissances acquises sur eux pendant le cours de ces vingt dernières années. Les jeunes gens y trouveront résumés et réunis les résultats principaux qui sont exposés dans un grand nombre de mémoires originaux, répartis dans bien des publications diverses. Pour consulter ces mémoires, de longues recherches et beaucoup de travail leur eussent été nécessaires; l'auteur a essayé de les leur diminuer et de leur faciliter les études de chimie.

---

**Formulaire général des réactions et réactifs chimiques et microscopiques**, par RAOUL ROCHE (M. Bernard Tignol, éditeur, 53 bis, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 7 fr. 50 broché; 10 francs relié. — Pour faire connaître cet ouvrage, nous ne saurions mieux faire que de reproduire l'avant-propos que l'auteur a placé en tête du volume :

« En publiant le présent ouvrage sur le modèle des ouvrages analogues publiés antérieurement, nous nous sommes proposé d'atteindre un but essentiellement *utile et pratique* : *faciliter aux chimistes et aux bactériologistes les travaux du laboratoire, en leur évitant des recherches bibliographiques fastidieuses et compliquées.*

« Le besoin d'un recueil des réactions s'est fait sentir, il y a plus de vingt ans déjà, en raison des progrès incessants de la chimie analytique et de la dissémination, dans la littérature chimique, des procédés publiés par les auteurs sous leurs noms propres. De là l'apparition des petites brochures de Altschul, de Schneider, de Wilder, qui ont



rendu des services, mais qui, fort incomplètes, sont devenues rapidement caduques. Le développement de l'analyse et de la bactériologie n'a cessé de devenir plus grand d'année en année, et il a amené avec lui l'apparition d'ouvrages plus complets, tels que ceux de MM. Ferdinand Jean et Mercier en France, Alfred I. Cohn aux Etats-Unis et Merck en Allemagne.

« Le succès qu'ont rencontré ces ouvrages dans leurs pays respectifs nous a engagé à publier à notre tour un *Formulaire* complétant le *Répertoire* de MM. Jean et Mercier et susceptible de rendre en France les mêmes services que ceux là rendent dans les pays de langue germanique et anglaise. Outre un très grand nombre de réactions déjà citées dans les ouvrages ci-dessus, nous y avons introduit toutes celles que nous avons pu recueillir dans les travaux scientifiques français publiés depuis environ dix ans.

« Il est à peine besoin d'insister sur l'utilité quotidienne d'un ouvrage de cette nature. Chacun s'est rendu compte qu'il est matériellement impossible au praticien, chimiste, pharmacien, bactériologiste, d'encombrer sa mémoire des détails opératoires précis de chacune des réactions si nombreuses aujourd'hui, ou des formules de préparation des liqueurs d'usage courant. Un nom d'auteur cité dans un travail scientifique n'éveille bien souvent aucune idée précise de ce qu'est le réactif ou la réaction, et il faut se résigner à passer outre ou à perdre un temps précieux en recherches. Notre but a été de répondre, d'une manière très pratique, à ce besoin bien constaté, en élaguant tout ce qui n'est pas nécessaire et ce à quoi les connaissances générales du lecteur peuvent suppléer aisément.

« A la fin du volume, nous avons classé succinctement les réactions selon un ordre différent, c'est-à-dire par corps recherché ou nature de réactif, de sorte qu'en très peu de temps il est facile d'explorer par cette table le contenu entier de l'ouvrage, pour extraire tel ou tel renseignement utile.

« Nous avons cru pouvoir alléger le texte en écartant délibérément certaines réactions manifestement inusitées ou douteuses. Nous nous sommes, en général, abstenu de la critique technique des réactions citées, sauf dans quelques cas, pour celles que nous avons spécialement eu l'occasion d'expérimenter et de contrôler et au sujet desquelles nous avons cru pouvoir formuler les réflexions que la pratique a pu nous suggérer. »

---

**Etude comparative des méthodes d'analyse des engrais dans les divers pays**, par L. SIGARD. — 1 brochure de 81 pages (Coulet, éditeur, 5, Grand'Rue, à Montpellier). — L'auteur s'est proposé : 1<sup>o</sup> de mettre en lumière les ressemblances ou les divergences que présentent les méthodes de dosage employées dans les divers pays ; 2<sup>o</sup> d'insister d'une façon particulière sur les méthodes usitées dans beaucoup de pays étrangers et qui présentent de réels avantages sur celles qu'on a coutume d'employer en France.

L'auteur s'abstient de commentaires, mais il présente très clairement les divers procédés analytiques, et, dans des tableaux récapitulatifs, il met en parallèle les modes opératoires des divers pays.

Il ressort clairement de ces comparaisons qu'il y aurait un grand intérêt à adopter des méthodes internationales dont tous les détails

essentiels seraient précisés. C'est là un des buts poursuivis par l'auteur, et son travail ne peut que favoriser cette unification si désirable.

---

**Législation nouvelle sur les fraudes et falsifications**, par X. de BOUSSAT, avocat à la Cour d'appel de Paris. 1 vol. de 179 pages (Marchal et Billard, éditeurs, 27, place Dauphine, Paris). Prix 3 fr. — La loi du 1<sup>er</sup> août 1905 a modifié d'une manière complète la législation sur les fraudes; il échoit donc intéressant de présenter d'une manière précise et complète cette législation nouvelle. C'est ce qu'a fait fort heureusement M. de Boussat, qui s'est fait une spécialité de l'étude des fraudes en matière de produits alimentaires. Son livre rendra de réels services à tous les chimistes appelés à pratiquer des expertises; nous leur en recommandons la lecture.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

### ERRATA

Dans l'article de M. Hubert, intitulé : *Dosage de l'acide tartrique libre et combiné dans les vins*, qui a paru dans le numéro de janvier, lire à la page 2, 10<sup>e</sup> ligne : « *une trompe à vide* », au lieu de : « *une lampe à vide* ».

Page 4, 33<sup>e</sup> ligne, lire : « *qui peuvent indiquer la présence* », au lieu de : « *qui peuvent modifier la présence* ».

---

### 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michélet, 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>.

**A VENDRE** balance de haute précision, capsule de platine, grille à analyses, fourneau de Perrot, saccharimètre, alambic Salleron grand modèle. — S'adresser à M. G. BLANCHARD, 26, avenue du Midi, Le Parc-Saint-Maur (Seine).

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

---

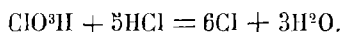
### **Préparation facile de l'acide chlorique pur ; son emploi en analyse ; application au dosage de l'étain dans les bronzes et les laitons (1),**

Par M. V. BERNARD.

L'acide chlorique pur, qu'on se procure difficilement dans le commerce peut se préparer facilement et rapidement par le moyen suivant : on dissout, dans 1.700 cc. d'eau distillée chaude, 800 gr. de chlorate de baryte pur, qu'on trouve chez tous les fabricants de produits chimiques ; la solution, filtrée dans un ballon de 3 litres, est additionnée, après refroidissement, de 243 gr. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pur à 66° étendu de manière à avoir un volume total d'environ 2.000 cc. ; cette addition d'acide sulfurique doit se faire par petites portions, en agitant le ballon placé sous un jet d'eau froide.

Il importe d'éviter le plus possible l'échauffement du liquide, qui provoquerait la transformation de l'acide chlorique en acide perchlorique. Lorsque la totalité de l'acide sulfurique est ajoutée, on laisse déposer le sulfate de baryte formé, et l'on filtre sur un entonnoir en porcelaine à grande surface garni d'amianté (lavée à l'eau régale), actionné par une trompe à eau ; on essore par aspiration le précipité, et l'on obtient par ce moyen 1.750 cc. d'acide chlorique presque incolore, contenant un très faible excès d'acide sulfurique ( $D = 1,11$  à 20°).

Ce corps, généralement peu employé dans les laboratoires d'analyses, est pourtant un oxydant précieux, remplaçant avantageusement l'acide azotique et le chlorate de potasse dans une infinité de cas, parce qu'il se décompose sans résidu en présence d'HCl selon la réaction exprimée par l'équation définitive suivante :



Son emploi nous a permis, en particulier, de simplifier la méthode de M. Hollard pour le dosage électrolytique de l'étain dans les laitons et dans les bronzes. Rappelons brièvement cette méthode : l'étain, à l'état de sulfure sur un filtre, est dissous dans le moins possible de sulfhydrate d'ammoniaque jaune ; après

(1) Travail exécuté au laboratoire d'analyses des usines de Dion-Bouton.

lavage, on évapore à siccité, au bain-marie, dans une capsule en porcelaine; le résidu est attaqué par 10 gr. de chlorate de potasse en solution concentrée, additionnés d'un excès d'acide chlorhydrique; on évapore de nouveau à siccité au bain-marie, et l'on reprend par 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque, 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré et de l'eau chaude, au moyen de laquelle on transvase dans le bécber à électrolyse, où l'on placera l'appareil électrolytique ( $ND_{100} = 1$  amp.;  $T = 40$  à  $60^{\circ}$ ). Cette méthode, qui donne de bons résultats, présente cependant quelques aléas; c'est ainsi que, dans l'attaque par le chlorate de potasse, se produisent souvent des décompositions spontanées et explosives de peroxyde de chlore, qui sont dangereuses, au moins pour le succès de l'opération; de plus, les sels alcalins formés « grimpent » pendant la seconde évaporation et peuvent occasionner des pertes.

Par l'emploi de l'acide chlorique, on évite ces inconvénients: le sulfure d'étain étant filtré et lavé, on perce le filtre, et, au moyen d'un jet de pissette, on le fait tomber dans le bécber à électrolyse. Ce qui reste sur le filtre est humecté de quelques gouttes d'acide chlorique placé dans une éprouvette en contenant 10 cc., puis de quelques gouttes d'acide chlorhydrique placé dans une seconde éprouvette en contenant 35 cc.; immédiatement le sulfure se dissout; on répète ces additions successives jusqu'à disparition totale du précipité, et l'on termine par un bon lavage; l'excès des deux acides, versé dans le bécber, dissout instantanément le sulfure non attaqué; l'oxydation est si vive qu'il ne reste même pas de résidu de soufre. On termine par une légère ébullition qui chasse le chlore, et, après addition de 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque et dilution suffisante, on électrolyse comme précédemment, sur toile cuivrée.

On réalise, de la sorte, une économie de temps de 6 à 8 heures au minimum.

Signalons encore la substitution avantageuse ds l'acide chlorique au chlorate de potasse dans la méthode d'oxydation des sels de chrome par l'acide azotique et le chlorate de potasse de Storer (AD. CARNOT, *Méthodes d'analyses des fers, fontes et aciers*, Dunod 1904).

---

### **Appareil à perforation pour l'épuisement complet des liquides contenant de la saccharine,**

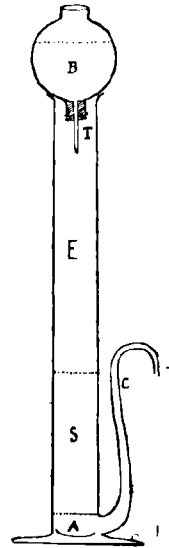
Par M. DUYK, chimiste de l'Etat à Bruxelles.

J'ai eu l'occasion de présenter au *Congrès de chimie et de pharmacie* qui s'est tenu l'an dernier à Liège un appareil d'emploi

commode, apte à extraire de la bière ou d'autres boissons la saccharine ou tout autre succédané ajouté à ces liquides en très faible proportion.

Cet appareil très simple est d'usage courant dans mon laboratoire, où le grand nombre d'échantillons qu'il m'échoit d'examiner simultanément constitue un obstacle à la mise en pratique des méthodes ordinaires par agitation. D'autant plus que, nul ne l'ignore, ces dernières comportent un certain nombre d'inconvénients (emploi de volumes exagérés de liquides extracteurs, formation d'émulsions rebelles, pertes inévitables de liquides par suite de la multiplicité des opérations, etc.).

L'appareil consiste en une éprouvette portant, à sa partie inférieure et latérale, un tube C se redressant le long de la paroi, pour se recourber en col de cygne à une certaine hauteur ; l'aspect général est assez bien celui de ces récipients dits « vases florentins » servant à recueillir les huiles volatiles, sauf que la partie qui dépasse le niveau du col de cygne est plus grande que dans le récipient florentin ; on dispose sur ladite éprouvette une sorte d'entonnoir, boule bitubulée B, dont la tubulure inférieure est munie d'un bouchon traversé par un tube T, dont l'extrémité inférieure est parfaitement capillaire.



C'est dans cette boule qu'on introduit le liquide plus ou moins concentré dont il s'agit d'extraire le ou les produits qu'on a en vue.

Quant au dissolvant extracteur, on le dispose dans l'éprouvette, mais au-dessous d'une couche d'eau ou de liquide mis en expérience, préalablement versée jusqu'au-dessus de l'orifice inférieur du col de cygne, de manière à le masquer entièrement et à prévenir ainsi la montée, puis l'écoulement au dehors d'une certaine quantité du même dissolvant.

En ce qui concerne ce dernier, nous avons définitivement fait choix, pour l'extraction de la saccharine, de l'éther pur, dont le pouvoir dissolvant à l'égard de ce corps (1,12 p. 100) est plus considérable que celui du benzol (0,07 p. 100) et de l'éther de pétrole (à peu près nul).

L'appareil étant ainsi disposé, le liquide contenu dans la boule B s'écoule, par l'extrémité capillaire du tube T, en un jet mince dont les particules se séparent plus ou moins, arrivant pour

ainsi dire *pulvérisées* dans le dissolvant, qu'elles traversent en lui abandonnant la majeure partie des principes qu'elles contiennent. Les gouttelettes se réunissent en A et forment bientôt une couche aqueuse qui monte peu à peu dans le tube C, le remplit, puis s'écoule au dehors. On a eu soin de disposer, au-dessous de la partie recourbée du col de cygne, un vase destiné à recueillir le liquide partiellement épuisé; on recobobe ce dernier dans la boule bitubulaire, lorsque celle-ci s'est vidée ou à peu près de son contenu; on procède ainsi à un second et au besoin à un troisième traitement; l'expérience m'a démontré qu'après un troisième passage au travers du dissolvant, la bière ou le liquide traité ne retient plus qu'une proportion absolument insignifiante de saccharine.

On voit que, dans le dispositif que je viens de décrire, toutes les conditions sont réalisées pour amener dans le liquide extracteur la totalité ou à peu près de la substance contenue dans le produit soumis à l'analyse; en effet, en opérant convenablement, on obtient un résidu éthéré très abondant, duquel il est aisé, après purification, de retirer la saccharine.

*(Travail exécuté au Laboratoire de l'Administration des contributions, douanes et accises de Bruxelles, janvier 1906).*

---

### **Action des aldéhydes sur l'oxyde mercurique en milieu alcalin. Distinction du formol et de l'éthanal.**

PAR M. ALEXANDRE LEYS,

Chimiste au Laboratoire municipal de Paris (1).

L'aldéhyde éthylique n'agit pas sur l'oxyde mercurique en solution aqueuse; l'oxyde tombe au fond du verre et reste inaltéré. Si l'on augmente l'alcalinité du mélange par addition de potasse ou de soude, les conditions restent les mêmes, mais il suffit d'y introduire une faible quantité d'un sel classé comme solvant de l'oxyde mercurique pour qu'une réaction se produise. L'oxyde perd sa couleur jaune et se transforme en un produit d'un blanc mat.

On observe ce phénomène avec le chlorure ou le sulfite neutre de sodium. Avec ce dernier, la réaction est particulièrement rapide.

En nous appuyant sur les expériences déjà anciennes de Rammeisbergh et de Péan de Saint-Gilles, nous avons pu constituer

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

un milieu approprié où cette réaction se produit avec toute son intensité.

On dissout l'oxyde mercurique dans une solution étendue de sulfite de sodium ; il se forme un sulfite double que les alcalis ne précipitent plus. Le mercure s'y trouve dans un état d'équilibre spécial, qui le rend éminemment propre à se combiner et à déplacer l'hydrogène dans les molécules organiques. C'est ainsi que la présence d'une très faible quantité d'éthanal et l'addition subséquente d'une solution alcaline y provoquent à froid, au bout de quelques instants, une abondante formation d'un produit blanc très dense.

Tous les aldéhydes renfermant le groupement  $\text{CH}^2\text{-COH}$  donnent, dans les mêmes conditions, de pareils précipités blancs. Nous l'avons obtenu avec l'aldéhyde valérique. Au contraire, le formol, le furfurol, les aldoses, certains aldéhydes aromatiques ne présentant pas de groupement phénolique ne font naître qu'un fin dépôt de mercure métallique.

La distinction est très nette et peut servir pour différencier le formol de l'éthanal.

Ces réactions ont une parenté évidente avec celle que M. Denigès a obtenues en employant son réactif au sulfate mercurique additionné d'acide sulfurique faible, lorsqu'il y introduit un aldéhyde. Mais, en opérant en milieu alcalin, on obtient, avec des traces d'éthanal et sans chauffer, un dépôt très abondant.

Le précipité que donne l'aldéhyde éthylique se produit encore plus vite à chaud. Pour l'avoir dans des conditions convenables, il faut opérer avec un aldéhyde suffisamment dilué et ne pas trop alcaliniser le mélange, sous peine d'obtenir une réduction complète avec dépôt de mercure métallique. Il faut éviter de mettre l'aldéhyde en contact avec la lessive alcaline longtemps avant d'ajouter le réactif mercurique, afin d'éviter la polymérisation et l'absence de précipité.

Le corps préparé dans de bonnes conditions constitue une poudre blanche insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chauffé à une certaine température, il fuse en projetant des gerbes d'étincelles.

Il ne colore pas la phénolphthaléine. Introduit dans une solution de bisulfite de rosaniline, il la rougit lentement.

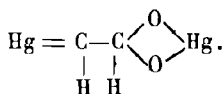
Il est insoluble dans une solution bouillante d'iodure de potassium ; il se forme cependant de l'iodoforme sous l'influence d'un excès d'iode et de la chaleur.

Il est également insoluble dans une solution bouillante de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  faible.

Il se dissout rapidement dans une solution de cyanure de potassium, avec difficulté dans  $AzO^3H$  dilué, à chaud, en produisant un dégagement de vapeurs d'aldéhyde. La solution ne donne pas la réaction des sulfates, mais un abondant précipité de calomel lorsqu'on y verse un chlorure.

Il se dissout facilement dans HCl faible, avec production, sous l'influence de la chaleur, d'une odeur pénétrante. La solution étendue d'eau ne se trouble pas ; elle ne donne naissance à aucun précipité, ni par la soude, ni par l'acide chromique, ni par l'iodure de potassium. Les sulfures y font naître un précipité noir.

L'analyse élémentaire et les propriétés que nous venons de reconnaître nous font assigner au composé que nous avons isolé la formule suivante :



	Calculé	Trouvé
Carbone . . . . .	5,24	5,61
Hydrogène . . . . .	0,43	0,40
Mercure . . . . .	87,3	87,9

Le mercure y a été dosé par la méthode cyano-argentimétrique de Denigès.

Le milieu où se passe la réaction se prépare de la façon suivante : on se sert d'une solution récente de sulfite de sodium à 5 p. 100 ; pour 100cc., on ajoute 1gr. d'oxyde mercurique pulvérisé, et l'on chauffe lentement ; l'oxyde se dissout, et il reste finalement un faible nuage grisâtre de mercure, dû à la réduction du sel mercurique ; on laisse refroidir, et l'on filtre, en évitant avec soin la présence de l'ammoniaque, même en vapeurs dans l'atmosphère ; on a une liqueur limpide, qui se conserve très longtemps.

La solution de potasse qu'on ajoute ensuite, pour provoquer la formation du composé, est préparée avec la lessive pure des laboratoires, qu'on étend de neuf fois son volume d'eau.

Dans la préparation du réactif, on peut remplacer l'oxyde mercurique par le mercuriacétate de résorcine mercurique, corps étudié dans un travail antérieur. La réaction marche aussi bien et l'on observe les mêmes phénomènes. On a, de plus, si l'on opère à chaud, la coloration de Lebbin dans le cas du formol.



Quant aux sels de mercure les plus connus, le chlorure mercurique peut seul remplacer l'oxyde dans la préparation du réactif. L'azotate et l'acétate de mercure, malgré la présence du sulfite, donnent un précipité d'oxyde en présence de la potasse. Avec le chlorure, au contraire, l'addition de potasse ne produit aucun précipité lorsqu'on ajoute suffisamment de sulfite. L'éthanal, dans un pareil milieu, donne à froid aussi facilement un précipité blanc. Ce précipité ne diffère de celui déjà étudié que par la présence d'une certaine quantité de chlore dans sa molécule.

En ce qui concerne le mode opératoire, voici comment nous procédons : on verse dans un tube à essai 10cc. de la solution mercurielle, puis quelques gouttes de la liqueur contenant l'aldéhyde, enfin un égal volume de lessive étendue. La réaction n'est pas instantanée, et ce n'est qu'au bout de quelques secondes qu'un nuage apparaît brusquement. Le corps qui se précipite est une combinaison spéciale de mercure-aldéhyde avec l'oxyde mercurique. Cette combinaison se rapproche de celle obtenue par A. Hofmann en faisant agir l'aldéhyde sur le nitrate mercurique en solution azotique.

On peut ajouter au réactif une certaine proportion d'alcool. Celui-ci n'agit pas et ne trouble pas le sens des réactions. Cela permet de mettre en expérience des aldéhydes insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool, comme l'aldéhyde benzoïque. On peut, dans le même ordre d'idées, rechercher la présence d'un aldéhyde dans l'extrait alcoolique de certaines plantes. Il faut seulement éviter la présence des terpènes, qui donnent également des combinaisons avec notre réactif mercurique.

Lorsque l'alcool dépasse une certaine proportion, il précipite le réactif sous la forme d'une combinaison cristalline.

L'acétone ne donne rien à froid ; il est nécessaire de chauffer le mélange. Il y a scission de la molécule, et l'on obtient alors un précipité blanc, comme avec l'éthanal. L'acétylacétone donne, même à froid, au bout d'un temps d'agitation, un précipité blanc très abondant.

D'autres corps que les aldéhydes ou les cétones peuvent-ils donner des précipités blancs dans ce milieu ?

En mettant de côté l'ammoniaque et les terpènes, la réponse semble devoir être négative.

Des acides à liaison éthylénique, comme l'acide oléique, l'acide maléique, l'acide crotonique ne donnent rien.

D'autres, qui renferment, à côté du carboxyle, un hydrogène actif, comme l'acide formique, ou un groupement alcool secondaire, comme l'acide tartronique, donnent, surtout à chaud, un

dépôt de mercure, réaction analogue à celle qu'offrent les sels d'argent en milieu ammoniacal.

Il semble donc bien démontré que les précipités blancs obtenus caractérisent les aldéhydes renfermant, à côté du groupement COH, le complexe CH<sup>2</sup>.

---

### Régulateur de pression,

Par M. A. VILLIERS.

Ce régulateur (1) permet de donner à un gaz se dégageant sous une pression variable une pression déterminée et absolument constante.

Un récipient R, contenant de l'eau, ou mieux, si l'on doit se servir pendant longtemps du régulateur, un liquide non vaporisable, tel que l'huile de vaseline, est recouvert par un couvercle, à travers lequel passe un tube T. A la partie supérieure de ce dernier, un autre tube T' est fixé par un rodage.

Dans ce tube T', est disposé un obturateur percé au centre, de manière à laisser monter ou descendre une tige portant une pièce P ; cette dernière peut s'appliquer sur une pièce P' également percée d'un trou central. Les deux pièces P et P' doivent être soigneusement rodées ; elles ont une forme sphérique ou plate, telle que leur contact détermine une obturation à peu près complète, sans que l'adhérence subsiste dès que la tige verticale tend à remonter.

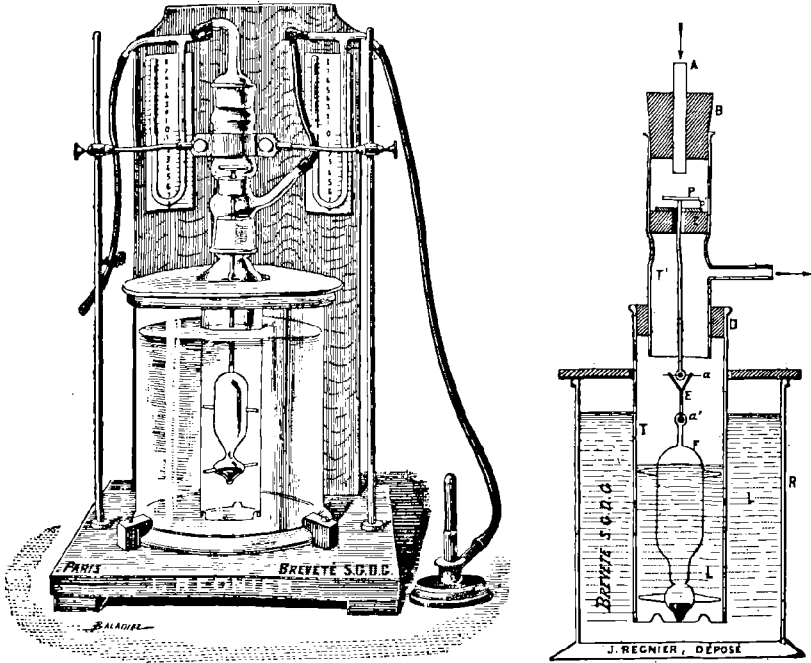
Un flotteur F se place dans le tube T. Il est relié à la tige mobile par une pièce E, permettant de réaliser les effets d'une suspension à la Cardan.

L'arrivée du gaz a lieu par A, la sortie par S. Tant que l'obturation de la soupape ne se produit pas, le gaz passe par l'ouverture pratiquée en P et fait baisser le liquide et le flotteur dans le tube T, jusqu'au moment où la soupape vient s'appliquer sur P' ; à ce moment, l'écoulement du gaz se poursuit en S à une pression fixe, égale à celle qui correspond à une colonne de liquide de même hauteur que la différence des deux niveaux dans les vases R et T.

Si l'on veut changer cette pression, qui doit naturellement être limitée à la pression initiale minima du gaz, il suffit d'augmenter ou de diminuer le parcours vertical du flotteur en faisant varier la différence des niveaux que peut atteindre le liquide du récipient, à l'intérieur et à l'extérieur du tube T. On peut obtenir ce

(1) Cet appareil est construit par M. J. Regnier, 40 rue Victor-Cousin, à Paris.

résultat de deux manières, soit en introduisant une plus ou moins grande quantité de liquide dans l'appareil, soit en faisant plonger plus ou moins le tube T dans ce liquide. On peut encore se servir de liquides de densité plus ou moins grande.



On obtient ainsi très exactement le réglage de la pression du gaz d'éclairage alimentant un ou plusieurs becs, ou d'un gaz quelconque produit par un appareil continu (appareil de Kipp, appareil producteur d'acétylène, etc.). La pression du gaz sortant est très sensiblement constante pour des pressions d'entrée variant du simple au double, et l'on observe, tout au plus, une variation correspondant à deux ou trois dixièmes de millimètres d'eau, variation qu'on peut du reste supprimer complètement en accouplant un second régulateur au premier. La pression est également indépendante du débit, pourvu, bien entendu, que ce débit ne soit pas tellement considérable que la soupape cesse de fonctionner ; au moment d'une variation de débit très brusque, on constate seulement une légère vibration de l'obturateur, qui s'arrête au bout de très peu de temps et qu'on peut éviter en interposant, après le tube de sortie, un gazomètre suffisamment volumineux.

Il faut ajouter que, l'obturation n'étant obtenue que par l'application des deux parties rodées de la soupape l'une sur l'autre, cette obturation ne peut se produire d'une manière absolue. Si l'on ferme complètement le robinet de sortie, la pression du gaz au-dessous de la soupape remonte lentement et finit par devenir égale à la pression au-dessus ; mais, dès qu'on ouvre le robinet de sortie, le réglage a lieu, même pour une dépense de gaz très faible, correspondant à la flamme d'un très petit bec allumé en veilleuse. Si l'on avait besoin d'une flamme encore plus faible, il serait facile de la maintenir absolument constante, en rattachant au tube de sortie une veilleuse indépendante destinée à produire une sortie de gaz suffisante pour assurer le réglage.

### **Régulateur de température,**

PAR M. A. VILLIERS.

L'appareil (1) est composé d'un réservoir R, cylindrique ou sphérique, surmonté d'un tube capillaire, à l'extrémité duquel est soudé un tube cylindrique T, muni d'une tubulure latérale S destinée à la sortie du gaz. Le tube d'arrivée du gaz A, raccordé à la partie supérieure au moyen d'un rodage et d'un bouchon, se prolonge dans le tube cylindrique T jusqu'au-dessus du mercure qui remplit le bas de ce tube, ainsi que le tube capillaire et le réservoir R.

De même que dans les nombreux modèles qui existent, le réglage est produit par la dilatation du mercure, déterminant une obturation à l'extrémité inférieure du tube A. Dans les divers régulateurs employés, cette obturation est obtenue soit par l'emploi d'une membrane de caoutchouc, soit à l'aide d'une soupape soulevée par la dilatation du mercure. L'usage d'une membrane élastique présente certains inconvénients ; elle doit être fréquemment renouvelée ; le réglage doit être fait de nouveau, les appareils étant refroidis, même lorsqu'on veut les porter de nouveau à la température précédente ; enfin, on n'obtient pas une température très constante, et les variations sont assez sensibles. Ce dernier inconvénient se présente d'une manière encore plus marquée dans les régulateurs à soupape. Autour de cette soupape, le mercure monte, en effet, de façon fort irrégulière, et l'obturation se produit à des températures qui peuvent présenter des différences de plusieurs degrés. De plus, dans ces derniers régulateurs, le mercure en contact avec le gaz s'altère rapidement.

Nous avons cherché à éviter ces divers inconvénients en déter-

(1) Construit par M. Régnier, 10 rue Victor-Cousin, à Paris.

minant l'obturation de la manière suivante : à la surface du mercure surnage un disque en verre O, d'un diamètre presque égal à celui du tube T ; ce disque est extrêmement mince, très léger, et rodé avec soin. D'autre part, l'extrémité inférieure du tube d'arrivée est continuée par une partie d'un diamètre intérieur beaucoup plus petit et se termine par une section horizontale soigneusement rodée. Au moment de l'obturation, le disque O est soumis, d'un côté, à la poussée du mercure, de l'autre, à celle du gaz. La première s'exerce sur tous les points du cercle, la seconde seulement sur les points en contact avec la section intérieure de l'extrémité du tube d'arrivée ; si le diamètre est suffisamment petit, par rapport au diamètre du disque, la première poussée suffit pour assurer l'obturation, sans que le mercure monte au-dessus du disque, et cette obturation se produit pour une dilatation toujours égale, ce qui assure un réglage très précis.

La surface du mercure étant presque complètement isolée par le disque, le mercure ne s'altère pas d'une manière très sensible, même après un usage très prolongé. On peut, du reste, éviter toute altération en isolant la surface du mercure par une couche de 2 à 3 mm. d'huile de vaseline désulfurée, et remplaçant le disque simple par deux disques parallèles réunis par une petite tige verticale très légère, le disque inférieur reposant sur le mercure, le supérieur s'élevant au-dessus de l'huile de vaseline ; cette modification, qui n'a pas grande utilité, enlève même un peu de précision à l'appareil.

Nous avons vu que, pour que le mercure ne puisse pas monter au-dessus de l'obturateur, l'extrémité du tube d'arrivée A et le disque obturateur doivent avoir des diamètres appropriés, et l'on

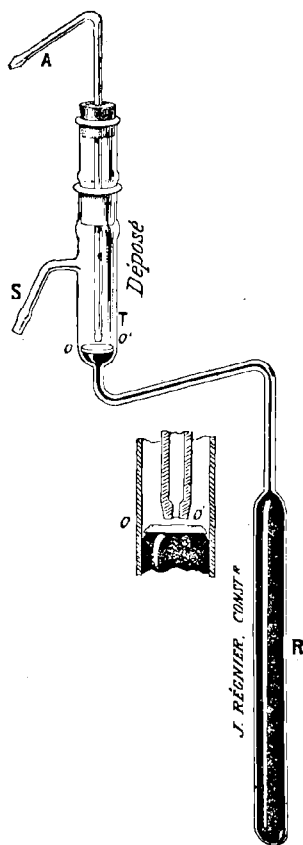


Fig. 1. — Régulateur de température pour étuve à l'huile.

doit faire varier en même temps ces diamètres dans le même sens. suivant le débit que doit pouvoir donner le régulateur. Pour que la précision soit aussi grande que possible, le diamètre du disque O et par conséquent du tube T doit être peu supérieur au minimum à partir duquel la poussée du mercure n'équilibrerait plus la poussée du gaz, et le mercure continuerait à monter au-dessus du disque. Pour une étuve à huile ordinaire, le diamètre du disque peut être de 9 à 10 millim., et celui de l'extrémité du tube d'arrivée de 0 millim. 5 à 0 millim. 75 ; on obtient ainsi un débit de gaz qui ne diminue pas très notablement la flamme d'un bec Bunsen ordinaire.

Si l'on a besoin d'un plus fort débit, par exemple pour une étuve d'un grand volume, un grand autoclave, etc., on doit aug-

menter ces diamètres (18 à 20 millim. et 1,5 à 2 millim.) et, par suite, pour ne pas trop diminuer la précision, augmenter aussi le volume du réservoir contenant le mercure.

Dans le cas d'une grande étuve à air, telle qu'une étuve à fermentation, on peut supprimer le tube qui relie le récipient au tube cylindrique et se servir d'un ballon à fond plat, au col duquel sont adaptés les tubes d'arrivée et de sortie. L'appareil, tout entier dans l'étuve, est relié aux caoutchoucs d'arrivée et de sortie, qui en traversent les parois.

Enfin, si l'on n'a pas besoin d'un fort débit, par exemple pour un régulateur destiné au chauffage vers 40 ou 50° d'un

petit bain ou d'une petite étuve à air, on peut se servir d'un tube d'arrivée dont l'extrémité capillaire ait un diamètre de 2 ou 3/10 de millimètre et même moins, le diamètre du disque obturateur et du tube vertical étant réduit de 5 à 7 millim. On peut ainsi obtenir, avec un régulateur à petit débit, d'un réservoir de 40 à 50 cc., un réglage au dixième de degré, si l'on chauffe un



Fig. 2. — Régulateur de température pour étuve à fermentation.

bain non abrité contre le refroidissement, au cinquantième et au centième de degré, s'il est suffisamment isolé.

*Veilleuse.* — Pour éviter l'extinction, au moment où se produit l'obturation, le tube d'arrivée du gaz, comme dans la plupart des régulateurs, est percé d'un petit trou, permettant l'écoulement direct d'une petite quantité de gaz suffisante pour que le bec de gaz reste allumé. On peut s'assurer que le débit de la veilleuse n'est pas assez fort pour donner une température supérieure à celle qu'on veut obtenir, ce qui ferait monter le mercure au-dessus du disque. Comme, d'autre part, l'emploi d'une très petite veilleuse est gênant lorsqu'on veut opérer à des températures moyennes ou élevées, car il expose à ce que le brûleur s'allume par le bas au moment où se fait le réglage, il est préférable, au lieu d'une veilleuse fixe disposée dans le régulateur, de se servir d'une veilleuse indépendante, soit en interposant sur le tube de sortie du régulateur un tube à trois branches, par l'une desquelles on fait parvenir du gaz provenant d'une deuxième prise et dont on règle l'écoulement à l'aide d'un robinet, soit avec le dispositif suivant, qui permet de n'employer qu'une prise de gaz.

Le gaz arrive par un des deux tubes A ou D. Ce tube se divise en deux branches : l'une munie d'un robinet R, communiquant directement avec le tube de sortie, D ou A ; l'autre ne communique avec le tube de sortie qu'après avoir passé par le régulateur. On ouvre plus ou moins le robinet R lorsque se produit l'obturation du régulateur, de manière que le brûleur reste allumé en veilleuse avec une flamme appropriée aux conditions de chauffage.

*Réglage.* — Le réservoir étant rempli de mercure, ainsi que le bas du tube cylindrique, on dispose dans ce dernier le disque servant d'obtérateur. Il est important de fixer le tube cylindrique de manière à le maintenir dans une position invariable, à l'aide d'une pince fixée au mur, ou à un support mobile, ou au support de l'étuve. Cette précaution est surtout utile pour obtenir exactement la même température, lorsqu'on chauffe une étuve après l'avoir laissé refroidir.

On s'assure qu'aucune gouttelette de mercure et aucune pous-

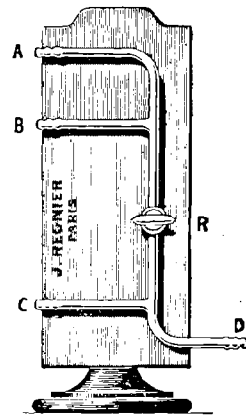


Fig. 3. — Veilleuse.

sière ne se trouve sur la surface de l'obturateur. S'il en était autrement, il suffirait de balayer la surface avec un morceau de papier de soie. L'instrument étant placé dans l'étuve ou dans le bain à chauffer à côté du thermomètre, on élève le tube d'arrivée et l'on allume le brûleur. Lorsque le thermomètre a atteint la température voulue, on abaisse le tube d'arrivée du gaz jusqu'au contact de la lame de verre ; cette opération doit être faite avec précaution, de manière à ne pas appuyer sur la lame de verre et à ne pas faire remonter le mercure au-dessus.

*Régulateur à deux liquides.* — En remplaçant dans le réservoir le mercure par un liquide plus dilatable, tout en laissant du mercure dans le tube cylindrique et dans le tube capillaire qui le réunit au réservoir, on peut augmenter beaucoup la précision. On pourra employer l'acétone pour des températures atteignant et dépassant même 65°, bien que le point d'ébullition soit 56°. Il suffit que la hauteur verticale de la colonne de mercure dans le tube capillaire, dont la pression s'ajoute à la pression atmosphérique, soit égale ou supérieure à 0 m. 25.

D'après la formule de Kopp, les dilatations absolues de l'unité de volume mesurée à zéro sont : 0,00153675 à 30° ; 0,00161141 à 40° ; 0,00169246 à 50° ; 0,00177985° à 60°, et les dilatations apparentes, pour un verre moyen, sont 0,00151097, 0,00158563, 0,00166668, 0,00175407 ; celle du mercure étant 0,0001544 entre 0 et 100°, les rapports des coefficients de dilatation apparente de l'acétone et du mercure sont, pour les températures précédentes : 9,786, 10,270, 10,795 et 11,361. Si le volume du réservoir est de 50 cc., par la substitution de l'acétone au mercure, la dilatation apparente deviendra la même que si le réservoir contenait 489 cc. 3 de mercure à 30°, 513 cc. 5 à 40° ; 539 cc. 7 à 50° ; 568° cc. à 60°.

Le réservoir doit contenir, outre l'acétone, du mercure, dont la plus grande partie doit être, au moment de l'échauffement, chassé par la dilatation de l'acétone dans le tube cylindrique par l'intermédiaire du tube capillaire ; ce dernier est fixé au réservoir par une double soudure et y pénètre jusqu'au fond. La quantité de mercure doit être telle qu'il en reste encore un peu dans le réservoir aux températures les plus élevées que le régulateur doit atteindre, afin que l'acétone ne pénètre pas dans le tube capillaire ; mais il ne doit pas en rester une trop grande quantité ; s'il en était autrement, l'acétone s'échauffant moins vite que le mercure, la dilatation se continuerait une fois l'obturation produite, et le mercure pourrait passer par-dessus l'obturateur ; même si cela ne se produisait pas, le réglage serait peu précis,



par suite de l'inégalité des vitesses d'échauffement ou de refroidissement des deux liquides pendant les variations de température de l'enceinte. Pour éviter cet inconvénient, qui, dans certains régulateurs à deux liquides, est loin d'être compensé par l'avantage de l'emploi d'un liquide plus dilatable que le mercure, le remplissage de l'appareil doit être fait dans des proportions différentes, suivant la température à laquelle on le destine, de telle sorte que le mercure soit presque complètement expulsé du réservoir à la température. On ne devra se servir du régulateur que pour cette température, ou pour des températures n'en différant que d'un petit nombre de degrés.

Afin d'assurer le contact de la pointe du tube capillaire, le réservoir se termine dans notre régulateur à deux liquides par une partie tubulaire d'un petit diamètre (*fig. 4*).

Le volume du mercure chassé dans le tube cylindrique pouvant être considérable, on devra, pour conserver à l'appareil sa précision, éviter les erreurs résultant de l'influence des variations de la température extérieure sur le volume du mercure chassé du réservoir. Si l'on se sert d'un appareil construit comme le précédent (*fig. 1*), on devra enlever ce mercure du tube cylindrique, un peu avant l'échauffement limité; mais on ne devra pas oublier d'en rajouter avant de laisser l'appareil se refroidir, pour éviter une rentrée d'air dans le réservoir. On évite cette double manœuvre avec un appareil (*fig. 4*) portant sur le tube capillaire une tubulure également capillaire, munie d'un robinet soudé à un réservoir D. Le robinet étant ouvert, on commence par porter l'appareil à une température voisine de celle qu'on veut atteindre, mais un peu inférieure; puis on ferme le robinet; à partir de ce moment, le mercure s'élève dans le tube cylindrique, et l'on se

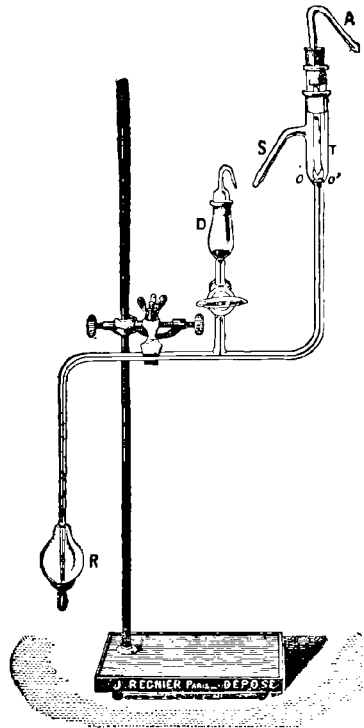


Fig. 4. — Régulateur de température à deux liquides.

sert du régulateur comme à l'ordinaire. Lorsqu'on laisse refroidir l'appareil, on doit avoir soin de rouvrir le robinet.

Avec un régulateur à acétone d'un réservoir d'environ 50 cc, pour un débit de gaz moyen, la température d'un bain exposé à l'action de courants d'air et non entouré de substances isolantes peut être maintenue constante à 1/10 ou 2/10 de degré. Si le bain est protégé contre le refroidissement, la température reste absolument invariable.

Pour les températures très peu élevées, l'acétone peut être remplacée avantageusement par l'éther pur et sec, dont le coefficient de dilatation est encore plus élevé; bien que l'éther bouille à 35°, on peut en porter la température jusqu'à 40 et même au-dessus. Il suffit que la colonne verticale de mercure dans le tube capillaire soit égale ou supérieure à 0 m. 15.

Les dilatations absolues de l'unité de volume d'éther, pour un degré, sont : à 30°, 0,00176935 ; à 40°, 0,00189693, et les dilatations apparentes : 0,00174357 et 0,00187115. Les rapports des coefficients de dilatation apparente à celui du mercure sont, à ces températures, 11,293 et 12,119 ; la dilatation apparente de 50 cc. d'éther est la même que celle de 564 cc. 6 de mercure à 30°, 605 cc. 9 à 40°.

Pour les températures plus élevées, au contraire, on peut remplacer le mercure par le toluène, qui bout à 111°, ou par les pétroles désulfurés à l'aide d'une agitation prolongée avec du mercure ; mais l'emploi de ces liquides est moins avantageux que celui de l'éther et de l'acétone.

Ces divers liquides, après leur introduction dans le réservoir, doivent être soigneusement débarrassés, par une ébullition dans le vide, de l'air qu'ils tiennent en dissolution, lequel, en se dégageant par suite de l'échauffement, compromettrait le réglage de la température.

---

### **Sur une modification de l'appareil d'Orsat,**

PAR M. DE SAINT-MARTIN (1).

Cette modification a pour but de faciliter l'agitation des réactifs, de réduire au minimum les espaces nuisibles et de permettre une évaluation commode et exacte de la pression.

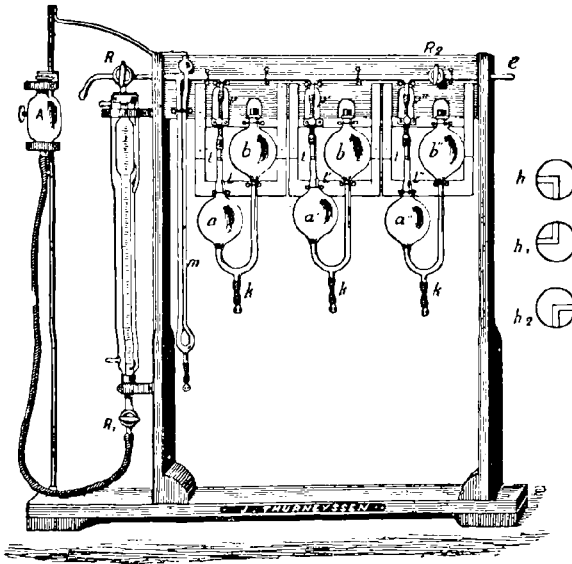
Trois tubes à double boule (tels que *a*, *b*) forment les trois laboratoires : le tube capillaire qui surmonte la boule *a* porte un trait de repère *t*, qui sert à fixer le niveau du liquide avant l'absorption des gaz ; un bouchon de verre *k* sert au remplissage du labo-

(1) Appareil construit par M. Thurneyssen, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris.

ratoire et à la vidange du réactif. Chaque laboratoire est porté par un cadre indépendant mobile autour d'un axe horizontal.

La rampe capillaire est reliée à chaque laboratoire par un tube aussi court que possible, avec caoutchouc muni d'une pince, en vue d'éviter la saponification de la graisse des robinets par les réactifs. Ouverte aux deux bouts, elle peut, par le jeu des robinets  $R$  (ordinaire) et  $R_2$  (à deux voies rectangulaires) être balayée complètement par le gaz à analyser.

Enfin, un manomètre  $m$  à deux branches très rapprochées permet de constater que les gaz sont ramenés à la pression atmos-



phérique, sans avoir à s'occuper d'établir l'égalité des niveaux entre l'ampoule mobile  $A$  et le mesureur, opération incommode et toujours aléatoire. L'affleurement s'obtient rapidement en donnant à l'ampoule  $A$  une position convenable et en manœuvrant le robinet  $R$ .

L'appareil fonctionne de la façon suivante :

Les boules ( $a$ ,  $a'$ ,  $a''$ ) étant remplies de réactifs jusqu'au trait  $t$ , les pinces ( $p$ ,  $p'$ ,  $p''$ ), qui les isolent de la rampe, étant fermées, et le robinet  $R$  étant ouvert, on purge le mesureur d'air, en montant l'ampoule  $A$  garnie de mercure vers le haut de sa course, et en ouvrant progressivement le robinet  $R_1$ , le robinet  $R$  étant dans la position  $h$ . Mettant alors le robinet  $R$  dans la position  $h_1$ , on amène l'ampoule  $A$  au bas de sa course. Le robinet  $R$  est enfin

tourné à la position  $h_2$ , et le gaz pénètre dans la rampe, puis dans le mesureur, le mouvement pouvant toujours être mesuré par la manœuvre de  $R_1$ .

Cette opération est répétée autant de fois qu'on le juge convenable. Finalement, on lit le volume de gaz introduit dans le mesureur sous la pression atmosphérique.

On ferme ensuite  $R_2$ , et, en ouvrant la pince  $p$ , on envoie le gaz à analyser dans le premier laboratoire ( $a, b$ ) par la même manœuvre. Après agitation et absorption, on ramène ce même gaz dans le mesureur, et l'on fait la lecture du gaz absorbé.

La même opération se fait pour chaque laboratoire, la lecture du volume se faisant toujours sous la pression ordinaire avec la plus grande facilité, grâce au manomètre  $m$ .

### Conserve de truffes teinte artificiellement,

Par M. FRESE.

La masse intérieure charnue ou *gleba* de ces truffes présentait un toucher mou, gluant, au lieu du toucher élastique des bonnes truffes; sa couleur, assez foncée, ne laissait apercevoir que difficilement ses veines sinueuses blanches; l'acide chlorhydrique étendu éclaircissait la couleur et rendait plus visibles les veines.

Analysée comparativement avec la masse intérieure d'une truffe noire, cette conserve a donné les résultats suivants:

	Conserve.	Truffe noire.
	—	—
Eau . . . . .	83,04 p. 100	77,56 p. 100
Cendres . . . . .	1,49 —	1,58 —
Cendres insolubles . . . . .	0,50 —	0,62 —
Cendres insolubles dans HCl . . . . .	0,037 —	0,01 —
Alcalinité des cendres (en $SO^+H^2$ ) . . . . .	0,16 —	0,41 —
Chlore (en NaCl) . . . . .	0,29 —	traces
Oxyde de fer . . . . .	0,05 —	néant.

L'intérieur de ces truffes contenant du fer, le liquide provenant de son traitement par l'acide chlorhydrique fut épuisé par l'éther; le liquide obtenu laissa à l'évaporation un résidu noirâtre contenant du fer et constitué par du tannate de ce métal.

L'étamage de la boîte, en bon état, ne laissait pas de fer à nu; les veines blanches de la truffe ne se colorant pas en présence des sels de fer, il en résulte que ces truffes, de conservation défec- tueuse, avaient été teintes à l'aide d'un tannin et d'un sel de fer.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Dosage volumétrique de l'acide cyanhydrique libre en solution ou dans l'eau de laurier-cerise.** — M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 novembre 1905). — M. Guérin ne propose pas une méthode nouvelle pour doser l'acide cyanhydrique en solution aqueuse ; il se sert soit du procédé Liébig au nitrate d'argent, soit du procédé Fordos et Gélis à l'iode, mais il ajoute du borate de soude à la solution à titrer. Voici, d'ailleurs, la technique qu'il conseille :

1<sup>o</sup> *Méthode de Liébig.* — Il prépare une solution de nitrate d'argent contenant 3gr.448 de ce sel pur pour un litre d'eau distillée ; chaque cc. de cette solution correspond à 1 milligr. d'acide cyanhydrique. Il prend alors 10 cc. de la solution d'acide cyanhydrique à titrer, qu'il introduit dans une fiole d'Erlenmeyer, et il ajoute 10cc. d'une solution de borate de soude chimiquement pur à 3 p. 100 ; il verse ensuite goutte à goutte la solution de nitrate d'argent, jusqu'à ce qu'il obtienne un louche léger et persistant. Le nombre des divisions employées donne, en dixièmes de milligr., la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans les 10cc. de solution cyanhydrique.

Les solutions à titrer doivent être rigoureusement exemptes de sels ammoniacaux, qui s'opposeraient à la précipitation du cyanure d'argent. Cet inconvénient disparaît si l'on ajoute 10 cc. d'une solution aqueuse saturée d'acide borique.

2<sup>o</sup> *Méthode Fordos et Gélis.* — M. Guérin prépare une solution d'iode en faisant dissoudre 9gr.407 de ce métalloïde et 16 gr. d'iodure de potassium dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 1 litre de solution.

Il prend alors 10 cc. de solution cyanhydrique, à laquelle il ajoute 10 cc. de solution de borate de soude à 3 p. 100 ; il verse ensuite goutte à goutte la solution d'iode, jusqu'à coloration jaune persistante.

Les sels ammoniacaux n'exercent aucune influence sur le dosage.

Pour le titrage de l'eau de laurier-cerise, on procède comme pour les solutions d'acide cyanhydrique, et l'on opère sur 10 cc.

M. Guérin a remarqué que, vers la fin de la réaction, la coloration jaune que produit chaque goutte de solution d'iode disparaît moins rapidement qu'avec la solution d'acide cyanhydrique pur ; il suffit d'agiter vivement le mélange pour remédier à cet inconvénient.

On pourrait supposer que la benzaldéhyde que renferme l'eau de laurier-cerise nuit à la netteté du dosage ; il n'en est rien.

M. Guérin a fait digérer pendant vingt-quatre heures, avec un excès d'oxyde mercurique, de l'eau de laurier-cerise, d'une part, et une solution aqueuse saturée d'essence d'amandes amères, d'autre part, afin de fixer l'acide cyanhydrique ; les deux liquides ont été distillés sur l'oxyde mercurique, et chaque distillatum a été additionné de liqueur d'iode titrée ; une seule goutte a suffi pour produire la coloration jaune persistante ; donc le réactif iodé n'exerce aucune action sur l'aldéhyde benzoïque.

---

**Proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale bicarbonatée et la composition de cette eau en sels anhydres et en monocarbonates.** — M. L. GRAUX (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 15 janvier 1906). — Les recherches faites par M. Graux sur la cryoscopie des eaux minérales ont permis de déterminer d'une façon rigoureuse la relation existant entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des eaux bicarbonatées et sa composition.

Les analyses des eaux minérales sont rédigées habituellement en bicarbonates. Il n'existe alors aucune relation entre le chiffre résultant de leur minéralisation et celui de leur point cryoscopique.

C'est ainsi que l'analyse de l'eau de Châtel-Guyon se présente avec un total de 8gr.3986. Or, son point cryoscopique est — 0,338.

On sait, d'autre part, que le point cryoscopique d'une solution isotonique (c'est-à-dire à 9 gr. par litre) est — 0,560. Le rapport des points cryoscopiques est le suivant :

$$\frac{0,560}{0,338} = 1.600$$

Le rapport des minéralisations de l'eau de Châtel-Guyon et de la solution isotonique est alors inexplicable :

$$\frac{9}{8,39} = 1.050$$

M. Graux a recalculé cette analyse en monocarbonates, et il est arrivé au chiffre 5gr. 832.

Le rapport des minéralisations concorde alors avec celui des points cryoscopiques :

$$\frac{9}{5,832} = 1.540$$

Il en est de même pour les autres eaux bicarbonatées. A Royat, par exemple, le chiffre total de la minéralisation est de 3gr.847 au lieu de 5gr.623, et à Vichy (Célestins) de 4gr.8639 au lieu de 8gr.241, etc.

Dans toutes les eaux observées, le point cryoscopique était proportionnel au chiffre total exprimé en monocarbonates et entièrement hors de proportion avec celui de la minéralisation hypothétique des bicarbonates.

Voulant préciser la façon dont se comporte dans une solution minérale l'acide carbonique dit demi-libre, M. Graux a expérimenté avec des solutions pures de carbonate et de bicarbonate de soude.

Le point cryoscopique d'une solution contenant par litre un dixième de molécule-gramme de carbonate de soude, c'est-à-dire 10gr.6, est — 0,455.

Celui d'une solution contenant par litre un dixième de molécule-gramme de bicarbonate de soude pur, c'est-à-dire 8gr.4, est — 0,389.

Or, le point cryoscopique d'une solution contenant une demi-molécule-gramme de carbonate bisodique (soit 5,3 de carbonate) est — 0,356, c'est-à-dire sensiblement le même que celui de la solution précédente.

Il s'ensuit que, dans une solution de bicarbonate sodique, seule la molécule de carbonate influe sur la pression osmotique.

L'acide carbonique demi-libre ne se comporte pas autrement, au point de vue cryoscopique, que s'il était entièrement libéré.

M. Graux se croit donc autorisé à conclure qu'il serait rationnel de présenter les analyses des eaux minérales bicarbonatées sous forme de monocarbonates.

On peut formuler ainsi la *loi nouvelle* qu'il a déterminée :

*Il existe une proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau exprimée en sels anhydres et en monocarbonates.*

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage du cuivre par volumétrie.** — MM. FERNEKES et A. KOCH (*Journ. of the amer. chemical Society*, 1905, p. 1224).

— Les auteurs ont fait une étude comparative des nombreuses méthodes volumétriques qui ont été indiquées pour le dosage du cuivre, et voici le résumé de leurs travaux :

Le sulfate de cuivre employé était pur et ne contenait qu'une trace de fer. On a préparé plusieurs litres de liquide, de façon que 50 cc. de celui-ci contiennent approximativement 0gr.1 de cuivre ; la solution était rendue légèrement acide avec  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , dans le but de prévenir la précipitation d'un sulfate de cuivre basique.

50cc. de solution, dilués à 100cc. et additionnés de 5cc.

d'AzO<sup>3</sup>H (D = 1,4), ont été électrolysés avec un courant de 0,3 ampère pendant 6 heures. Plusieurs déterminations faites ainsi ont donné une moyenne de 0gr.0939 de Cu.

*Méthode au cyanure de potassium.* — Cette méthode a d'abord été décrite par Parks en 1851, et plus tard divers expérimentateurs, Liebig, Fresenius, Fleck, Steinbeck, Dulin, Davies, F. Merry, etc., ont montré que de nombreuses causes d'erreurs existent avec cette méthode, et ils l'ont modifiée pour la rendre plus exacte.

Les auteurs ont additionné d'un grand excès d'ammoniaque la solution de sulfate de cuivre préparée comme il a été dit ci-dessus et l'ont amenée dans chaque cas au volume de 100 cc. Une solution de cyanure de potassium N/10 a été ajoutée jusqu'à disparition complète de la coloration bleue. La quantité de solution de sulfate de cuivre employée a été de 2 cc., 5 cc., 10 cc., 25 cc. et 50 cc., correspondant à 0gr.0038, 0gr.0094, 0gr.0188, 0gr.0470 et 0gr.0939 de cuivre. Les quantités d'ammoniaque employée (D = 0,905) ont été respectivement de 6 cc., 12 cc. et 18 cc. En outre, la présence des sels ammoniacaux et du carbonate de soude a été essayée. Dans chaque cas, la quantité de solution de cyanure employée a été juste suffisante pour faire disparaître la couleur bleue. Les résultats ont été calculés sur trois déterminations, opérées à la température normale, en employant 50 cc. de solution de sulfate de cuivre additionnés de 6 cc. d'AzH<sup>3</sup>OH. La moyenne de ces déterminations a donné 51cc.6 de cyanure de potassium pour 0gr.0939 de cuivre, soit 1 cc. de cyanure = 0gr.00182 de Cu. Les résultats sont les suivants :

*Cyanure de potassium N/10.*

1 cc. KCAz = 0gr.00182 de Cu.

*Température d'ébullition.*

N <sup>os</sup>	Ammoniaque ajoutée.	Cuivre employé.	Cuivre trouvé.	Différence.
1	6 cc.	0gr.0038	0gr.0037	— 0gr.0001
2	12 »	0gr.0038	0gr.0050	+ 0gr.0012
3	18 »	0gr.0038	0gr.0066	+ 0gr.0028
4	6 »	0gr.0188	0gr.0164	— 0gr.0024
5	12 »	0gr.0188	0gr.0193	+ 0gr.0004
6	18 »	0gr.0188	0gr.0212	+ 0gr.0024
7	6 »	0gr.0939	0gr.0896	— 0gr.0043

*Température = 17°*

1	6 cc	0gr.0038	0gr.0049	+ 0gr.0011
2	12 »	0gr.0038	0gr.0070	+ 0gr.0032
3	18 »	0gr.0038	0gr.0084	+ 0gr.0046
4	6 »	0gr.0188	0gr.0200	+ 0gr.0012
5	12 »	0gr.0188	0gr.0223	+ 0gr.0035



6	18 »	0gr.0188	0gr.0227	+ 0gr.0039
7	6 »	0gr.0939	0gr.0939	0gr.0000
8	12 »	0gr.0939	0gr.0970	+ 0gr.0031
9	18 »	0gr.0939	0gr.0991	+ 0gr.0052

*Température = 0°*

1	6 cc.	0gr.0038	0gr.0056	+ 0gr.0018
2	12 »	0gr.0038	0gr.0064	+ 0gr.0026
3	18 »	0gr.0038	0gr.0083	+ 0gr.0045
4	6 »	0gr.0188	0gr.0209	+ 0gr.0014
5	12 »	0gr.0188	0gr.0228	+ 0gr.0040
6	18 »	0gr.0188	0gr.0242	+ 0gr.0054
7	6 »	0gr.0939	0gr.0981	+ 0gr.0042

Les résultats consignés dans les tableaux ci-dessus montrent que la quantité de cuivre contenue dans 100cc. de solution varie avec la température et avec la quantité d'ammoniaque.

En employant une solution N/2 de cyanure, laquelle se rapproche le plus de la concentration employée dans la pratique, les résultats obtenus sont d'accord avec ceux des tableaux précédents.

Une série d'expériences a été faite pour étudier l'action des sels ammoniacaux sur le titrage. Trois sels ont été employés : le chlorure d'ammonium, le sulfate et le nitrate d'ammoniaque. Dans chaque cas, 5gr. de sel ont été ajoutés avant de faire le titrage.

*Solution N/2 de cyanure de potassium*

1 cc. = 0gr.00673 de Cu.

*Chlorure d'ammonium*

Ammon. ajoutée	Cu employé	Cu trouvé	Différence
6 cc.	0gr.0939	0gr.1051	+ 0gr.0112

*Sulfate d'ammoniaque*

6 cc.	0gr.0939	0gr.1110	+ 0gr.0171
-------	----------	----------	------------

*Nitrate d'ammoniaque*

6 cc.	0gr.0939	0gr.1062	+ 0gr.0123
-------	----------	----------	------------

Les résultats ci-dessus montrent que la présence des sels ammoniacaux modifie la proportion de cyanure nécessaire pour obtenir la disparition de la couleur bleue.

La modification introduite par Davies a été ensuite étudiée. La solution de sulfate de cuivre a été traitée avec un léger excès de carbonate de soude et titrée ensuite avec le cyanure.

Le précipité de carbonate basique de cuivre disparaît graduellement; la solution devient d'un bleu intense, et, en continuant

l'addition de cyanure, elle devient incolore, le point final étant très facile à saisir.

Trois déterminations ont donné : 1<sup>o</sup> 50 cc. de  $\text{CuSO}_4$  exigent 14 cc. 03 de  $\text{KCAz}$ ; 2<sup>o</sup> 25 cc. de solution exigent 7 cc. 01 de  $\text{KCAz}$ ; 3<sup>o</sup> 5 cc. de  $\text{CuSO}_4$  exigent 1 cc. 4 de  $\text{KCAz}$ .

Ces chiffres montrent la concordance des résultats. Sutton avait conseillé d'ajouter 1 cc. d'ammoniaque après la neutralisation de la solution cuivrique par le carbonate de soude, mais les auteurs ont reconnu que cette addition est inutile. D'un autre côté, l'emploi d'un grand excès de carbonate de soude ne modifie pas les résultats.

L'effet des sels de plomb, de cadmium, d'arsenic, d'antimoine, et d'étain a été également essayé.

Les sels de plomb n'exercent aucune influence sur le titrage, tandis que ceux de cadmium augmentent la quantité de cyanure employé, et cela en proportion du sel de cadmium ajouté. Les composés au minimum d'oxydation de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain changent très sensiblement les résultats, mais, si on les fait passer à leur maximum d'oxydation, les résultats ne sont plus modifiés.

En résumé, les résultats précédents montrent que la quantité de cyanure de potassium employée pour le titrage d'une solution de cuivre diminue si l'on augmente la température, mais s'élève si l'on augmente la quantité d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux. Toutefois, la proportion de cyanure de potassium varie aussi avec la quantité de cuivre contenue dans 100 cc., lorsque l'ammoniaque est employée à la place du carbonate de soude pour faire la neutralisation.

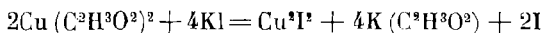
Les auteurs ont encore observé que la quantité de cyanure varie suivant la vitesse d'écoulement de cette solution, mais les expériences n'ont pas été faites en assez grand nombre pour permettre de déterminer dans quelle limite a lieu cette variation.

Comme conclusion, on peut dire que de bons résultats peuvent être obtenus pour la détermination du cuivre, si celui-ci est titré dans les mêmes conditions que celles qui ont présidé au titrage de la solution de cyanure (même température, même dilution, même quantité d'ammoniaque et de sels ammoniacaux et aussi même temps d'écoulement pour l'essai et pour le titrage de la solution de cyanure).

En dernier lieu, on peut conclure aussi que l'emploi du carbonate de soude à la place de l'ammoniaque est préférable pour la neutralisation de la solution cuivrique, car il donne des résultats beaucoup plus exacts.

*Méthode à l'iodure de potassium.* — La solution de sulfate de cuivre, placée dans une fiole conique, a été neutralisée par l'ammoniaque, puis rendue légèrement acide par l'addition de quelques gouttes d'acide acétique; on a ajouté alors 3 gr. d'iodure de

potassium, et l'iode mis en liberté suivant l'équation suivante :



a été titré à l'aide d'une solution d'hyposulfite de soude N/10 avec l'empois d'amidon comme indicateur.

Dans tous les essais faits par cette méthode, la dilution a toujours été de 100 cc. ; les auteurs ont fait varier la proportion de cuivre, celle de l'iodure et celle de l'acide acétique ; les résultats obtenus par eux sont consignés dans le tableau suivant :

	Cuivre employé	Cuivre trouvé	Différence
1	0gr.0939	0gr.0936	- 0gr.0003
2	0gr.0939	0gr.0938	- 0gr.0001
3	0gr.0939	0gr.0937	- 0gr.0002
4	0gr.0939	0gr.0941	+ 0gr.0002
5	0gr.0939	0gr.0940	+ 0gr.0001
6	0gr.0470	0gr.0470	0gr.0000
7	0gr.0470	0gr.0473	+ 0gr.0003
8	0gr.0188	0gr.0188	0gr.0000
9	0gr.0188	0gr.0190	+ 0gr.0002
10	0gr.0188	0gr.0186	- 0gr.0002
11	0gr.0188	0gr.0187	- 0gr.0001
12	0gr.0038	0gr.0038	0gr.0000
13	0gr.0038	0gr.0038	0gr.0000
14	0gr.0038	0gr.0038	0gr.0000
15	0gr.0038	0gr.0037	- 0gr.0001

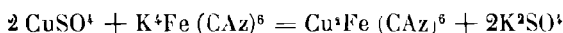
Dans les essais nos 4 à 9, 5 cc. d'acide acétique ont été ajoutés ; dans l'essai n° 14, l'iodure de potassium a été ajouté avant d'amener le volume à 100 cc. ; dans le n° 15, on n'a pas mis d'acide acétique.

L'action de différents sels métalliques a été étudiée ; l'arsenic, l'antimoine et l'étain au maximum d'oxydation n'ont pas affecté les résultats. Pour le plomb, le bismuth, le cadmium, le zinc et l'aluminium, on n'a pas davantage remarqué de modification ; toutefois, dans le cas du plomb et du bismuth, il était difficile de saisir avec netteté la fin de la réaction.

En résumé, l'acide acétique en excès ne modifie pas le titrage ; la quantité d'iodure de potassium nécessaire pour une solution contenant 0gr.0939 de Cu pour 100 cc. est de 2gr.500.

Cette méthode donne de bons résultats.

*Méthode au ferrocyanure.* — Dans cette méthode, la solution de sulfate de cuivre, légèrement acidulée par  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , est titrée à chaud avec une solution de ferrocyanure de potassium, suivant la réaction suivante :



qui est complète lorsqu'une goutte de la solution, mise en contact avec une goutte de solution diluée de chlorure ferrique sur

une plaque de porcelaine, donne une coloration bleue. Cette fin de la réaction n'est pas très facile à percevoir en raison de la coloration noire sale produite probablement par le ferrocyanure de cuivre qui reste en suspension dans la liqueur.

1 cc. de solution de ferrocyanure de potassium = 0gr.00427 de cuivre.

	Cuivre employé	Cuivre trouvé	Différence
1	0gr.0929	0gr.0931	+ 0gr.0002
2	0gr.0929	0gr.0927	- 0gr.0002
3	0gr.0463	0gr.0453	- 0gr.0012
4	0gr.0463	0gr.0452	- 0gr.0013
5	0gr.0093	0gr.0088	- 0gr.0005
6	0gr.0093	0gr.0092	- 0gr.0001

Les composés suivants sont précipités par le ferrocyanure dans les conditions de l'essai : l'argent, le plomb, le cadmium, le mercure, le bismuth, le zinc, le manganèse, le nickel, le cobalt et le fer; il en résulte que cette méthode ne peut s'appliquer qu'à des solutions de cuivre pur.

*Méthode de Rivot au sulfocyanure cuivreux* — 50cc. de solution de sulfate de cuivre, légèrement acidifiés par  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , sont saturés d'acide sulfureux; on ajoute un léger excès du sulfocyanure d'ammonium; on agite le mélange, et le précipité est abandonné pendant plusieurs heures à lui-même; après dépôt complet, il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche et est constitué par du sulfocyanure cuivreux pur. On le filtre dans un creuset de Gooch, et on le lave pour enlever toute trace de sulfocyanure d'ammonium; on sèche à  $110^\circ$  et l'on pèse dans le creuset.

Voici les résultats que donne cette méthode :

	$\text{Cu}^2$ (CAzS) <sup>2</sup>	Cu employé	Cu trouvé	Différence
1	0gr.180	0gr.0939	0gr.0941	+ 0gr.0002
2	0gr.1798	0gr.0939	0gr.0939	0gr.0000
3	0gr.1798	0gr.0939	0gr.0939	0gr.0000
4	0gr.0362	0gr.0188	0gr.0188	0gr.0000
5	0gr.0360	0gr.0188	0gr.0188	0gr.0000

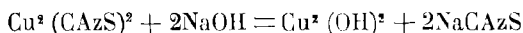
Les résultats obtenus se rapprochent de la théorie, même en employant de petites quantités de cuivre.

*Méthode de Volhard.* — Dans cette méthode, le cuivre est précipité par une solution titrée de sulfocyanure de potassium, dans les mêmes conditions que dans la méthode Rivot, et l'excès de sulfocyanure est titré par une solution de nitrate d'argent, en employant l'alun de fer comme indicateur.

L'argent seul, en liqueur acide, est précipité par le sulfocyanure. Il ne faut pas qu'il y ait des chlorures en présence. Les essais faits en présence de l'arsenic ayant montré que ce com-

posé fausse les résultats, il ne faut pas appliquer cette méthode au dosage des minerais de cuivre contenant de l'arsenic.

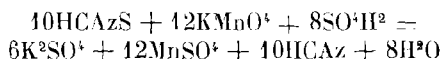
*Méthode acidimétrique.* — Le cuivre de la solution de sulfate était précipité par le sulfocyanure d'ammonium, et le sulfocyanure cuivreux était filtré dans un creuset de Gooch, comme dans la méthode Rivot; celui-ci a été transvasé dans une capsule de porcelaine et traité par 25 cc. d'une solution de soude normale à l'ébullition; la réaction est la suivante :



L'oxyde cuivreux formé est filtré, et le filtratum est titré avec HCl normal, en employant le méthylorange comme indicateur.

Les résultats obtenus sont bons.

*Titrage de l'acide sulfocyanique avec le permanganate de potassium* — Guess précipite le cuivre en solution acide avec un sulfocyanure alcalin, puis il décompose le sulfocyanure cuivreux par une solution de soude caustique, comme l'indique la réaction ci-dessus; le sulfocyanure sodique formé est rendu acide à l'aide de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , et l'acide sulfocyanique libre est titré avec une solution de permanganate de potasse suivant la réaction :



Le facteur *fer*, par rapport au permanganate de potasse, multiplié par 0,1892, donne la quantité de cuivre. Guess trouve qu'en employant 0,192 au lieu de 0,1892 comme facteur, il obtient des résultats qui se rapprochent beaucoup de la vérité pour la teneur en cuivre. Comme cet auteur ne donne pas de détails expérimentaux bien nets, les auteurs ont fait une série d'essais, de façon que les résultats obtenus par celle-ci se rapprochent de ceux des autres méthodes, et leur manière d'opérer a été la suivante :

Après précipitation du cuivre dans la solution de sulfate de cuivre par la méthode de Rivot, le précipité était lavé jusqu'à élimination de toute trace de sulfocyanure sur un creuset de Gooch, puis le contenu de celui-ci était traité par une solution chaude de soude caustique; le précipité d'oxydure était ensuite lavé soigneusement, pour enlever le sulfocyanure de sodium. La solution précédente, contenant l'excès de soude et le sulfocyanure, était rendue franchement acide avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et titrée avec une solution de permanganate de potasse. Celle-ci était titrée avec du sulfate double de fer et d'ammoniaque, et la valeur en cuivre était obtenue en multipliant la valeur en fer par 0,192

$$1 \text{ cc. de } \text{KMnO}^4 = 0\text{gr.}005448 \text{ de fer}$$

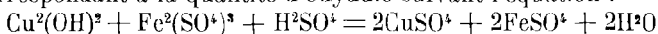
ou

$$1 \text{ cc. de } \text{KMnO}^4 = 0\text{gr.}001046 \text{ de cuivre.}$$

D'une façon générale, les résultats obtenus avec cette dernière méthode sont plus bas que ceux donnés par la théorie, malgré l'emploi du facteur 0,192, au lieu de celui 0,1892 qui correspond à l'équation indiquée ci-dessus.

Les auteurs, en prenant des quantités diverses de soude en solution pour décomposer le sulfocyanure cuivreux, n'ont point obtenu d'erreurs sensibles pour la même quantité de cuivre employé.

*Méthode de dosage du cuivre par un sel ferrique.* — Avec la méthode Meade, on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure cuivreux, qu'on attaque ensuite par la soude caustique pour former l'oxydure; ce dernier est dissous dans une solution diluée de chlorure ferrique acidulée par  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ou mieux dans une solution de sulfate ferrique; dans ces conditions, il se forme un sel ferreux correspondant à la quantité d'oxydure suivant l'équation :



Le sel ferreux est ensuite titré avec une solution de permanganate de potasse. D'après l'auteur, la correspondance en fer de cette dernière, multipliée par 1,125, donne la proportion de cuivre.

Les auteurs ont précipité le cuivre avec le sulfocyanure d'ammonium et ont décomposé le sulfocyanure cuivreux avec NaOH. Ils ont employé des concentrations variées de cet alcali, et aussi des solutions chaudes ou froides. L'oxydure de cuivre a été, d'autre part, dissous dans une solution de chlorure ferrique ou de sulfate ferrique contenant l'une et l'autre  $\text{SO}^2\text{H}^2$  libre. Ils ont aussi ajouté un peu de carbonate de soude pour mettre en liberté un peu de  $\text{CO}^2$ , et cela dans le but d'éviter toute oxydation par l'air extérieur.

Meade donne comme facteur 1,125, qu'on doit multiplier par la valeur en fer correspondant à la solution de permanganate de potasse pour obtenir le cuivre, ce qui est conforme à l'équation ci-dessus; mais les auteurs, prenant les poids atomiques du fer = 55,9 et du cuivre = 63,6, comme ceux-ci sont indiqués dans la nouvelle table des poids atomiques pour 1905, ont obtenu un facteur égal à 1,138. La table suivante donne les résultats obtenus avec ces deux facteurs :

Concentration de la solution NaOH	Cuivre employé	F = 1,125 Cu trouvé	F = 1,138 Cu trouvé	Différence
1 2-4 p. 100	0gr.0939	0gr.0843	0gr.0852	0gr.0096 à 0gr.0087
2 2-4 —	0gr.0939	0gr.0873	0gr.0883	0gr.0066 à 0gr.0056
3 2-4 —	0gr.0939	0gr.0742	0gr.0750	0gr.0197 à 0gr.0189
4 2-4 —	0gr.0939	0gr.0674	0gr.0682	0gr.0265 à 0gr.0257
5 2-4 —	0gr.0939	0gr.0742	0gr.0750	0gr.0197 à 0gr.0189
6 2 —	0gr.0939	0gr.0674	0gr.0682	0gr.0265 à 0gr.0257
7 2 —	0gr.0939	0gr.0803	0gr.0812	0gr.0136 à 0gr.0127
8 10 —	0gr.0939	0gr.0631	0gr.0638	0gr.0308 à 0gr.0301
9 10 —	0gr.0939	0gr.0591	0gr.0599	0gr.0347 à 0gr.0340

Les nos 1 et 2 étaient dissous dans une solution de 1 gr. d'alun de fer, 25 cc. d'eau et un peu de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Les nos 3 à 9 étaient dissous dans une solution de 0gr.05 de chlorure ferrique, 25 cc. d'eau et un peu de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Dans le n° 6, le sulfocyanure cuivreux était décomposé par la lessive de soude à la température ordinaire.

Il est évident que les résultats trop faibles obtenus sont dus, non pas à la différence des deux facteurs, mais plutôt à d'autres causes non déterminées.

Les auteurs ont refait une autre série d'expériences, en prenant un plus grand excès de sels ferriques ; voici les résultats :

	Concentration de la solution		F=1,125		F=1,138	
	NaOH	Cu employé	Cu trouvé	Différence	Cu trouvé	Différence
10	10 p. 100	0gr.0929	0gr.0925	-0gr.0004	0gr.0936	+0gr.0067
11	5 —	0gr.0929	0gr.0956	+0gr.0027	0gr.0966	+0gr.0037
12	10 —	0gr.0929	0gr.0971	+0gr.0042	0gr.0983	+0gr.0054
13	10 —	0gr.0929	0gr.0950	+0gr.0021	0gr.0961	+0gr.0021
14	4 —	0gr.0929	0gr.0968	+0gr.0039	0gr.0979	+0gr.0050
15	4 —	0gr.0929	0gr.0971	+0gr.0042	0gr.0983	+0gr.0054
16	4 —	0gr.0929	0gr.0959	+0gr.0030	0gr.0970	+0gr.0041
17	10 —	0gr.0188	0gr.0180	-0gr.0008	0gr.0182	+0gr.0006
18	10 —	0gr.0188	0gr.0190	+0gr.0002	0gr.0192	+0gr.0004

Le n° 10 était dissous dans une solution de 2 gr. de chlorure ferrique, 25 cc. d'eau et 2 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Le n° 11 était dissous dans une solution de 2gr.5 de chlorure ferrique, 25 cc. d'eau et 4 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Les nos 12, 13, 14, 17 et 18 étaient dissous dans une solution de 2gr.5 de chlorure ferrique, 25 cc. d'eau et 3 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Les nos 15 et 16 étaient dissous dans une solution de 5 gr. d'alun de fer, 25 cc. d'eau et 3 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

En général, dans ces derniers essais, les résultats sont d'une manière générale beaucoup trop élevés, et cela avec les deux facteurs 1,125 et 1,138 ; il est donc impossible d'obtenir des résultats concordants avec cette méthode.

*Analyse de la chalcoppyrite.* — Dans chaque cas, les auteurs ont employé 0gr.5 de minerai. Celui-ci a été dissous et traité par les méthodes habituellement employées pour les minerais de cuivre. Le cuivre a été précipité par l'aluminium, et, après lavage, il a été redissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  ; puis cette solution a été additionnée d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, portée à l'ébullition et finalement acidifiée par l'acide acétique ; on a ajouté 3gr de KI, puis l'iode mis en liberté a été titré avec une solution d'hypo-sulfite de soude N/10.

D'un autre côté, le cuivre a été déterminé par la méthode Rivot, c'est-à-dire par pesée du sulfocyanure cuivreux, puis par la méthode électrolytique, enfin par les deux méthodes au perman-

ganate de potasse ; dans ce cas, le cuivre était ramené à l'état de sulfate de cuivre pur. Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Méthode électrolytique		Méthode à l'iode	
	Cuivre trouvé	Cuivre p. 100	Cuivre trouvé	Cuivre p. 100
1	0gr.1686	33,72	0gr.1685	33,70
2	0gr.1685	33,70	0gr.1682	33,64
3			0gr.1685	33,70

	Méthode Rivot		Méthode au $\text{KMnO}^4$ sur $\text{HCAzS}$		Méthode au $\text{KMnO}^4$ sur $\text{Cu}^2(\text{OH})^2$	
	Cuivre trouvé	Cuivre p. 100	Cuivre trouvé	Cuivre p. 100	Cuivre trouvé	Cuivre p. 100
1	0gr.1650	33,00	0gr.1662	33,24	0gr.1767	35,34
2	0gr.1660	33,20	0gr.1692	33,84	0gr.1711	34,22

Ce tableau montre que la méthode à l'iode est celle qui se rapproche le plus de la méthode électrolytique, et qu'elle est à la fois très rapide et excellente pour la détermination du cuivre.

H. C.

**Dosage du tungstène.** — M. P. CREMER (*Eng. and Mining Journal*, 1904, p. 27). — *Essai préliminaire.* — On attaque environ 1 gr du minerai par 20 cc. d'eau régale (3 p. d' $\text{HCl}$  et 1 p. d' $\text{AzO}^3\text{H}$ ) ; si le résidu de l'attaque présente une coloration jaune, on peut effectuer un dosage.

*Dosage.* — On fond 0gr.5 de minerai ou de métal finement pulvérisé dans un creuset de porcelaine avec 6 gr. de bisulfate de potasse ; on chauffe doucement, puis on élève progressivement la température, en la maintenant au rouge vif pendant une demi-heure ; on plonge dans la masse fondue une petite tige de platine, et on laisse refroidir. D'autre part, on prépare 100 cc. d'un mélange de 2 p. 5 d'eau et 1 p. d' $\text{HCl}$  ( $D = 1,212$ ), qu'on fait bouillir ; on enlève alors la masse fondue à l'aide de la tige de platine, et on l'introduit dans la solution acide chaude, ainsi que ce qui peut rester attaché au creuset ; on lave soigneusement le creuset et la tige, et l'on fait bouillir.

On ajoute alors quelques cc. d'une solution concentrée de cinchonine dans  $\text{HCl}$ , et, après quelques minutes d'ébullition, on laisse déposer le précipité jaune obtenu ; on filtre à la trompe, et on lave avec de l'eau contenant un peu de cinchonine ; on introduit le filtre et son contenu dans un creuset de platine ; on sèche, puis on calcine graduellement au rouge vif.

On remplit ensuite le creuset à moitié d' $\text{AzH}^3$  ; on fait bouillir, et l'on verse le tout dans un becherglass ; on ajoute un excès d' $\text{AzH}^3$  ; on fait encore bouillir ; on filtre ; on lave à l'eau bouillante ; on sèche le précipité, et on le calcine fortement, puis on le



pèse. La différence des deux pesées donne l'anhydride tungstique  $WO^3$ .

P. T.

**Analyse du ciment.** — MM. W. NEWBERROY, R. K. MORADE et E. B. MAC READY (*Cem. and Eng. News*, 1904, p. 37). — La méthode suivante a été proposée par un Comité spécial de l'*American chemical Society*.

*Dosage du ciment vrai.* — On prélève 0 gr.5 passés au tamis 100 ; on malaxe avec peu d'eau dans une capsule de platine ; on ajoute 5 cc. d'HCl dilué de son volume d'eau ; on évapore lentement jusqu'à siccité, en chauffant jusqu'à 200° ; après refroidissement, on ajoute 20 cc. d'HCl dilué à 1/2 ; on fait bouillir doucement durant 10 minutes ; on additionne de 30 cc. d'eau ; on fait bouillir ; on filtre ; on lave ; on calcine et l'on pèse.

*Dosage du fer et de l'alumine.* — On rend la liqueur alcaline à l'aide d'un léger excès d' $AzH^3$  ; on ajoute quelques gouttes d'eau bromée, et l'on fait bouillir ; les oxydes sont filtrés et lavés une fois ; on les redissout dans  $AzO^3H$  dilué chaud ; on précipite par  $AzH^3$  ; on fait bouillir pendant 5 minutes ; on filtre ; on lave ; on calcine et l'on pèse.

*Dosage du fer.* — On reprend les oxydes de l'opération précédente par 4 gr. de bisulfate de potassium, en fondant, pendant 20 minutes, au creuset de platine ; on laisse refroidir, et l'on reprend par 50 cc. d'eau ; on ajoute 15 cc. de  $SO^4H^3$  dilué à 1/2 ; on chauffe presque à l'ébullition on lave soigneusement. Le liquide refroidi est additionné de 10 gr. de zinc en poudre, et l'on titre au permanganate de potasse après réduction d'une heure.

*Dosage de la chaux.* — La liqueur, privée de fer et d'alumine, est rendue ammoniacale, amenée à l'ébullition et additionnée de 20 cc. d'une solution bouillante d'oxalate d'ammoniaque saturée ; on fait bouillir pendant 5 minutes ; on laisse reposer et l'on filtre ; on lave jusqu'à environ 125 cc. de liquide ; on reprend le précipité par  $SO^4H^2$  dilué au 1/4 ; on ajoute 50 cc. d'eau et 10 cc. de  $SO^4H^2$  concentré ; on chauffe presque à l'ébullition, et l'on titre au permanganate de potasse.

*Dosage de la magnésie.* — Si le volume du liquide dépasse 250 cc., on évapore à ce volume ; on refroidit, puis on ajoute 15 cc. d' $AzH^3$  et 15 cc. de solution de phosphate de soude en agitant ; on opère ensuite comme d'ordinaire.

*Dosage de l'acide sulfurique.* — On introduit 1 gr. dans un peu d'eau, additionnée de 15 cc. d'HCl au 1/2 ; on fait bouillir doucement pendant 5 minutes ; on filtre ; on complète 250 cc. ; on fait bouillir, et l'on précipite par le chlorure de baryum bouillant. Pour les craies et les marnes, on les calcine fortement avec 0 gr.5 de carbonate de soude, et l'on analyse comme pour le ciment.

P. T.

**Dosage du phosphore et de l'azote dans les substances organiques au moyen du peroxyde de sodium.**

— FR. VON KONEK (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1904, p. 886-888 et *Pharmaceutische Centralhalle*, 1903, p. 469). — Au cours de ses travaux sur le peroxyde de sodium, l'auteur a remarqué que, de même que le soufre est transformé en acide sulfurique, le phosphore combiné aux matières organiques peut être transformé quantitativement, par combustion de ces substances avec un excès de peroxyde de sodium, en acide phosphorique, qui, au moment où il prend naissance, se combine avec l'excès de soude caustique existant pour former le composé  $\text{Na}^3\text{PO}^4$ . L'auteur a essayé ce mode de dosage simple et rapide sur quelques combinaisons organiques phosphorées, pures, stables et cristallisées récemment préparées par le Dr Michaelis, à Rostok; les résultats qu'il a obtenus lui font préférer cette méthode aux autres procédés. L'application de cette réaction à l'analyse des produits végétaux, au point de vue de leur teneur en nucléine ou en lécithine, n'a cependant donné, en opérant, par exemple, sur 0 gr.5 à 1 gr. de farine, que des colorations ou des troubles suffisants pour une recherche qualitative.

L'azote lui-même pourrait, par la même réaction, être transformé quantitativement en acide nitrique, qui, dès sa naissance, se transforme en nitrate de soude. Ce dernier peut être réduit en ammoniacque dans la liqueur alcaline par la méthode de Devarda et être ensuite dosé comme tel. Des nombreux essais que l'auteur a effectués, en collaboration avec M. A. Zöhls, il résulte que, si l'oxydation du soufre, du phosphore et même du carbone organique, par un excès de peroxyde de sodium, s'effectue dans la plupart des cas complètement et facilement, il est beaucoup plus difficile de transformer de la même manière l'azote organique en acide nitrique. L'azote de la pyridine, de la quinoline ou autres substances hétérocycliques ne peut être transformé entièrement en acide nitrique. Il en est de même de l'azote des substances nitrées aromatiques. Les auteurs ont remarqué que la réaction se produit mieux avec les substances qui ne contiennent que quelques centièmes d'azote combiné.

Le procédé se recommande tout particulièrement pour le dosage de l'azote dans les farines. On introduit 0 gr.5 de farine, séchée à 100-102°, dans un cylindre d'acier bien nickelé, avec 12 gr. de peroxyde de sodium et 1 gr. d'un mélange de persulfate et d'acide tartrique; après avoir vissé le couvercle, on enflamme à l'aide d'un fil de fer rougi au feu; le résidu de la combustion est dissous dans l'eau tiède, et le nitrate formé est réduit, par la méthode de Devarda, en ammoniacque, qui est ensuite distillée; les essais, contrôlés par la méthode de Kjeldahl, montrent que la nouvelle méthode, qui est plus rapide et moins coûteuse, donne des résultats d'une exactitude absolue.

Dans des communications ultérieures, M. von Konek a montré que le carbone et l'hydrogène des substances organiques peuvent aussi, par la combustion de ces substances avec un excès de peroxyde de sodium, être transformés en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  quantitativement : cet acide carbonique se fixe sous forme de  $\text{CO}^2\text{Na}^2$  dès sa naissance. Pour les matières contenant jusqu'à 60 p. 100 de carbone, on emploie 0gr.3 de substance, et, pour celles qui en contiennent davantage, 0gr.25 seulement, et, dans les deux cas, 12gr. de peroxyde de sodium. La réaction se fait également dans un tube d'acier ou un creuset de nickel, à couvercle vissé. Pour la dissolution et le lavage du creuset, on ne doit employer que de l'eau parfaitement exempte de  $\text{CO}^2$ , c'est-à-dire bien bouillie. La teneur en  $\text{CO}^2$  du peroxyde de sodium a été déterminée et est à considérer dans l'emploi de la méthode. Le peroxyde ne se transforme presque pas avec le temps, s'il est conservé dans un vase bien clos.

Le dosage de l'acide carbonique dans la solution ne donne pas de résultats sérieux par les méthodes titrimétriques ; on obtient une exactitude absolue en opérant par précipitation à l'aide du chlorure de baryum et en pesant le carbonate de baryte formé. L'auteur emploie la méthode par différence. Il précipite l'acide carbonique par un excès d'une solution de chlorure de baryum contenant 101gr.67  $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$  par litre ; 1 cc. = 0gr.085, et il dose l'excès à l'état de sulfate de baryte. La méthode donne ainsi de très bons résultats.

L'hydrogène des matières organiques est transformé en eau sous l'action du peroxyde de sodium. Il est difficile de trouver une méthode appropriée à ce dosage, l'eau se décomposant dès sa naissance et formant NaOH sous l'influence de l'excès de peroxyde de sodium.

C. F.

---

**Dosage rapide de l'acide arsénieux.** — MM. CASPARI et SUPPAN (*Pharmaceutical Review*, 1905, p. 334). — *Première méthode.* — Dissoudre à chaud l'acide arsénieux dans 20 cc. d'HCl à 10 p. 100 et 20 cc. d'eau (éviter l'ébullition); neutraliser exactement à la soude, en présence de la phtaléine du phénol comme indicateur; ajouter 20 cc. de solution saturée de bicarbonate de soude et titrer à l'iode décimormal.

*Deuxième méthode.* — Chauffer l'acide arsénieux dans 20cc. d'eau, sans atteindre l'ébullition; ajouter de la solution de soude à 10 p. 100 jusqu'à dissolution complète; neutraliser avec  $\text{SO}^2\text{H}^2$  normal; ajouter 20cc. de solution saturée de bicarbonate de soude et titrer à l'iode décimormal.

*Troisième méthode.* — Dissoudre l'acide arsénieux à l'ébullition dans une solution saturée de bicarbonate de soude; neutraliser au moyen de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  normal; ajouter 10cc. de solution saturée de bicarbonate de soude et titrer à l'iode décimormal.

Ces trois méthodes donnent des résultats semblables ; la deuxième méthode est la plus rapide.

A. D.

**Séparation quantitative de l'acide silicique et du fluor.** — M. F. SEEMANN (*Zeits. f. analyt. Chem.*, 1905, p. 343). — Pour doser l'acide silicique en présence du fluor, on doit avoir recours aux méthodes basées sur la précipitation de l'acide silicique de la solution alcaline. D'après les essais de l'auteur, la précipitation de l'acide silicique, sans évaporation consécutive de la solution, ne donne pas de résultats satisfaisants, par suite de la solubilité de l'acide silicique hydraté colloïdal ; l'addition d'un sel neutre diminue cette solubilité, sans toutefois l'entraver complètement. La méthode de Berzelius, basée sur la précipitation de l'acide silicique au moyen d'une solution ammoniacale de zinc, bien que donnant des résultats très appréciables, est fort incommode, parce qu'elle nécessite la reprécipitation de l'acide silicique du précipité zincique au moyen d'HCl.

Par contre, une solution d'oxyde de mercure dans le carbonate d'ammonium convient parfaitement à la précipitation de l'acide silicique, parce que le précipité ainsi obtenu donne, par simple calcination, de la silice pure. On prépare ce réactif de la manière suivante : on prépare de l'oxyde de mercure récemment précipité et lavé ; on en introduit autant qu'il peut s'en dissoudre dans la solution de carbonate d'ammonium préparée selon Schaffgotsch, c'est-à-dire contenant 150 p. 100 de carbonate d'ammonium. Pour l'essai, on neutralise avec HCl la solution contenant de l'acide silicique et du fluor, et l'on ajoute assez du réactif mercuriel pour qu'il y en ait 100 cc. par 0gr.2 de silice contenue ; on évapore la solution à siccité au bain-marie ; on reprend le résidu sec par un peu d'eau, et l'on filtre le précipité. Le filtratum, légèrement alcalin, est neutralisé avec HCl ; on l'additionne de 10 à 20cc. de solution mercurielle ; on l'évapore à siccité, et l'on traite le résidu sec comme plus haut. Les deux précipités sont introduits encore humides dans un creuset en platine ; on les chauffe d'abord avec précaution, puis on calcine jusqu'à poids constant.

L'étude des divers procédés préconisés pour le dosage du fluor ont donné les résultats suivants :

Le procédé de Berzelius, basé sur la précipitation du fluor sous forme de fluorure de calcium, a été reconnu comme donnant des résultats très incertains.

Le procédé de Fresenius, dosant le fluor sous forme de fluorure de silicium, qu'on recueille dans des tubes en U, remplis en partie de ponce humide, en partie de chaux sodée, soit avec du verre concassé arrosé de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , permet d'obtenir de bons résultats, en employant  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à 98 p. 100 et poursuivant l'essai jusqu'à ce que les tubes d'absorption n'augmentent plus de poids.

La méthode d'œttel, recueillant le fluorure de silicium sur le mercure, est utilisable, à condition de ne pas opérer sur plus de 0gr.20 de fluorure et de n'employer que  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à 98 p. 100.

Le procédé de Carnot, consistant à faire réagir le fluorure de silicium sur une solution de fluorure de potassium, puis à peser le fluosilicate de potassium obtenu, donne des résultats satisfaisants.

La méthode d'Offermann est moins compliquée, tout en donnant des résultats convenables : le fluorure de silicium est dirigé dans l'eau, puis l'acide hydrofluosilicique formé est titré avec la potasse :

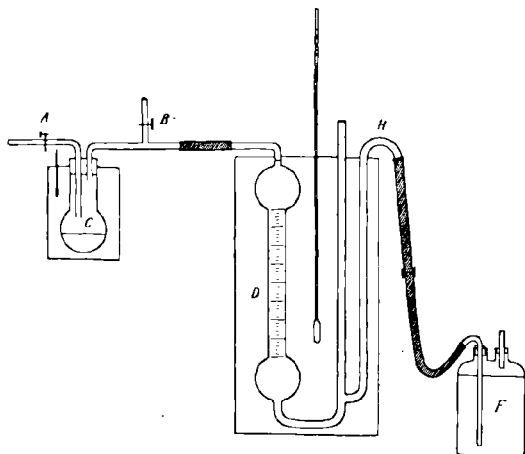


D'après cette équation, 1cc. de potasse normale = 0gr.019 de fluor.

Comme indicateur, l'auteur préconise la phénolphtaléine.

**Détermination du fer métallique dans le fer réduit.** — M. le Dr F. BARMWATER (*Zeits. f. anal. Chem.*, 1905, p. 541). — Le principe de la méthode est d'attaquer le produit par  $\text{SO}^2\text{H}^2$  et de mesurer l'hydrogène dégagé.

L'auteur a imaginé l'appareil suivant : C est un ballon d'environ 400 cc., fermé par un bouchon en caoutchouc qui est traversé par 2 tubes ; l'un de ces tubes, A, conduit à un appareil produc-



teur d'hydrogène ; l'autre, B, est relié, au moyen d'un tube en caoutchouc, au vase mesureur D : ce dernier a une capacité d'environ 500 cc., et, pour qu'il ne soit pas trop long, il présente à sa partie supérieure une boule d'environ 200 cc. de capacité. Le vase mesurcur est rempli d'eau au moyen du flacon F, lequel,

au moyen d'un caoutchouc avec pince, est relié au tube H. Le traitement de la substance se fait dans le ballon C, dans lequel on met  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à 20 p. 100 ; C et D se trouvent dans des bains d'eau à la température ordinaire.

Au début, on remplit D avec de l'eau jusqu'au zéro qui se trouve sur la boule de la partie supérieure, et, par A, on fait entrer un courant d'hydrogène, qu'on fait sortir par le robinet B, afin de chasser l'air et d'éviter une oxydation du fer pendant l'opération ; on pèse le produit dans un tube fermé (environ 1 gr.) ; on l'introduit en C, en ouvrant le bouchon et en le fermant tout de suite ; en même temps, on ferme tous les robinets ; on retire le ballon du bain et on le chauffe avec précaution d'abord, puis jusqu'à l'ébullition ; le gaz arrive dans le réservoir D, qui présente à sa partie inférieure une boule d'une capacité de 200 cc. environ.

Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé, on refroidit doucement C, tandis qu'en D on fait venir de l'eau par H.

Dans le tube gradué, on amène l'eau au même niveau dans les deux branches, de manière que la pression dans l'appareil soit égale à celle de l'extérieur ; lorsque le niveau ne change plus, on lit le volume, la température du bain d'eau et la pression barométrique. Soit  $v$  le volume,  $t$  la température,  $b$  la pression atmosphérique, et  $c$  la pression de la vapeur d'eau saturée ; on a alors le volume réduit :

$$R = \frac{v}{1 + 0,000367 t} \times \frac{b - c}{760}$$

En appelant  $r$  le volume d'une molécule-gramme d'hydrogène = 22388 cc. et  $m$  le poids de substance employée exprimé en milligrammes, la formule suivante donne la proportion centésimale de fer :

$$\frac{100 \times 56 \times \frac{R}{r}}{m}$$

Cet appareil peut être employé pour l'essai de la poudre de zinc. L. G.

**Dosage de l'aldéhyde formique dans les pastilles de trioxyméthylène.** — M. le Dr ERNST RÜST (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1906, p. 138). — Le dosage de l'aldéhyde formique par les procédés de MM. Blank et Finkenbeiner ou de M. Wolff ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Tout d'abord, il est nécessaire que les solutions normales à employer soient préparées d'une façon toute particulière ; en second lieu, la moindre erreur de lecture influe considérablement sur les résultats (dans la méthode de Blank et Finkenbeiner, 0 cc. 10 donne

une erreur d'environ 0,6 p. 100, et, dans celle de Wolff, environ 3 p. 100); enfin, le virage avec le tournesol ou avec l'orangé n'est pas très net.

Pour éviter ces inconvénients, l'auteur indique le procédé suivant, dans lequel il emploie une plus grande quantité de substance, des solutions normales et la phénolphtaléine.

Dans un vase d'Erlenmeyer d'environ 250 cc., surmonté d'un entonnoir, on introduit 1 gr.9 à 2 gr. de substance pulvérisée; avec une burette de 75 cc., on fait tomber 70 cc. de NaOH normale, et en même temps par un jet d'eau on fait tomber dans le vase le trioxyméthylène qui a pu rester sur l'entonnoir; après quelques minutes d'agitation, la soude dissout tout le trioxyméthylène; on introduit alors 9 à 10 gr. d'eau oxygénée pure à 30 p. 100 exempte d'acide; l'eau oxygénée doit être introduite très lentement (une heure) de manière à éviter tout échauffement; on abandonne ensuite pendant 2 heures environ; finalement, on chauffe doucement le vase, toujours surmonté de l'entonnoir, jusqu'à ce qu'on arrive à l'ébullition, afin de détruire H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> en excès; on enlève l'entonnoir; on le lave; on met une ou deux gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine; on fait tomber un léger excès de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> normal, et l'on revient avec la NaOH normale.

1 cc. NaOH normale = 0 gr.03 de trioxyméthylène.

Avant de faire un titrage de trioxyméthylène, il est utile de faire un essai qualitatif pour s'assurer si le produit ne contient pas d'alcali ou d'acide.

A cet effet, on en met une pastille dans l'eau chaude, et l'on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine. S'il n'y a pas de coloration, on ajoute une goutte de NaOH N/10; dans le cas d'une coloration, il n'y a pas d'acide. Si le contraire se présente, c'est-à-dire s'il y a un alcali ou un acide, il faudrait les titrer et en tenir compte dans le calcul pour le pourcentage du trioxyméthylène.

L. G.

---

**Dosage de la vanilline.** — M. J. HANUS (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs. u. Genussm.*, 1905, p. 585). — La solution aqueuse de vanilline donne, avec l'hydrazine de l'acide m. nitrobenzoïque, un produit cristallisé de vanilline-m. nitrobenzhydrazine; cette propriété a été utilisée par l'auteur pour doser la vanilline. On prend de 0 gr.05 à 0 gr.15 de vanilline, qu'on dissout dans 50 cc. d'eau; à cette solution on ajoute 10 cc. d'une solution aqueuse contenant de 0 gr.1 à 0 gr.25 de nitrobenzhydrazide dissous à chaud. Le mélange est agité de temps en temps, et le précipité formé est filtré, après un repos de 24 heures, dans un creuset de Gooch ou sur un filtre et séché à 100-105°.

On obtient la vanilline en multipliant par 0,4829 le poids ainsi obtenu.

Pour faire l'essai de la vanille, on en traite 3 gr. par 50 cc. d'éther, et l'on fait l'extraction pendant 3 heures ; on chasse l'éther en chauffant à 60° environ ; on reprend le résidu par un peu d'éther ; on filtre dans un ballon d'Erlenmeyer ; on lave le filtre avec de l'éther, et l'on chasse de nouveau l'éther.

Le résidu est repris par 50 cc. d'eau, et, pour dissoudre la vanilline, on laisse pendant 1/4 d'heure environ au bain-marie, à une température de 60° ; on agite fortement ; on ajoute le nitrobenzhydrazide, et l'on continue comme plus haut ; avant de filtrer le précipité, il faut l'agiter au moins trois fois avec de l'éther de pétrole, afin d'enlever la matière grasse, et la solution éthérée est jetée sur le creuset de Gooch ; avant de sécher le précipité, on le lave encore avec de l'éther de pétrole. Au lieu d'employer l'éther pour l'extraction de la vanilline, on peut employer l'alcool, qu'on chasse ensuite avec précaution. La séparation quantitative de la vanilline n'est pas gênée par les acides benzoïque et salicylique, ni par les différents sucres réducteurs. La présence d'autres aldéhydes rend le procédé inapplicable.

L. G.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Recherches sur les huiles minérales, les graisses, leurs combinaisons et les huiles de graissage.** — 1 volume de 400 pages, par le Dr D. HOLDE. 2<sup>e</sup> édition, avec 99 figures. (J. Springer, éditeur, 36, Monbijouplatz, Berlin). Prix du volume relié, 10 marcs. — L'importance de cet ouvrage et le cadre trop restreint de ce recueil ne nous permettent pas, à notre grand regret, d'entrer dans le détail des chapitres qu'il contient, et nous nous bornerons à indiquer la division de ce travail, qui résume les connaissances actuelles sur cette question, tant au point de vue des recherches de laboratoire qu'au point de vue industriel.

L'ouvrage se divise en 4 grands chapitres, divisés eux-mêmes en plusieurs parties, qui correspondent aux principales familles des corps étudiés.

Le premier chapitre comprend : A. Pétroles bruts ; B. Benzines ; C. Pétroles légers ; D. Dérivés des pétroles servant au nettoyage ; E. Huiles gazeuses ; F. Transformations des huiles ; G. Huiles de chauffage ; H. Huiles de graissage ; J. Recherche de la consistance des huiles de graissage ; K. Dissolution ou émulsion des huiles minérales ; L. Paraffine ; M. Vaseline ; N. Résidus de distillation ; O. Conduite du travail des huiles naturelles.

Le second chapitre a trait aux goudrons et aux bitumes.

Le troisième chapitre comprend les graisses saponifiables : A. Huiles et graisses animales et végétales ; B. Cires.



Le quatrième chapitre est consacré aux produits industriels dérivés des corps gras saponifiables et des cires : bougies de stéarine, savons, dégras, linoléum, etc.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut et comme on peut s'en rendre compte par ce simple exposé, on voit que cet ouvrage comprend tout ce qui se rapporte aux corps gras; les questions sont traitées au point de vue industriel de la façon la plus générale; les derniers perfectionnements sont passés en revue; de nombreux brevets sont décrits ou indiqués; enfin, des figures ou des schémas complètent les descriptions d'appareils.

Au point de vue scientifique, l'auteur passe en revue les diverses méthodes de recherche ou de dosage; les appareils sont décrits minutieusement et quelquefois aussi représentés par des figures; des tableaux récapitulatifs permettent à première vue des classifications rapides et peuvent aider les recherches de laboratoire.

Ajoutons enfin que l'ouvrage est complété par une étude bibliographique de la question, des tables de correction et thermométriques, une table des matières et deux tables par ordre alphabétique, l'une des différentes questions traitées, l'autre des noms d'auteurs.

L. L.

---

**Travaux du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.** — *Années 1904-1905*, par M. le Professeur DULAC. — Cet intéressant volume renferme les travaux suivants :

Etude de l'action des sulfates alcalins sur les phosphates tribarytiques, par M. Corcelle.

Sur un nouveau colorimètre et sur l'analyse colorimétrique de quelques substances, par M. Barth.

Etude critique des différentes méthodes de dosage du fer et de l'alumine et de leur séparation quantitative par formation d'aluminate, par M. Bornand.

Etude critique sur le dosage du bismuth et sa séparation d'avec le plomb, par M. Balavoine.

Sur les méthodes de titration de la solution de permanganate de potasse, par MM. Cantoni et Basadonna.

Sur une méthode de séparation de l'arsenic, par MM. Cantoni et Chautems.

Sur la décomposition des carbonates alcalino terreux par les chlorures alcalins en présence de l'eau, par MM. Cantoni et Goguelia.

Sur la solubilité de quelques succinates métalliques et terreux dans l'eau, par MM. Cantoni et Diotalevi.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**VI<sup>e</sup> Congrès International de chimie appliquée de Rome, 1906.** — Nous informons nos lecteurs que la date de l'ouverture du Congrès de Rome a été changée, à cause de l'inauguration de l'Exposition de Milan. Il se tiendra du 25 avril au 3 mai 1906.

Nous rappelons que la cotisation des membres du Congrès est fixée à 20 fr. pour les Messieurs et à 15 fr. pour les Dames.

Les langues admises sont : l'italien, le français, l'anglais et l'allemand.

A l'issue du Congrès, il y aura deux excursions officielles, qui se feront en même temps. L'une à Naples et en Sicile, où l'on visitera les salines, la fabrication du vin de Marsala, et les solfatares; l'autre à l'île d'Elbe, pour visiter les hauts fournaux et les *suffioni* d'acide borique.

Ajoutons que les Compagnies de chemins de fer italiens ont consenti en faveur des congressistes une réduction de 40 à 60 p. 100 sur leurs tarifs, valable pendant deux mois et permettant de visiter *isolément* n'importe quelle partie de l'Italie. Pour cela, il sera remis à chaque congressiste un livret contenant vingt coupons.

On peut dire, dès aujourd'hui, que le succès du Congrès de Rome est assuré. Nous espérons que la France, comme dans les précédents Congrès, y sera au premier rang, par le nombre de ses adhérents et par les travaux qu'ils présenteront.

Nous prions donc les chimistes français de vouloir bien adresser les titres des communications qu'ils se proposent de faire, soit directement à M. V. Villavecchia, secrétaire général du Congrès, 34, via della Luce, Rome, soit à l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie, 136, boulevard Magenta, Paris, où l'on peut se procurer le programme définitif.

---

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michélet, 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>.

**CHIMISTE** 27 ans, ex-chef de fabrication dans usine de superphosphate, d'acide sulfurique, d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, ayant 5 années de pratique industrielle, demande emploi dans laboratoire ou industrie. Bonnes références. — Ecrire à M. Vincent, 35, rue de Fontenay, à Vincennes.

**CHIMISTE** licencié ès sciences, diplômé de la Faculté des sciences, connaissant l'anglais et l'espagnol, cherche situation dans un laboratoire ou dans l'industrie, en France ou à l'Étranger. — S'adresser à M. d'André, 85, rue Lemercier, à Paris.

---

Le Gérant : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

---

### **Note sur la méthode des indices argentiques pour la recherche du coco dans les beurres,**

PAR M. FERDINAND JEAN.

M. Wysman, de l'Université de Leyde, et le docteur Reijst ont préconisé, pour la recherche du beurre de coco mélangé au beurre de vache, une nouvelle méthode, dite *des indices argentiques*, que la *Revue scientifique d'hygiène alimentaire* a rapportée dans son bulletin n° 3.

Cette méthode dérive des travaux exécutés par Orla Jensen et Kiescher sur les propriétés des sels argentiques des acides gras volatils solubles dans l'eau et repose sur ce principe que, dans les beurres purs, les acides volatils précipitables par l'azotate d'argent en solution neutre, provenant de la saponification de 5 gr. de beurre, sont entraînés dans les premiers 110 cc. de distillatum, qu'on recueille conformément à la méthode Reichert-Meissl, tandis qu'avec les beurres cocotés, le beurre de coco étant riche en acides caproïque et caprylique, ces acides ne sont pas entraînés complètement dans les 110 de distillatum. Si donc, après avoir déterminé l'indice Reichert sur 5 gr. de beurre et déterminé l'indice argentique du distillatum représentant 110 cc., on fait une seconde détermination de l'indice Reichert, sur une nouvelle prise d'essai de 5 gr. de beurre, qu'on recueille 300 cc. de distillatum et qu'on en détermine l'indice argentique, ce second indice sera toujours égal ou inférieur au premier indice afférent à 110 cc. de distillatum, tandis qu'avec les beurres cocotés, le second indice sera toujours supérieur au premier.

Les indices argentiques représentent le nombre de centimètres cubes de solution normale décime d'azotate d'argent employés pour la précipitation de chaque distillatum, préalablement neutralisé par l'alcali décime.

L'intérêt de cette méthode consiste surtout en ce qu'elle ne fait intervenir que la valeur absolue de l'indice argentique, sans qu'il y ait à tenir compte des minima et maxima de composition des beurres purs, ni des beurres dits anormaux.

Les auteurs ont vérifié leur méthode en l'appliquant à 12 beurres purs et à ces mêmes beurres additionnés de 5 et 10 p. 100 de beurre de coco, et les résultats qu'ils rapportent sont très concluants.

AVRIL 1906.

Cette méthode exigeant beaucoup de temps et beaucoup de soin, j'avais pensé qu'on pourrait l'abrégéer considérablement si l'on déterminait les deux indices argentiques sur une seule saponification, en recueillant d'abord 100 cc., puis en ajoutant en deux fois 200 cc. d'eau dans le ballon, et en poussant la distillation de façon à recueillir un second et un troisième distillatum de chacun 100 cc. En additionnant le premier indice argentique, fourni par le premier distillatum avec l'indice argentique fourni par l'ensemble des deux derniers distillatum, on devait obtenir un second indice argentique. En appliquant cette modification à un beurre pur, nous avons obtenu :

Indice argentique du premier distillatum . . . . .	4,07
Indice argentique du second et du troisième distillatums réunis . . . . .	2,4

soit, pour les 300 cc. de distillatum, un indice total de 6,47, de beaucoup supérieur au premier.

Avec un beurre donnant, par la méthode des auteurs : premier indice 5,06 et second indice 4,93, nous avons obtenu : premier indice 4,6 et second indice 7,3, en additionnant les indices des 3 distillatums. Dans les beurres purs, les acides précipitables par l'argent ne sont donc pas entraînés en totalité dans le premier distillatum, et la solubilité des sels d'argent est un facteur important ; il est donc essentiel de pratiquer la méthode conformément aux indications spécifiées par les auteurs (1).

Ayant eu à analyser, contradictoirement avec un expert officiel pour l'analyse des beurres particulièrement compétent et très au courant de la méthode des indices argentiques, douze échantillons de beurres suspects, j'ai eu l'occasion d'étudier la méthode des indices argentiques, conjointement avec la méthode de MM. Muntz et Coudon et avec les procédés généralement employés pour l'analyse des beurres. Pour les douze échantillons, la méthode des indices argentiques a donné des résultats négatifs, quant à la présence du coco, le second indice argentique ayant toujours été inférieur au premier. La conclusion de l'expert officiel a été pour les douze échantillons : *Beurres purs anormaux, absence de beurre de coco.*

Ayant, de mon côté, obtenu, par la méthode de MM. Muntz et Coudon, des rapports de 33, 36, 26, 39, 31, 22, 27, confirmant les anomalies d'autres données analytiques, j'aurais dû conclure à beurres falsifiés par graisses étrangères, contenant du coco, si

(1) La description publié dans la *Revue scientifique d'hygiène alimentaire* contient des données erronées que les chimistes sauront rectifier.

les indices argentiques n'avaient pas indiqué nettement l'absence de beurre de coco.

Comme exemple, je me bornerai à rapporter les analyses des échantillons 1 et 3.

	Analyse de l'expert officiel		Analyse de Ferdinand Jean	
	1	3	1	3
Oléoréfractomètre.....	33,5	34	35	35
Indice de saponification..	228	225,7	228	229
Indice Reichert-Meissl....	25,9	25,2	27,2	26,2
Premier indice argentique.	6,06	5,38	5,06	4,95
Deuxième indice argentique.....	5,96	5,16	4,81	4,50

**MÉTHODE MUNTZ ET COUDON (analyse Ferdinand Jean).**

	1	3
Acides solubles en acides butyriques	4,81	4,50
Acides insolubles ».....	1,76	1,14
Rapport $\frac{\text{acides insolubles}}{\text{acides solubles}} \times 100$ ...	36	26
Polariscopes, plaque.....	anormal	anormal
Conclusion :	Beurres falsifiés par graisses étrangères contenant du coco.	

En présence de conclusions aussi contradictoires, il était nécessaire de rechercher si les indices argentiques permettent, dans tous les cas, d'infirmer les autres résultats analytiques et spécialement la méthode de MM. Muntz et Coudon. La méthode des indices argentiques peut, en effet, convenir parfaitement pour déceler la présence du beurre de coco dans un beurre et se trouver en défaut lorsqu'il y a addition concomitante d'autres matières grasses, comme c'est le cas général, les fraudeurs sachant faire des mélanges de corps gras dont les indices se corrigent réciproquement de façon à dérouter l'analyste.

Pour élucider la question, j'ai ajouté à du beurre frais d'Isigny pur, fondu et filtré (oléoréfractomètre, 30; Reichert, 31,5), 10 p. 100 d'un mélange de graisses très employé par les fraudeurs et dont M. Hotton a fait connaître l'analyse, et j'ai préparé un second échantillon du même beurre avec 10 p. 100 d'un mélange de matières grasses dans lequel le beurre de Karité remplaçait une partie du beurre de coco.

*Mélange n° 1 (d'après M. Hotton).*

Beurre de coco épuré . . . . .	34 parties
Oléo . . . . .	30 —
Neutral lard . . . . .	31 —
Huile . . . . .	5 —

*Mélange n° 2 (parties égales de coco, de Karité, d'oléo,  
de neutral lard).*

L'analyse des deux beurres mélanges m'a fourni les résultats suivants :

	A1	B2
Oléofractomètre . . . . .	32	32,5
Indice de saponification . . . . .	220	246
Indice de Reichert-Meissl . . . . .	26,4	26,7
Acides volatils solubles . . . . .	4,72	4,69
Acides volatils insolubles . . . . .	2,29	1,45
Rapport $\frac{\text{acides volatils insolubles}}{\text{acides volatils solubles}}$ . . . . .	48	30
1 <sup>er</sup> indice argentique . . . . .	6,18	6,16
2 <sup>e</sup> indice argentique . . . . .	5,80	5,52

On voit que la méthode de MM. Muntz et Coudon a nettement indiqué la falsification et la présence du beurre de coco (3,4 et 2,5 p. 100), alors que la méthode des indices argentiques a été tout à fait en défaut, puisque le second indice est inférieur au premier dans le cas des deux mélanges.

Je crois donc être autorisé à conclure que la méthode des indices argentiques peut confirmer la présence du beurre de coco, mais que ses résultats négatifs ne sont pas, dans tous les cas, de nature à infirmer les autres résultats analytiques, notamment ceux fournis par la méthode de MM. Muntz et Coudon, lorsqu'il s'agit de beurres falsifiés par addition d'un mélange de diverses matières grasses.

**Sur le dosage du manganèse dans les fontes  
et aciers,**

PAR M. OMER BRICHANT.

Les méthodes les plus usitées dans les laboratoires métallurgiques, pour le dosage du manganèse dans les fontes et aciers, sont la méthode de Volhard à l'oxyde de zinc et la méthode de Schneider au tétraoxyde de bismuth.

La première, qui est la plus répandue, fournit toujours des résultats trop forts, lorsque la teneur en manganèse est faible;

de plus, elle n'est pas très rapide, parce qu'elle nécessite une évaporation pour détruire les composés du carbone. Le titrage au permanganate de potassium est très ennuyeux, surtout lorsque la teneur approximative en manganèse n'est pas connue. Il est nécessaire de faire l'essai en double ou même en triple, et les résultats ne sont exacts que lorsque la teneur en manganèse est assez élevée.

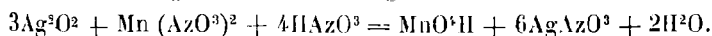
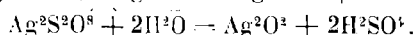
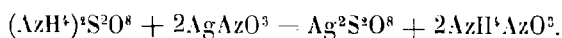
En général, cette méthode, tout en ne donnant que des résultats très rapprochés, est relativement longue, exige beaucoup d'attention, et, vers la fin, on peut toujours craindre une maladresse susceptible de faire perdre le fruit d'un travail assez long.

La seconde méthode, extrêmement exacte, très rapide et ne nécessitant que peu d'attention, est celle au tétraoxyde de bismuth. Cette méthode a été introduite avec grand succès dans beaucoup de laboratoires. Malheureusement, elle n'est pas exempte de critique, car elle nécessite l'emploi d'un réactif très coûteux, qu'on est toujours forcé de préparer soi-même. Dans les laboratoires métallurgiques où l'on a de longues séries de dosages de manganèse à effectuer journellement, l'emploi de cette méthode constitue une dépense assez élevée, qui grève les budgets toujours trop restreints de ces laboratoires.

Pour obvier à ces inconvénients, j'ai réussi à modifier la méthode Schmidt (1) au persulfate ammonique.

Ce procédé repose sur la propriété que possède le persulfate ammonique, en présence du nitrate d'argent, de transformer le manganèse en acide permanganique. La réaction, qui est très lente à froid, est assez rapide à la température de 60°.

Il est à supposer que le persulfate ammonique agit d'abord sur le nitrate d'argent en le transformant en peroxyde, lequel cède immédiatement son oxygène au manganèse et le transforme en acide permanganique suivant les équations :



MODE OPÉRATOIRE : a) *Aciers*. — On dissout 1 gr. de limaille d'acier dans une fiole conique de 500cc. à l'aide d'acide nitrique (D = 1,135) ; après complète dissolution et disparition des vapeurs rutilantes, on ajoute assez d'eau froide pour abaisser la

(1) *Stahl und Eisen*, 1905, p. 594.

température de la liqueur à environ 50° ; on ajoute 10cc d'une solution de N/10 de nitrate d'argent et environ 0gr.2 de persulfate ammonique ; on chauffe jusqu'à disparition de la coloration rose, avec ou sans précipitation de peroxyde de manganèse ; on ajoute du sulfate ferreux jusqu'à décoloration de la liqueur ; on laisse refroidir à environ 60°, et l'on additionne la liqueur d'une nouvelle portion de persulfate ammonique ; on agite et on laisse en repos pendant 10 minutes environ ; tout le manganèse passe à l'état d'acide permanganique, en colorant la liqueur en violet ; après refroidissement, on titre à l'aide d'une solution d'arsénite de soude jusqu'à décoloration exacte. La fin de la réaction est très facile à saisir, et, avec un peu d'habitude, on obtient des résultats aussi exacts qu'avec la méthode au tétraoxyde de bismuth.

b) *Fontes contenant moins de 2 p. 100.* — On pèse 1 gr. dans une fiole conique de 500cc. ; on dissout à l'aide de 25cc. d'acide nitrique. Après dissolution, on ajoute un peu d'eau froide, et l'on filtre pour séparer la silice et le graphite ; on continue ensuite comme pour les aciers.

c) *Spiegel et ferro-manganèse.* — On dissout 1 gr. comme pour les fontes ; on transvase dans un ballon jaugé de 250 ou 500 cc., et l'on prend 25 ou 50 cc. à l'aide d'une pipette ; on ajoute 25 cc. d'acide nitrique, et l'on continue comme pour les aciers.

*Régénération de l'argent.* — On rassemble dans un grand ballon toutes les liqueurs ayant servi au dosage du manganèse ; on ajoute assez d'acide chlorhydrique pour précipiter tout l'argent ; on laisse déposer pendant 24 heures. on lave le chlorure d'argent par décantation ; on le sèche et on le fond avec du carbonate de soude ; on obtient ainsi un culot d'argent métallique qui peut être de nouveau transformé en nitrate.

*Préparation des solutions.* — Nitrate d'argent. — Dissoudre 17 gr. dans un litre d'eau.

*Arsénite de soude.* — Dissoudre 0gr.9 d'acide arsénieux et 3 gr. de bicarbonate de soude dans 250 cc. d'eau. Après dissolution, on complète à 1 litre.

Le titre de la solution est déterminé en dissolvant 0gr.278 d'oxyde salin de manganèse à l'aide de 15 cc. d'acide chlorhydrique fort ; après dissolution, on ajoute 2 à 3 cc. d'acide sulfurique fort, et l'on évapore jusqu'à apparition d'abondantes vapeurs blanches d'acide sulfurique ; après refroidissement, on ajoute de l'eau froide, et l'on transvase dans un ballon jaugé de 1 litre ; on prend, à l'aide d'une pipette, 50 cc., soit 0gr.010 de Mn ; on ajoute 10cc. de la solution de nitrate d'argent, 25 cc.



d'acide nitrique (D = 1,20) et environ 1 gr. de persulfate d'ammoniaque; on chauffe à 60° environ, afin de favoriser la réaction, et l'on titre après refroidissement.

Cette méthode est très simple, et, pour les dosages en série, elle est plus rapide que la méthode au tétraoxyde de bismuth, parce qu'elle n'exige aucune filtration; de plus, elle fournit des résultats très exacts.

Si l'on prend le soin de régénérer l'argent des liqueurs, elle est beaucoup plus économique que la méthode au tétraoxyde de bismuth.

### Recherche des acides minéraux fixes dans les vins,

Par M. CH. BILLON,

Préparateur à la station œnologique de Bourgogne, à Beaune.

PRINCIPE. — I. — Lorsqu'on calcine au rouge sombre l'extrait sec d'un vin, il reste dans la capsule des cendres constituées par les sels minéraux du vin et les carbonates alcalins provenant de l'action de la chaleur sur les sels organiques et, en particulier, sur le bitartrate de potasse.

Si l'on désigne par Ac l'alcalinité des cendres; par As l'alcalinité que donneraient par la calcination les sels organiques précipitables par un mélange d'alcool et d'éther dans les conditions de l'expérience; par N l'alcalinité que donneraient, par la calcination, les sels organiques autres que les sels organiques précipitables, on a, quel que soit le choix de l'unité mesurant ces alcalinités, l'équation suivante :

$$Ac = As + N \quad (1)$$

Ac peut être déterminé directement; il en est de même de As, après précipitation, puis calcination des sels organiques précipitables; on déduit N par différence. Le tableau suivant donne quelques valeurs de N ainsi déterminées et évaluées en  $SO_2H^2$  dans une série de vins normaux :

Valeur en gr. de $SO_2H^2$ par litre de	VINS DE COTE D'OR												
	Pinot					Vin de l'Abbe	Vin de Saône-et-Loire	Vin du Jura	Vin de Châteauneuf	Vin du Roussillon	Vin de Corse	Vin d'Ain-Bessac (Algérie)	Vin d'Espagne
	Pinot	Pinot	Gamay	Gamay	Aligoté								
	1902	1905	1902	1903	1905	1903	1905	1904	1904	1905	1904	1905	1904
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ac.....	0,91	0,74	0,87	0,83	1,05	0,90	1,09	1,14	0,95	1,01	1,03	1,52	0,62
As.....	0,90	0,74	0,73	0,83	1,00	0,80	1,02	1,05	0,83	0,85	0,91	1,33	0,62
N.....	0,04	0,00	0,14	0,00	0,00	0,10	0,07	0,09	0,12	0,16	0,11	0,19	0,00

Comme on le voit, la valeur de N n'est jamais négative (ce qui était à prévoir, car, avec les vins normaux, les sels organiques précipitables ne peuvent pas être supérieurs aux sels organiques totaux), mais elle est toujours très faible, quelquefois même nulle, oscillant autour de 0gr.1 (en  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ), par litre, en tous cas ne dépassant jamais 0gr.2.

II. — Supposons qu'à un vin naturel on ajoute une quantité S d'acide minéral fixe évalué avec la même unité que Ac, As et N;

Supposons encore que les conditions de milieu soient telles que la totalité de cet acide demeure libre, même pendant la précipitation par l'alcool et l'éther.

Pendant la calcination, cet acide attaque les carbonates des cendres, dont l'alcalinité devient, si Ac était sa valeur avant l'addition d'acide :

$$A'c = Ac - S \quad (2)$$

D'autre part, la proportion des sels organiques précipitables n'est pas modifiée, et la valeur de As reste la même. Dès lors, en remplaçant dans l'équation (2) Ac par sa valeur tirée de (1), on a :

$$A'c = As + N - S$$

d'où l'on déduit, si S est plus grand que N :

$$A'c < As$$

en d'autres termes, toutes les fois qu'un vin contient une dose d'acide minéral fixe libre supérieure à N, l'alcalinité des cendres, dosée directement, est inférieure à l'alcalinité des cendres des sels organiques précipitables ; or, cette quantité N varie entre 0gr.1 et 0gr.2, comme le montre le tableau précédent ; il en résulte qu'il est possible de déceler la présence d'un acide minéral fixe libre dont la dose est supérieure à 0gr.2 par litre (en  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ).

**MODE OPÉRATOIRE.** — Pour effectuer cette recherche des acides minéraux libres, on exécute les deux opérations suivantes :

1° On détermine l'alcalinité totale des cendres, Ac, en attaquant celles-ci par l'acide sulfurique titré en excès, faisant bouillir pour chasser l'acide carbonique et titrant l'excès d'acide sulfurique ajouté à l'aide d'une solution titrée de soude ou de potasse ; on exprime l'équivalent de cette alcalinité en  $\text{SO}^2\text{H}^2$ .

2° On détermine As. Pour cela, on précipite les sels organiques précipitables à l'aide du mélange alcool-éther, suivant les indications de MM. Berthelot et de Fleurieu pour le dosage de la

crème de tartre ; on les recueille, puis on les calcine, et l'on dose l'alcalinité de leurs cendres, comme plus haut, en exprimant aussi cette alcalinité en  $\text{SO}^2\text{H}^2$ .

On compare les deux résultats obtenus  $\text{Ac}$  et  $\text{As}$  ; si  $\text{Ac}$  est plus grand que  $\text{As}$  ou égal à  $\text{As}$ , il n'y a pas d'acide minéral libre ou, s'il y en a, il y en a moins de 0gr. 2 ; si, au contraire  $\text{Ac} < \text{As}$ , le vin renferme une quantité d'acide minéral libre égale au moins à la différence  $\text{As} - \text{Ac}$ .

*Nota.* — On peut avantageusement remplacer le mélange alcool-éther à parties égales par un mélange de deux parties d'alcool et de cinq parties d'éther acétique, qui donne une précipitation plus rapide et plus complète des sels organiques, ce qui a pour effet de diminuer la valeur de  $\text{N}$  et, par conséquent, de donner plus de sensibilité à la recherche.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que l'acide minéral reste entièrement libre ; en réalité, l'addition d'un tel acide donne toujours naissance à une formation de sels par réaction sur les sels du vin, de sorte que la dose trouvée par la méthode précédente n'indique que la dose minima d'acide libre, et non la dose ajoutée.

**APPLICATION.** — Cette recherche des acides minéraux libres dans le vin offre un intérêt au point de vue de la caractérisation des fraudes par addition d'acides minéraux, en particulier d'acide sulfurique ; c'est d'ailleurs à la recherche de ce dernier acide que nous nous sommes plus spécialement attaché.

Divers procédés de dosage de l'acide sulfurique libre dans les vins ont été proposés, tels ceux de : Lassaigne (action de la chaleur sur la cellulose teinte avec le vin) ; de Ferrari, Sinibaldi, Maumené, Bastide, Robinet, du Comité consultatif d'hygiène de France, 18 décembre 1890 (séparation de l'acide sulfurique par extraction à l'aide de l'alcool ou de l'alcool-éther) ; de Blarez (formation d'éther éthylsulfurique) ; de Roos et Thomas, de F. Jean (action de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  sur les chlorures), etc.

Ces procédés ne permettent de donner une conclusion sûre qu'avec des doses élevées d'acide sulfurique (au moins 1 gr. par litre et le plus souvent des doses qu'on ne rencontre pas dans les vins falsifiés) ou bien ils donnent la réaction de l'acide sulfurique libre avec des vins plâtrés et naturellement très acides.

La méthode que nous proposons nous semble échapper à ces critiques. Appliquée à divers vins additionnés de doses connues d'acide sulfurique, ce procédé nous a toujours permis de déceler sans hésitation la présence de 0gr. 5, 0gr. 4, 0gr. 3 d'acide sulfurique libre par litre et souvent même 0gr. 2 et 0gr. 1, comme en témoigne le tableau ci-après :

Echantillons	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> ajouté par litre	Valeur de			Acide sulfurique retrouvé par litre
		Ac	As	N	
		en gr. de SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> par litre			
Vin blanc 1905.....	0,15	0,90	1,00	— 0,10	0,10
Vin du Jura 1904...	0,20	0,92	0,98	— 0,06	0,06
Vin rouge 1903....	0,25	0,86	0,96	— 0,10	0,10
Vin blanc 1903.....	0,30	0,71	0,90	— 0,19	0,19
Vin rouge 1904.....	0,35	0,48	0,77	— 0,29	0,29
Vin rouge 1905....	0,40	0,36	0,62	— 0,26	0,26
Vin rouge de Corse 1905.....	0,50	0,50	0,75	— 0,25	0,25
Vin blanc 1905.....	0,60	0,42	0,76	— 0,34	0,34
Vin n°143 ayant reçu depuis 48 mois 0gr.5 de SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> par litre.....	0,50	0,74	0,89	— 0,15	0,15

Cette méthode de caractérisation est donc beaucoup plus précise que toutes celles qui sont parvenues à notre connaissance.

REMARQUES. — I. — *Cas des vins très acides et plâtrés.* — Dans ce cas, l'addition d'alcool et d'éther au vin provoque, non-seulement la précipitation de sels organiques existants, mais encore la formation d'un peu de crème de tartre aux dépens de l'acide tartrique libre et d'une partie de la potasse du sulfate de potasse, avec mise en liberté d'acide sulfurique, qu'on retrouve, alors qu'il pourrait ne pas y en avoir d'ajouté. Cette remarque a été faite par M. Villiers et M. Sanglé-Ferrière. Il est donc important, pour l'interprétation de la présence de l'acide sulfurique libre, de doser les sulfates totaux, pour savoir si le vin contient un excès de sulfate et de refaire la précipitation des sels organiques en évitant l'action de l'acide tartrique libre sur le sulfate de potasse.

Il suffit, pour cela, d'additionner le vin suspect de chlorure de potassium en excès sur l'acide tartrique libre, soit une dose de 5gr. par litre et d'opérer la recherche sur le vin ainsi traité. Le chlorure de potassium transforme l'acide tartrique en crème de tartre, qui augmente de la même quantité l'alcalinité des cendres des sels précipitables et l'alcalinité totale des cendres du vin, le chlore, mis en liberté, disparaissant totalement à la calcination. Cette addition n'empêche pas, d'ailleurs, de déceler l'acide sulfurique s'il y en a. ce dernier décomposant, pendant la calcination, les carbonates de préférence aux chlorures. Le tableau suivant résume ces résultats sur un vin blanc contenant 6gr.5 en SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, dont 1gr. d'acide tartrique libre et 4gr. 5 d'acide malique libre :

Addition en gr. par litre de			Valeur de			Acide sulfurique retrouvé par litre
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	KCl	Ac	As	N	
			en gr. par litre de SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>			
0	0	0	1,05	1,05	0	0
0	0	5	1,25	1,25	0	0
0	2	0	1,05	1,22	— 0,17	0,17
0	2	5	1,25	1,25	0	0
0,5	0	0	0,81	1,02	— 0,21	0,21
0,5	0	5	0,78	1,00	— 0,22	0,22

Dans les vins acides et plâtrés, la présence d'acide sulfurique libre mise en évidence n'est d'ailleurs pas une preuve absolue de l'addition de cet acide au vin, car le plâtrage en excès d'un vin très vert, ou le coupage d'un vin très plâtré avec un vin vert peuvent donner de l'acide sulfurique en liberté par réaction de l'acide tartrique sur le sulfate de potasse.

II. — *Cas des vins tournés.* — Dans ce cas, la crème de tartre étant détruite en partie, la proportion des sels organiques précipitables est plus petite que dans les vains sains, de sorte que, la dose des bases étant constante, la valeur de N est augmentée, ce qui a pour conséquence de rendre le procédé moins sensible. Il est vrai que, dans ce cas, l'addition d'un acide minéral provoque la combinaison de cet acide avec les bases en excès, de sorte que finalement il ne reste que peu ou pas d'acide libre et que, la valeur de N était ainsi diminuée du même coup, le procédé reprend sa sensibilité première.

III. — *Cas des vins dépiqués par la potasse, par le carbonate de chaux, etc.* — La remarque ci-dessus s'applique aussi à ce cas; d'ailleurs, l'addition d'un acide minéral n'est pas indiquée, puisqu'elle aurait pour effet de remettre en liberté les acides volatils qu'on veut masquer.

Ces remarques, d'ailleurs, ne s'appliquent qu'à des cas très particuliers, qui sont plutôt des exceptions; il est néanmoins intéressant de les signaler aux experts.

### **Analyse du bromure de potassium pharmaceutique,**

Par M. H. CORMINGEUF.

La principale impureté contenue dans le bromure de potassium est le chlorure de potassium. S'il est facile de séparer le chlore de l'iode, l'iode du brome, il est bien difficile, au contraire, de séparer le chlore du brome, surtout lorsque le premier ne se trouve

qu'en petite quantité, et cette opération est l'une des plus difficiles de l'analyse quantitative. De nombreuses méthodes ont cependant été imaginées dans ce but, mais les unes ne peuvent être employées que qualitativement, tandis que les autres, quoique quantitatives, sont trop longues et peu utilisables dans la plupart des laboratoires pharmaceutiques ou industriels, dans lesquels il est nécessaire d'opérer rapidement.

Depuis longtemps déjà, je me suis heurté à cette difficulté, et j'ai été amené à rechercher un procédé simple, rapide et suffisamment exact pour les besoins industriels.

Avant de pratiquer ce dosage, il est nécessaire de faire un essai qualitatif.

Avec le chlorure de baryum, on s'assure que le sel à examiner ne contient pas de *sulfates* en quantité appréciable. Le tournesol rouge ne doit bleuir que très faiblement et après un temps assez long, ce qui indique une trace infime de *carbonate*.

L'*iodure* est recherché par le chlorure ferrique et le chloroforme, et cette recherche doit donner un résultat négatif.

Par la diphenylamine, on recherche les *nitrites*.

Par le fil de platine avec la flamme du bec Bunsen, on s'assure que le sel ne contient pas de *soude*.

L'oxalate d'ammoniaque ne doit indiquer aucune trace de *chaux*.

Ces recherches préliminaires exécutées, on opère comme suit :

2gr.5 à 3 gr. du bromure sont amenés à fusion dans un creuset de platine ; on obtient ainsi un produit anhydre, qu'on détache du creuset après refroidissement et qu'on pulvérise grossièrement.

2 gr. de ce sel sont pesés au 1/2 milligr. ou mieux au 1/3 de milligr. ; on les dissout dans 400cc. environ d'eau distillée ; on les précipite par une solution de nitrate d'argent, en présence d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; le précipité est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , car, avec l'eau pure, le bromure d'argent passe toujours au travers du filtre ; lorsque le précipité est bien lavé et rassemblé sur le filtre, on le sèche ; on le détache du papier ; on brûle celui-ci dans un petit creuset de porcelaine taré, puis on y ajoute le bromure d'argent, et l'on chauffe celui-ci jusqu'à fusion. Après refroidissement, on pèse le creuset, et l'on obtient le poids du mélange des sels d'argent des deux halogénures. En rapportant ce poids au tableau ci-après, il suffit de lire dans les colonnes KBr et KCl la teneur de ces deux corps :

*Tableau donnant directement la richesse en bromure et chlorure de potassium par le poids des sels d'argent obtenus.*

Poids du mélange des deux sels 2 grammes	Poids du mélange des sels d'argent	Chlorure de potassium p. 100	Bromure de potassium p. 100	Poids du mélange des deux sels 2 grammes	Poids du mélange des sels d'argent	Chlorure de potassium p. 100	Bromure de potassium p. 100
KCl pur....	3.8523	100	0	KCl + KBr.	3.2703	16	84
				id.	3.2634	15	85
KCl + KBr.	3.5059	50	50	id.	3.2564	14	86
id.	3.4989	49	51	id.	3.2495	13	87
id.	3.4920	48	52	id.	3.2426	12	88
id.	3.4850	47	53	id.	3.2357	11	89
id.	3.4780	46	54	id.	3.2288	10	90
id.	3.4711	45	55	id.	3.2253	9.5	90.5
id.	3.4642	44	56	id.	3.2218	9	91
id.	3.4573	43	57	id.	3.2184	8.5	91.5
id.	3.4502	42	58	id.	3.2149	8	92
id.	3.4431	41	59	id.	3.2115	7.5	92.5
id.	3.4366	40	60	id.	3.2080	7	93
id.	3.4296	39	61	id.	3.2045	6.5	93.5
id.	3.4227	38	62	id.	3.2011	6	94
id.	3.4158	37	63	id.	3.1976	5.5	94.5
id.	3.4089	36	64	id.	3.1942	5	95
id.	3.4020	35	65	id.	3.1907	4.5	95.5
id.	3.3951	34	66	id.	3.1872	4	96
id.	3.3882	33	67	id.	3.1838	3.5	96.5
id.	3.3813	32	68	id.	3.1803	3	97
id.	3.3744	31	69	id.	3.1769	2.5	97.5
id.	3.3673	30	70	id.	3.1734	2	98
id.	3.3603	29	71	id.	3.1699	1.5	98.5
id.	3.3534	28	72	id.	3.1665	1	99
id.	3.3465	27	73	id.	3.1638	0.9	99.1
id.	3.3396	26	74	id.	3.1651	0.8	99.2
id.	3.3327	25	75	id.	3.1644	0.7	99.3
id.	3.3257	24	76	id.	3.1637	0.6	99.4
id.	3.3188	23	77	id.	3.1630	0.5	99.5
id.	3.3119	22	78	id.	3.1623	0.4	99.6
id.	3.3050	21	79	id.	3.1616	0.3	99.7
id.	3.2981	20	80	id.	3.1609	0.2	99.8
id.	3.2910	19	81	id.	3.1602	0.1	99.9
id.	3.2841	18	82	KCl pur....	3.1596	0	100
id.	3.2772	17	83				

Les résultats obtenus ne sont pas absolument exacts, car le bromure de potassium contient toujours une petite quantité d'eau d'interposition, et, pour des données exactes, il serait nécessaire de déterminer cette eau en chauffant jusqu'à commencement de fusion un poids donné du sel et, par le calcul, ramener les teneurs à leur véritable valeur.

Le poids du mélange de sels d'argent de la première ligne du tableau précédent correspond à un mélange contenant 50 p. 100

de KBr et 50 p. 100 de KCl; les poids de sels d'argent indiqués dans les lignes suivantes correspondent à des mélanges contenant, d'une ligne à l'autre, 1 p. 100 de KCl en moins, et, par conséquent 1 p. 100 de KBr en plus, et cela jusqu'à ce que le sel essayé ne contienne plus que 10 p. 100 de KCl. A partir de ce chiffre, les poids de sels d'argent correspondent à des mélanges contenant, d'une ligne à l'autre, 0 gr. 50 p. 100 de KCl en moins. Lorsque le mélange ne contient plus que 1 p. 100 de KCl, les poids de sels d'argent correspondent à des teneurs en KCl qui diminuent de 0,10 p. 100 d'une ligne à l'autre.

Pour les valeurs intermédiaires, il est facile de les calculer, étant donné que, d'après le tableau, pour un sel contenant 0,10 p. 100 de KCl de plus qu'un autre, le poids du mélange de sels d'argent augmente de 0 gr. 006927 (7 milligr. en chiffres ronds).

Comme on peut en juger, une semblable analyse ne présente aucune difficulté: elle est rapide et se résume à doser avec exactitude le poids d'un mélange de sels d'argent obtenus par précipitation d'un poids exact de 2 gr. de bromure de potassium anhydre.

---

### **Dosage optique de la gliadine dans les farines de blés tendres, premières du commerce,**

Par M. MARION, Ingénieur de la manufacture Lefèvre-Utille, à Nantes.

En 1901, en collaboration avec M. le docteur Manget, nous avons été les premiers à montrer que la gliadine avait un pouvoir rotatoire.

Pour le déterminer, nous nous étions servis de la gliadine pure, obtenue suivant le procédé décrit par M. Fleurent, c'est-à-dire en agitant de la farine dégraissée dans l'alcool à 70° et en concentrant dans le vide la liqueur alcoolique. Une quantité connue de cette gliadine, mise à nouveau en solution dans l'alcool à 70°, avait été examinée au polarimètre. La formule de

Biot  $\alpha = \frac{100 a}{lc}$  nous avait donné  $\alpha = 58^{\circ} 20'$ .

J'ai repris cette question, en cherchant un moyen pratique et rapide permettant de doser directement la gliadine dans une farine blanche, première du commerce, non altérée,

Ces farines contiennent, en général, de 14 à 15 p. 100 d'humidité; en raison de cette teneur en eau, il fallait avoir recours à un alcool de titre tel que, dans les conditions de l'expérience, la quantité de farine prise pour l'analyse se trouvât en contact avec



de l'alcool titrant finalement 70°. Je me suis donc servi d'alcool à 73°.

La question de l'humidité étant écartée, il restait à tenir compte de l'influence des substances solubles dans l'alcool à 70° autres que la gliadine, c'est-à-dire des matières grasses, des sucres et des matières minérales. M. Fleurent a démontré que les proportions de ces corps entrant en solution sont sensiblement constantes pour une prise d'échantillon de 10 à 20 gr. Dans ces conditions, la correction à faire subir à la lecture au polarimètre est constante, et l'application de la formule de Biot donne la solution cherchée en posant  $c = \frac{100 a}{l\alpha}$ ,  $c$  représentant le nombre de grammes de matières actives dissoutes dans 100 cc. de la solution examinée.

Comme on cherche une seule des matières actives, la gliadine, les autres étant des constantes, il suffit de modifier dans la formule la valeur de  $\alpha$ . Pour cela, j'ai fait plusieurs analyses comparatives en employant la méthode chimique par pesée, suivie de la méthode optique, ce qui donnait les valeurs de  $a$  et de  $c$  et qui a permis de connaître  $\alpha$  corrigé :

$$\alpha = 57^{\circ} 43', \text{ soit } 3.465'$$

En opérant sur la farine elle-même, une autre difficulté se présentait : c'était l'impossibilité d'avoir, par filtration, un liquide clair pour l'examen optique. J'ai eu recours à un artifice consistant dans l'emploi du noir animal en *faible proportion*. Je suis arrivé à déterminer la gliadine rapidement et avec l'exactitude suffisante pour un dosage de ce genre, par la méthode suivante :

10 gr. de farine blanche sont mis en contact avec 50 cc. d'alcool à 73° dans un tube de verre épais, obturé par un bouchon de caoutchouc et placé dans un bain-marie à 40°-45° ; on agite vigoureusement et à plusieurs reprises pendant un quart d'heure, et enfin on refroidit sous un courant d'eau, pour ramener à la température de 15°-20°. Liquide et farine sont versés dans un verre et agités pendant 1 à 2 minutes avec 800 milligr., au maximum, de noir animal ; on jette sur le filtre, de façon à recueillir un liquide parfaitement limpide, qu'on examine au polarimètre dans un tube de 2 décimètres.

Dans la formule de Biot  $\alpha$  et  $a$  sont exprimés en minutes,  $a$  étant donné par la lecture de la déviation. Cette lecture doit être faite *très exactement*, la moindre erreur pour  $a$  amenant un grand écart dans le pourcentage de la gliadine donné par l'expression :

$$\text{gliadine p. } 100 \text{ de farine} = 0,0722 a$$

qui est la formule de Biot, tous calculs faits.

En appliquant cette méthode, je suis arrivé aux résultats suivants :

Gliadine p. 100 de farine procédé chimique par pesée	Gliadine p. 100 de farine procédé optique (0,0722 $\alpha$ )	Déviation polarimétrique	
		lecture	$\alpha$
5gr. 5	5gr.05	1°10'	70'
5gr.26	5gr.27	1°13	73
5gr.24	5gr.34	1°14	74
5gr.85	5gr.85	1°21	81
6gr.10	6gr. »	1°23	83
6gr. »	6gr. »	1°23	83
6gr.08	6gr. »	1°23	83
6gr.15	6gr.14	1°25	85
6gr.45	6gr.43	1°29	89

Cette méthode est donc très rapide et exacte.

### **Sur les falsifications des tourteaux de lin,**

Par M. H. ROGER.

Les falsifications pratiquées sur les tourteaux alimentaires, et beaucoup plus particulièrement sur les tourteaux de lin, sont devenues très nombreuses.

Cet état de choses n'est pas dû seulement à des causes ordinaires, mais encore à la croyance acquise par la plupart des industriels et des commerçants intéressés, que les chimistes ne peuvent retrouver les falsifications dont il s'agit.

Les chimistes, en effet, ne paraissent pas d'accord sur les moyens qu'il convient d'employer en la matière. Les méthodes d'analyses varient d'un laboratoire à l'autre, et, comme il y en a de mauvaises ou d'insuffisantes, les résultats obtenus sont souvent fort différents ; de là des conséquences très fâcheuses pour les parties en présence et pour les chimistes eux-mêmes.

Une entente sur ce sujet, entre les professionnels du laboratoire, est des plus nécessaires, et c'est dans ce but que nous allons exposer la méthode d'analyse que nous avons arrêtée et que nous employons depuis plusieurs années.

Auparavant, nous dirons quelques mots sur la nature des falsifications pratiquées, ainsi que sur les moyens d'ordre chimique qui ont été proposés pour résoudre le problème.

Les produits employés actuellement pour l'adultération des tourteaux de lin sont surtout les coques d'arachides, les coques de cacao et le tourteau de pavot blanc. Viennent ensuite, mais plus rarement, les petits sons de blé et autres résidus de meune-

rie, le tourteau de pavot brun, le tourteau de ravison ou de moutarde sauvage, le tourteau de coton d'Egypte, etc., puis le sel commun dénaturé, le sable siliceux et le calcaire.

La présence d'impuretés naturelles en excès, qui est assez fréquente, est assimilable à une falsification (la tolérance concernant ces impuretés est de 4 p. 100). Il en est de même de la sulfuration, laquelle ne se constate qu'exceptionnellement.

Certains chimistes ont cru pouvoir s'en tenir à la détermination de la composition chimique ordinaire, ou même de quelques éléments seulement de cette composition, pour solutionner la question. D'autres ont pensé qu'ils arriveraient au but par le dosage de quelques éléments minéraux, tels que l'acide phosphorique, le fer et la silice. Enfin, il en est qui ont proposé la détermination d'un principe organique ou d'un groupe de principes organiques, comme celui qui est désigné sous le nom de mucilage (ensemble des substances solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool).

Il est à peine besoin de s'arrêter sur ces méthodes pour en faire ressortir toute l'insuffisance. Les éléments de la composition chimique des tourteaux de lin purs offrent des taux trop variables; ceux des divers produits qui servent aux falsifications s'écartent trop peu des précédents ou sont trop facilement compensés par l'addition d'autres produits, pour que les dites méthodes puissent permettre en général d'atteindre le but voulu. Si la place ne nous manquait, il nous serait très facile d'appuyer cette assertion sur des chiffres.

Sans doute, même en dehors des altérations par sulfuration ou par addition de matières minérales, lesquelles ne peuvent être découvertes ou évaluées que par l'analyse chimique ordinaire, il est des cas où les méthodes chimiques permettent de soupçonner et d'affirmer qu'il y a falsification; car les trop peu scrupuleux industriels qui fabriquent les tourteaux litigieux, ne s'astreignent pas toujours à satisfaire aux limites de compositions. Mais dans ces cas, qui leur sont favorables, elles sont encore impuissantes à dire avec quels produits, et dans quelle mesure, un peu approchée, les adultérations ont été pratiquées.

Ainsi, il est tout à fait incontestable que les procédés chimiques sont insuffisants pour la reconnaissance et l'évaluation des falsifications des tourteaux de lin. Ils ont absolument besoin d'être complétés par l'essai microscopique de ces tourteaux. Pour la grande généralité des cas, c'est même cet essai microscopique qui, dans le travail du chimiste, se trouve être le seul utile.

Les travaux qui ont été publiés sur ce sujet, tant en France

qu'en Belgique (Garola, Bussard et Fron, Cornevin, Claes et Thyès, Van den Berghe, d'Hout, etc.), contiennent des renseignements qui peuvent servir de guide au chimiste dans l'étude préalable qu'il lui faut faire pour reconnaître, au microscope, les différents tourteaux oléagineux et les autres résidus végétaux industriels, aussi bien que les principales impuretés naturelles que les uns et les autres renferment. Une fois cette étape franchie, le praticien du laboratoire est à même de retrouver avec certitude toute matière étrangère introduite dans un tourteau donné, à si petite dose que ce soit. Quant à la proportion approchée dans laquelle existe cette matière étrangère, il lui est possible de recourir, pour l'évaluer, à un procédé analogue à celui que nous indiquons ci-dessous.

Pour nous, un essai courant de tourteau de lin comprend :

- 1° Le dosage de la matière azotée (appréciation générale) ;
- 2° Le dosage de la matière grasse (sulfuration) ;
- 3° Le dosage des cendres (avec recherche et évaluation des substances minérales étrangères, s'il y a lieu) ;
- 4° L'examen microscopique (complété, quand cela est nécessaire, par une appréciation quantitative).

Les trois premières déterminations se font par les méthodes ordinaires de l'analyse chimique. Un taux normal de cendres doit atteindre au plus 9 p. 100, dont 1 ou 2 p. 100 au maximum sont insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. En ce qui concerne le sel marin, son dosage peut se faire sur la solution aqueuse obtenue, soit par traitement direct du tourteau, soit par traitement après légère calcination.

L'examen microscopique du tourteau en nature n'est utile que pour la reconnaissance des matières amyliacées. Dans tous les autres cas, il doit se faire sur la cellulose, qui n'a, du reste, besoin que d'être sommairement préparée.

1 gr. ou 1 gr. 50 de tourteau pulvérisé, prélevé de manière qu'il représente bien la moyenne de l'échantillon, est passé au tamis n° 25 (100 mailles au centim. carré) de 10 centimètres de diamètre ; le refus est divisé jusqu'à ce qu'il traverse le tamis. La matière est mélangée avec soin, et l'on en pèse une petite quantité, prélevée avec l'extrémité d'une lame de canif par exemple, soit 16 milligrammes ; on les place sur une lame de verre porte-objet ; on les dispose en une couche de forme carrée, dont on élimine les sept huitièmes (on divise en quatre parties et l'une d'elles en deux) ; la partie restante est additionnée d'une gouttelette d'eau pure et d'une gouttelette de solution de glycérine iodo-iodurée contenant 2 p. 100 d'iode et 3 à 4 p. 100 d'iodure de potas-

sium ; on rend le tout homogène, et l'on recouvre d'une lamelle de  $18 \times 18$  millim. ; puis on examine avec un grossissement de 250 diamètres.

Les tourteaux de lin renferment presque toujours quelques grains de froment ou de seigle, ou d'autres espèces à semences amylacées et formant impuretés naturelles. On y trouve donc généralement un peu d'amidon ; mais la quantité qui s'y rencontre normalement dépasse rarement 0,5 ou 0,75 p. 100.

Dans les cas où la proportion d'amidon est sensiblement plus élevée, il y a lieu de se considérer en présence d'une falsification, dont la nature est indiquée par celle de la matière amylacée et celle des tests correspondants. Pour avoir une idée approchée de la proportion d'amidon du tourteau, on compte les grains de cette matière pour un certain nombre de champs du microscope convenablement distribués dans la préparation, en tenant compte ou en ne tenant pas compte du diamètre des grains (avec cette dernière façon d'opérer et en présence d'amidon à grains de dimension très différente, il convient de négliger les très petits grains). L'amidon de froment, par exemple, à la dose de 1 p. 100, donne en moyenne, par champ, 4 grains de  $18 \mu$ , soit de 4 millim. 5 au grossissement de 250 diamètres, ou bien l'équivalent de 300 grains environ de 1 millim. de diamètre (on fait les cubes des diamètres pour avoir l'équivalent en grains de 1 millim.).

En vue d'augmenter la précision, on peut opérer sur du tourteau passé entièrement au tamis n° 40 et peser la prise d'essai de 2 milligrammes, directement si l'on dispose d'une balance sensible au  $1/10$  de milligramme, ou après transformation en pâte par addition de glycérine à 50 p. 100 (on est amené ainsi à peser un poids 3 à 4 fois plus fort ; en prenant 0gr.200 de tourteau, on a environ 0gr.700 de pâte, dont on pèse le  $1/100$  ou 7 milligr.), si l'on ne dispose que d'une balance sensible à  $1/2$  ou à 1 milligramme. Cette évaluation suffit pour les petites teneurs en amidon. Pour les teneurs assez élevées, il faudrait recourir à l'emploi d'un procédé chimique. Les cas d'adultération par le son de froment se résolvent avantageusement par la numération des fragments celluloses, comme il est indiqué plus bas.

Sur la partie non utilisée du tourteau qui a été passé au tamis n° 25, on prélève exactement 0gr.500, qu'on introduit dans une capsule de porcelaine à fond plat et à bec de 7 centimètres de diamètre ; on ajoute 7 ou 8 cc. d'éther ordinaire ; on agite avec une baguette de verre ; on laisse reposer pendant une minute, et l'on décante l'éther avec précaution ; on place la capsule sur un

bain de sable préalablement et modérément chauffé, afin d'évaporer l'éther, ce qu'on obtient en quelques minutes.

La matière est ensuite détachée de la capsule et introduite dans une fiole conique en verre de Bohême de 250 cc. ; on ajoute 35 à 40 cc. d'acide sulfurique à 2 p. 100 en poids, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition ; on décante le liquide sur un filtre plat en toile de coton assez fine ; on lave sommairement à l'eau chaude dans la fiole et sur le filtre, en rassemblant dans le fond de ce dernier les parties solides entraînées ; on sépare le filtre de son entonnoir, et on l'exprime légèrement par torsion, en évitant de presser notablement la partie occupée par l'insoluble ; on étale le filtre, et, avec une lame de couteau, on en détache la matière, qu'on replace dans le verre de Bohême ; le filtre est remis sur son entonnoir ; on verse maintenant sur la prise d'essai 35 à 40 cc. de solution de potasse à 5 p. 100 (ce titre peut varier de 2 à 10 p. 100) ; on chauffe jusqu'à l'ébullition, et l'on filtre sur la même toile que précédemment.

A ce moment et pendant la suite des opérations, où l'on doit réunir toute la cellulose sur le filtre et la laver, on peut faire les constatations suivantes : 1° si la solution de potasse, au lieu d'être brun-jaune, est brun-rouge, c'est qu'il y a très probablement dans le tourteau des coques de cacao en proportion notable ; 2° lorsqu'on a éliminé de la fiole le liquide coloré qu'elle contenait, en entraînant le moins possible d'insoluble, et qu'on l'a remplacé par de l'eau, si l'on met la cellulose en suspension par un mouvement de rotation du liquide, on distingue très nettement les tests lourds et colorés en brun plus ou moins foncé des crucifères et surtout des coques d'arachides, qui se déposent les premiers (il est, du reste, facile, en imprimant des mouvements convenables à la fiole, de séparer ces tests des autres éléments cellulosiques plus légers) ; 3° lorsque le tourteau contient du sable siliceux, celui-ci se dépose lourdement sur les parois de la fiole et est assez difficilement entraîné sur le filtre.

La cellulose est séparée du filtre et mise sur une plaque de verre ; on la mêle ; on la dispose en une couche carrée, dont on prend la soixante-quatrième partie (division de l'ensemble en seize parties, puis de l'une d'elles en quatre). Cette prise d'essai est placée sur une lame porte-objet avec 2 gouttes de glycérine à 50 p. 100, dans lesquelles on la répartit ; on la recouvre d'une lamelle de verre de 18 × 18 millim., et on l'examine à un grossissement de 100 diamètres. Si l'on n'y voit que des éléments cellulosiques du lin et quelques rares fragments de tissus végétaux provenant d'impuretés naturelles, le tourteau est commercialement

pur, et il est inutile d'aller plus loin. De même, il y a lieu de ne pas prolonger davantage l'opération dans le cas où il existe des impuretés étrangères et où l'on doit se borner à en constater la présence. Mais lorsque les impuretés naturelles existent en proportion notable, ou bien lorsqu'on constate la présence d'impuretés étrangères dont on doit déterminer la proportion, on procède comme il suit.

On se sert d'une lame porte-objet ayant un quadrillage qu'on trace facilement soi-même avec une pointe de diamant ; ce quadrillage a une surface totale de  $18 \times 18$  millim. et comprend 36 carrés de 3 millim. de côté ; on peut se contenter de tracer des rectangles, qui sont au nombre de 6 et dont les dimensions sont de 18 millim. sur 3 millim.

Le microscope de Nachet, dont nous nous servons a, au grossissement de 100 D., un diamètre de champ réel de 1 millim. 7. Pratiquement, on couvre aisément 1 millim. 6, et mieux encore 1 millim. 5, soit la moitié de la largeur des rectangles du porte-objet ; en une allée et une venue du chariot qui porte la platine du microscope, on explore en entier chacune de ces surfaces ; puis en passant d'un rectangle à l'autre, on parcourt toute la préparation (au besoin, on considère quelque fragment cellulosique pour servir de repère, quand on veut momentanément changer de position dans le but de faciliter l'évaluation des dimensions d'une portion de test).

Toute la cellulose, y compris celle de la prise d'essai qui a fait l'objet de l'examen préalable ci-dessus, est de nouveau rassemblée sur le filtre ; on l'en sépare ; on la place sur une plaque de verre et on la pèse ; on en délimite comme précédemment la soixante-quatrième partie, dont on prend le poids exactement, sa valeur ayant été calculée ; on la dispose sur le quadrillage du porte-objet, et on la couvre, après l'avoir répartie dans deux gouttes de glycérine ; on l'examine, et l'on fait la numération des parcelles de cellulose de la matière étrangère à évaluer, en tenant compte de leurs surfaces, qui sont exprimées en dixièmes de millimètres carrés. Suivant leurs formes, ces parcelles sont considérées comme des triangles, des carrés, des trapèzes, etc. ; leurs dimensions sont appréciées par comparaison avec le rayon du champ du microscope (avec l'habitude, l'œil se fait à cette appréciation d'une manière suffisamment exacte).

D'après la surface trouvée, et sachant, par des essais préalables, ce que donne dans les mêmes conditions une proportion connue de l'impureté à déterminer, on calcule le pourcentage de cette impureté. S'il s'agit de coques d'arachides, par exemple, et

si l'on a trouvé une surface de 564 millim. carrés, comme 1 p. 100 de ces coques correspond à 33 millim. carrés de cellulose, la proportion cherchée est de  $\frac{564}{33} = 10,2$  p. 100. Les coques de cacao donnent, comparativement avec les coques d'arachides, une surface à peu près deux fois plus grande, et le tourteau de pavot une étendue environ une fois et demie plus grande.

On pourrait chercher à augmenter la précision de ce mode opératoire, en faisant des mensurations exactes avec le microscope oculaire ; mais les mensurations exactes (pour certaines expertises, elles seraient peut-être utiles) sont incommodes et très longues ; d'un autre côté, il est à peu près impossible de répartir également la cellulose dans toute la préparation, attendu que, dans la mise en place du couvre-objet, les déplacements du liquide et de la cellulose sont difficiles à éviter.

Nous ajouterons qu'en ce qui concerne la détermination des proportions de coques d'arachides, on peut, par décantation, séparer ces coques de la cellulose du lin et de la grande généralité des matières végétales auxquelles elles sont associées, attendu que les coques d'arachides sont beaucoup plus lourdes. Il suffit, dès lors, de sécher le résidu et de le peser. Etant donnée la proportion de matière insoluble qu'on doit retrouver après un traitement identique, on remonte aisément au poids de coques primitivement introduit dans le mélange. Dans les conditions où nous nous plaçons (chauffage des liquides jusqu'à l'ébullition seulement), on retrouve environ les 70 p. 100 des coques. Avec une ébullition prolongée, de manière à isoler complètement la cellulose, ce résultat serait un peu moins élevé.

L'essai microscopique quantitatif que nous venons de décrire n'a pas la prétention d'être rigoureux ; pourtant il permet d'obtenir des résultats assez approchés de la vérité pour être considérés comme pratiques (les écarts entre plusieurs opérations, faites sur un même tourteau falsifié dans une proportion connue, ne dépassent pas habituellement un dixième ou un dixième et demi de l'impureté à évaluer). Il a l'inconvénient d'être assez fastidieux. Mais nous n'avions pas le choix dans les moyens, et, pour ne pas avouer notre impuissance, il nous a bien fallu l'adopter.



## Sur les réactions de Kreis pour la recherche des graisses anciennes,

Par M. le Dr HANS KREIS, professeur à l'Université de Bâle.

Je trouve, dans les *Annales de chimie analytique* du 15 février 1906, p. 51, une note de M. R. Marcille, que je ne peux laisser sans réponse.

Tout d'abord, il n'est pas exact que j'aie préconisé la réaction de Bishop pour reconnaître les huiles qui ne donnent plus la réaction de Bellier. La réaction de Bishop consiste dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'huile de sésame *vieille*. C'est moi, par contre, qui ai démontré, en 1899, que toutes les graisses, et non seulement, comme semble le croire M. Marcille, les huiles de graines seules, quand elles ont vieilli ou quand on les a exposées à la lumière, donnent une coloration verte lorsqu'on les agite avec de l'acide chlorhydrique et de l'huile de sésame *fraîche* (1). Voilà donc une réaction tout à fait nouvelle et tout à fait différente de celle de Bishop. Les observations de M. Marcille sur l'huile d'olive et sur d'autres graisses ne sont par conséquent qu'une constatation des expériences faites par moi il y a sept ans.

M. Marcille commet une deuxième erreur en confondant ma réaction à la phloroglucine avec une petite modification que M. Wiedmann a indiquée en 1904 pour la manière d'opérer en employant cette réaction. Afin de réserver mes droits de priorité, je répète que c'est moi qui, en 1902, ai découvert que, dans la réaction citée ci-dessus, on peut avantageusement remplacer l'huile de sésame fraîche par certains phénols, avec lesquels on obtient de très belles colorations (2). En premier lieu, j'avais indiqué seulement la résorcine et la phloroglucine, mais, plus tard, en 1903, j'ai démontré que ces réactions peuvent être obtenues avec tous les phénols ayant au moins deux groupes d'hydroxyle dans la position méta (3). En voici quelques exemples :

Phénols	Coloration
Résorcine.....	Violet
Phloroglucine.....	Rouge
Pyrogallol.....	Violet
Oxyhydroquinone....	Vert
Sésamol (4).....	Vert
Naphtorésorcine.....	Vert

(1) *Chemiker Zeitung*, 1899, p. 802.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1902, p. 4044.

(3) *Chemiker Zeitung*, 1903, p. 316.

(4) *Chemiker Zeitung*, 1903, p. 4030, et 1904, p. 956.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Dosage de petites quantités de chloroforme dans l'air, le sang et les liquides aqueux** — M. NICLOUX (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 15 et 29 janvier 1906). — On dose généralement le chloroforme en utilisant la réaction de Dumas, qui consiste à faire agir la potasse caustique en tube scellé sur le chloroforme ; il se forme du chlorure de potassium, et l'on dose le chlore.

Ce procédé nécessite l'emploi d'un tube scellé ; M. Nicloux a cherché à éviter cette complication ; il prend un ballon bouché au liège et communiquant avec un réfrigérant à reflux ; il introduit dans le ballon une solution alcoolique titrée de chloroforme, puis de l'alcool pour compléter le volume de 60 cc., et 10 cc. de potasse alcoolique à 10 p. 100, exempte de chlorures ; il porte à l'ébullition pendant une heure ; après refroidissement, il ajoute 15 cc. d'eau ; il neutralise en présence de la phénolphtaléine comme indicateur, et il titre à l'aide du nitrate d'argent.

M. Nicloux a constaté qu'en plaçant dans le ballon de très petites quantités de chloroforme, il les retrouvait presque intégralement au dosage.

Il a donc appliqué son procédé au dosage du chloroforme dans l'air, et, pour cela, il fait passer l'air dans deux barboteurs placés à la suite l'un de l'autre et contenant de l'alcool à 95° ; en général, le premier barboteur contient tout le chloroforme.

Lorsqu'il s'agit du sang ou d'un liquide aqueux, M. Nicloux ajoute au sang ou au liquide cinq fois son volume d'alcool à 80°-95° acidifié par l'acide tartrique ; il distille et recueille le distillatum dans 10 cc. d'alcool à 95° ; il distille le tiers de ce distillatum, qui contient tout le chloroforme, et il procède au dosage d'après le procédé ci-dessus indiqué.

M. Nicloux a dosé le chloroforme dans le sang de chiens soumis à l'anesthésie chloroformique, et cela avant, pendant et après l'anesthésie.

La dose anesthésique varie d'un animal à l'autre ; elle est voisine de 50 milligr. pour 100 cc. de sang.

La dose mortelle est tout aussi variable, et la marge entre la dose mortelle et la dose anesthésique est relativement très faible.

Lorsque l'administration du chloroforme a cessé, le chloroforme s'élimine très rapidement, surtout au début ; au bout de 5 minutes, la quantité de chloroforme a baissé d'environ moitié dans le sang ; au bout de 3 heures, le sang n'en contient plus que 7 milligr. par 110 cc. ; il a à peu près disparu au bout de 7 heures.

**Présence de l'arsenic dans les glycérines dites pures.** — M. GALIMARD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 février 1906). — M. Bougault a signalé la présence, dans les glycérines commerciales, d'une certaine quantité d'arsenic directement décelable par les réactifs chimiques (1). M. Galimard a constaté que les glycérines dites pures contiennent des traces d'arsenic sous forme de composés non décelables directement par l'appareil de Marsh.

Pour mettre en évidence la présence de l'arsenic, on ajoute à la glycérine un volume double d'eau distillée acidulée par 1 p. 100 de  $\text{SO}_3\text{H}^2$  pur; on fait bouillir pendant 10 heures, en ayant soin de munir le ballon d'un réfrigérant à reflux; après refroidissement, le mélange donne avec l'appareil de Marsh l'anneau caractéristique.

Cela prouve que l'arsenic se trouve dans la glycérine sous forme d'un composé qui ne se dissocie pas dans les conditions ordinaires de fonctionnement de l'appareil de Marsh; pour que les réactions apparaissent, il faut dissocier le composé arsenical par le procédé indiqué par M. Galimard.

M. Galimard croit que le composé arsenical qui existe dans les glycérines pures, et qui a jusqu'ici passé inaperçu, est à l'état d'éther arsénieux et provient de l'acide sulfurique employé dans la fabrication des glycérines brutes.

---

### **Empoisonnements causés par l'arséniate de soude employé en charcuterie pour du nitrate de potasse.**

— Les charcutiers ont l'habitude d'ajouter au saucisson du nitrate de potasse, qui possède, on le sait, la propriété de conserver à la viande une couleur rouge. Or, le D<sup>r</sup> Hébert a signalé récemment à la Société des sciences médicales d'Angers plusieurs cas d'empoisonnement survenus chez des personnes qui avaient mangé du saucisson acheté chez un même charcutier.

Le saucisson ayant été analysé par M. Viaud, d'Angers, il fut constaté qu'il contenait une quantité d'arsenic assez considérable; le charcutier, questionné, répondit qu'il ajoutait à son saucisson du nitrate de potasse, et l'on constata, en effet, que le sel dont il se servait était de l'arséniate de soude, qui avait été délivré par erreur au charcutier à la place de sel de nitre.

M. Hébert estime que, pour prévenir de semblables accidents toujours possibles, il devrait être interdit aux charcutiers d'ajouter du sel de nitre à leurs produits pour leur donner une plus belle apparence.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 332.

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Densité de l'acide azotique.** — MM. VELEY et MANLEY (*The Analyst*, 1906, p. 61). — Les auteurs ont purifié l'acide qui leur a servi de la manière suivante : l'acide commercial pur est distillé, et le distillatum est redistillé en présence de nitrate d'argent et de nitrate de baryum, afin d'éliminer HCl et SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> ; on fait passer un courant d'oxygène ozonisé dans l'acide distillé, et finalement celui-ci est fractionné dans le vide à la plus basse température possible. Dans ces conditions, l'acide obtenu contient 99,8 p. 100 d'AzO<sup>3</sup>H, avec 1 partie pour 1.000.000 d'acide nitreux, 4 parties pour 1.000.000 de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> et 3 parties pour 1.000.000 d'acides halogénés. L'acide est débarrassé de l'eau restant par un appareil spécial (*Phil. trans.*, 1890, A. 363); finalement, le produit obtenu contient 99,97 p. 100 d'AzO<sup>3</sup>H.

Les auteurs emploient, pour le titrage des diverses dilutions de cet acide, une solution de soude caustique préparée au moyen du sodium et de la vapeur d'eau et titrée avec une solution normale de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> titrée elle-même avec du carbonate de soude.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus par les auteurs et par divers autres opérateurs :

Densité :	1.485	1.490	1.495	1.500	1.505	1.510	1.515	1.520
Pourcentage donné par :								
1° Lunge et Rey . . . . .	87.7	89.6	91.6	94.1	96.4	98.1	99.1	99.7
2° Veley et Mauley . . . . .	87.5	89.6	91.1	94.0	96.5	97.8	98.7	99.8
3° Ferguson . . . . .	87.6	89.7	91.4	93.7	—	—	—	—
4° Moyenne des trois dé- terminations précé- dentes . . . . .	87.6	89.6	91.4	93.9	96.4	97.9	98.9	99.8
5° Winteler . . . . .	86.3	88.2	90.2	91.8	93.6	95.6	97.3	99.7
Différence entre 4 et 5 . .	- 1.3	- 1.4	- 1.2	- 2.1	- 2.8	- 2.3	- 1.6	- 0.4

H. C.

**Densité de l'acide azotique.** — M. PUTZER (*The Analyst*, 1906, p. 62). — L'auteur décrit la purification de l'acide nitrique. 150 gr. de cet acide, évaporés dans une capsule de platine, laissent à l'évaporation un résidu parfaitement visible, mais impondérable; cet acide est complètement exempt d'acide nitreux (dilué avec de l'eau [5 : 1] et additionné d'une goutte de permanganate de potassium N/10, la coloration rosée persiste pendant une heure), de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>, d'HCl et d'iode.

Il emploie, pour le titrage, une solution N/5 de carbonate de soude et, comme indicateur, le méthylorange en solution très diluée. Le poids spécifique était déterminé par un densimètre donnant les trois premières décimales directement, tandis que la quatrième était trouvée par approximation.

Poids spécifique	AzO <sup>3</sup> H p. 100	Poids spécifique	AzO <sup>3</sup> H p. 100
$\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	—	$\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	—
1,4878	89,19	1,5018	95,51
1,4908	90,40	1,5033	96,13
1,4923	90,98	1,5043	96,59
1,4943	91,79	1,5058	97,21
1,4958	92,52	1,5073	97,76
1,4973	93,22	1,5103	98,62
1,4988	93,93	1,5128	99,20
1,4998	94,53	1,5163	99,75

H. C.

**Emploi du persulfate d'ammoniaque pour le dosage du chrome dans l'acier.** — M. HARRY-EDWARD WALTERS (*Journ. of the amer. chem. Society*, décembre 1905, p. 1550).

— On pèse 1 gr. 25 d'acier, qu'on attaque dans un bécber, par 35 cc. de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> dilué à 1/5; on ajoute une petite quantité de persulfate d'ammoniaque pour oxyder le fer et les matières carbonées; on dilue à 100 cc.; on ajoute 40 cc. d'une solution d'azotate d'argent à 4 p. 1000, puis un excès de persulfate d'ammoniaque (5 à 7 gr.), et l'on porte à l'ébullition. Celle-ci est maintenue pendant cinq minutes, afin de détruire l'excès de persulfate; on refroidit la solution; on la transvase dans une fiole jaugée, et l'on amène à 500 cc.

100 cc. de la solution précédente sont mesurés dans une fiole jaugée et mis de côté; le reste du liquide, soit 400 cc. (correspondant à 1 gr. de l'échantillon) est transvasé dans un bécber; on ajoute un volume exactement mesuré d'une solution de sulfate ferreux, et l'excès de celui-ci est titré avec une solution de permanganate de potasse, jusqu'à obtention de la coloration rose caractéristique.

Le nombre de cc. de permanganate employé, diminué du nombre de cc. de cette solution qu'exige le volume total de la solution de sulfate ferreux ajouté, donne le volume de permanganate employé par le chrome et le manganèse.

Le contenu de la fiole jaugée à 100 cc., qui avait été préalablement mis de côté, est transvasé dans une capsule de porcelaine et titré avec une solution d'arsénite de soude, jusqu'à obtention d'une coloration jaune brillant.

Le nombre de cc. de solution d'arsénite employée, multiplié

par la valeur de celle-ci en manganèse, donne la teneur en manganèse.

Le volume du permanganate employé par le chrome est trouvé en calculant la quantité de manganèse déterminée plus haut, qui correspond à un certain nombre de cc. de la solution de permanganate, et en soustrayant ce nombre du volume total de celui exigé pour le chrome et le manganèse. Pour avoir la teneur de celui-ci, il n'y a plus qu'à multiplier le nombre de cc. calculé par la quantité de chrome auquel correspond la solution.

**RÉACTIFS.** — *Arsénite de soude.* — Cette solution est celle de Blair (1); elle est titrée avec un acier chromé dont la teneur en manganèse est connue. Un mélange d'une solution de chrome pur et d'une solution de manganèse pur peut être aussi employé.

*Solution de permanganate de potasse.* — Cette solution est faite en dissolvant 1gr.82 de permanganate de potasse dans un litre d'eau.

*Solution de sulfate ferreux.* — Cette solution est obtenue en dissolvant 22gr.5 de sulfate double de fer et d'ammoniaque, ajoutant 30 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré et diluant à un litre.

Il n'est pas nécessaire que la solution de permanganate soit exactement équivalente à celle du sulfate ferreux ; comme le titre de celle-ci change assez facilement, on doit, avant chaque essai, ou tout au moins chaque jour, déterminer la concordance des deux solutions.

La solution de permanganate peut être titrée au moyen du fer ou par l'emploi d'un sel de chrome pur. Si elle est titrée au moyen du fer, la valeur en chrome est déterminée par l'équation : 167,7 : 52,1 :: valeur en fer :  $x$  = valeur en chrome.

Quant à la valeur en manganèse elle est déterminée par l'équation :

$$279,5 : 55 :: \text{valeur en fer} : x = \text{valeur en manganèse.}$$

Si la solution est titrée avec un sel de chrome pur, la valeur en manganèse est obtenue par l'équation :

$$260,5 : 165 :: \text{valeur en chrome} : x = \text{valeur en manganèse.}$$

H. C.

---

**Dosage du silicium dans la fonte.** — M. H.-E. DILLER (*Foundrymen's Assoc.*, 1905). — Le Comité de la section métallurgique de cette Association a décidé d'adopter la méthode suivante comme méthode officielle de dosage du silicium dans la fonte.

*Mode opératoire.* — On pèse 1 gr. de l'échantillon ; on ajoute 30 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1,136$ ), puis 5 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ; on évapore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées blanches ; on reprend par l'eau, et l'on fait bouillir pour dissoudre le sulfate fer-

(1) *Chemical Analysis of Iron*, 5<sup>e</sup> édition, p. 121.

feux ; on filtre sur filtre sans cendres ; on lave une fois à l'eau chaude, une fois avec HCl, puis trois ou quatre fois avec de l'eau chaude ; on calcine ; on pèse et l'on évapore avec quelques gouttes de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  concentré et 4 ou 5 cc. d'acide fluorhydrique ; on calcine lentement et l'on pèse.

On multiplie la différence des pesées par 0,4702.

P. T.

---

**Sur la précipitation de l'or métallique.** — M. P. E. JAMESON (*Journ. of amer. chemical Society*, 1903, p. 1444). — La méthode suivante permet de précipiter l'or à l'état métallique en une ou deux minutes et de donner à celui-ci un aspect analogue à celui du chlorure d'argent.

Une baguette de nitrite de potassium pesant environ 5 gr. est placée dans une solution de 1 gr. de chlorure d'or dans 30 cc. d'eau ; on ajoute en une seule fois 5 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  concentré ; aussitôt que la réaction brusque a été terminée, on ajoute une nouvelle baguette de nitrite de potassium de même poids, et l'on agit jusqu'à ce que la réaction soit de nouveau finie. L'or se dépose au fond du récipient sous la forme de flocons de couleur noir-brunâtre, que surnage un liquide parfaitement limpide. Ces flocons, lorsqu'ils sont séchés, sont plus jaunes que l'oxyde de cadmium calciné.

H. C.

---

**Séparation et dosage de l'arsenic, du vanadium et du molybdène.** — MM. C. FRIEDHEIM, O. DECKER et E. DIEM (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1903, p. 665). — Pour doser l'arsenic, le vanadium et le molybdène, lorsqu'ils se trouvent ensemble, on sépare par  $\text{H}_2\text{S}$  l'arsenic et le molybdène de leur solution sulfurique ; on recueille le précipité sur un filtre et on lave ; le filtratum est mis dans une capsule en porcelaine et soumis à l'évaporation au bain-marie. Les sulfures qui se trouvent sur le filtre sont dissous par quelques gouttes d'eau de brome ; l'excès de brome est chassé par évaporation ; on termine l'oxydation au moyen d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , et l'on précipite finalement l'arsenic par la mixture magnésienne.

Il n'est pas nécessaire de faire une double précipitation de l'arsenic à l'état d'arséniate-ammoniac-magnésien, tant qu'on a, pour 1 mol. de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 9 mol. de  $\text{MoO}_3$  au plus.

Aussitôt que la teneur du molybdène passe cette limite, on a des résultats trop forts, car, en ajoutant de la mixture magnésienne, il se dépose du sulfate basique de magnésie. Dans ce cas, on est forcé de précipiter l'arsenic en deux fois. Le filtratum de la première précipitation de l'arsenic sert pour le dosage du molybdène ; on chauffe légèrement cette solution en présence d'un peu de polysulfure d'ammonium ; on acidule légèrement par HCl et le

sulfure de molybdène ainsi précipité est filtré dans un creuset de Gooch, puis pesé à l'état de  $\text{MoO}_3$ .

Le vanadium est dosé dans le premier filtratum provenant de la précipitation par  $\text{H}_2\text{S}$ , au moyen du permanganate de potasse, après avoir chassé  $\text{H}_2\text{S}$  en excès.

On peut séparer l'arsenic du vanadium et du molybdène par distillation de l'arsenic, en faisant bouillir la solution des 3 sels en présence de KI et d' $\text{HCl}$  et en employant l'appareil de Bunsen-Finkener, dans lequel le ballon de distillation a une capacité de 100 cc.

Pour conduire l'opération, on emploie, pour 1 gr. de substance, de 1 gr. à 1 gr.5 de KI et 70 cc. de  $\text{HCl}$  ( $D = 1,19$ ); au début de la distillation, c'est-à-dire avant d'avoir chassé complètement l'iode, on réduit sensiblement la flamme, afin d'empêcher que l'iode bouche le tube de distillation; au bout de 20 minutes, l'arsenic est distillé; le distillatum est filtré sur du coton de verre, pour le séparer de l'iode qui a distillé; on ajoute de l'eau de chlore, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse; on reprend le résidu par l'eau; on le transvase dans un creuset de platine; on l'évapore, et l'on chauffe le creuset pendant  $1/2$  heure à une température de  $435-450^\circ$ ; on laisse ensuite refroidir le creuset dans un dessiccateur contenant de l'acide phosphorique; on le place dans un pèse-flacon bien fermé, et l'on pèse après refroidissement. L. G.

**Séparation de l'acide niobique d'avec l'acide tungstique.** — M. BEDFORD (*Journ. of amer. chemical Society*, 1905, p. 1220). — La méthode suivante a été employée par l'auteur pour la séparation de l'acide niobique et de l'acide tungstique dans les analyses de niobotungstates. On ajoute du nitrate mercureux et un léger excès d' $\text{AzO}_3\text{H}$  à la solution contenant les acides niobique et tungstique; puis on ajoute de l'oxyde mercurique récemment précipité, et le tout est porté à l'ébullition pendant cinq minutes; aussitôt que le précipité est déposé, on le filtre; on le lave avec de l'eau bouillante; on le sèche et on le calcine; il est constitué par  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ . Ce mélange d'oxydes est fondu avec du carbonate de potasse (il ne faut pas employer de carbonate de soude, parce que les sels de soude sont beaucoup moins solubles que les sels de potasse). Le produit de la fusion est dissous dans 150 cc. d'eau; la solution ainsi obtenue est additionnée de liqueur magnésienne semblable à celle qu'on emploie pour le dosage de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; après un repos de plusieurs heures, le précipité est lavé, séché, puis calciné. Le résidu obtenu est fondu avec du bisulfate de potasse; le produit de cette fusion est additionné d'eau et porté à l'ébullition; le produit insoluble est filtré, lavé, calciné et pesé comme  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . L'acide tungstique est déterminé par différence. H. C.



**Dosage du bismuth et sa séparation d'avec le cuivre, le cadmium, le mercure et l'argent.** —

MM. A. STACHLER et W. SCHARFENBERG (*The Analyst*, 1906, p. 54). — Cette méthode est basée sur la précipitation du bismuth par le phosphate de soude.

A 10 ou 20 cc. de la solution du sel de bismuth (0 gr. 1 à 0 gr. 2 de Bi) on ajoute suffisamment d'eau pour obtenir 300 ou 400 cc. ; on chauffe à l'ébullition, et le précipité de sel basique est redissous par addition de la plus petite quantité possible d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; le liquide bouillant est traité par une solution également bouillante de phosphate de soude tribasique à 10 p. 100 ; la quantité à employer de celle-ci dépend surtout de la proportion d'acide libre présent, et, en présence de beaucoup d' $\text{HCl}$ , il est nécessaire d'employer une plus grande proportion de phosphate de soude.

Si la solution est devenue alcaline, il faut la rendre acide par addition d'un peu d' $\text{AzO}^3\text{H}$ .

Après avoir fait bouillir pendant quelques instants, on laisse déposer le précipité ; le liquide surnageant est essayé avec le phosphate, et, si la précipitation est complète, le précipité est filtré à chaud sur un creuset de Gooch, lavé avec de l'eau chaude contenant 1 p. 100 d' $\text{AzO}^3\text{H}$  et quelques traces de nitrate d'ammoniaque, puis séché à  $120^\circ$ , calciné pendant 5 à 10 minutes sur le bec Bunsen et pesé à l'état de  $\text{BiPO}_4$ .

*Séparation du bismuth et du cuivre.* — Le bismuth est précipité comme il a été décrit plus haut, tandis que le cuivre est précipité dans le filtratum par l'hydrogène sulfuré et pesé à l'état de sulfure de cuivre. Une détermination électrolytique ne donne pas de résultat exact en présence d' $\text{HCl}$ .

*Séparation du bismuth et du cadmium.* — Après la séparation du bismuth à l'état de phosphate, le cadmium est déterminé par l'électrolyse du filtratum rendu ammoniacal et additionné de cyanure de potassium, à condition cependant qu'il n'y ait pas d' $\text{HCl}$ . Si cet acide existe, il faut précipiter le cadmium à l'état de sulfure et redissoudre celui-ci par  $\text{AzO}^3\text{H}$  ; on procède ensuite à l'électrolyse après addition d'ammoniaque et de cyanure de potassium.

*Séparation du bismuth et du mercure.* — Le filtratum séparé du phosphate de bismuth est traité par un grand excès d' $\text{HCl}$ , puis par un excès d'ammoniaque ; s'il se forme un précipité, celui-ci est redissous par  $\text{HCl}$ , et la solution est rendue de nouveau ammoniacale ; on chauffe le liquide à l'ébullition, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; au bout de 5 à 10 minutes, le sulfure de mercure se sépare, et il ne contient aucune trace de soufre libre. Il est réuni sur un creuset de Gooch, lavé avec de l'eau chaude, de l'alcool et de l'éther, puis séché à  $105^\circ$  et pesé.

*Séparation du bismuth et de l'argent.* — Dans ce cas, le bismuth

ne peut être séparé qu'en l'absence d'HCl. L'argent reste dans le filtratum et peut être déterminé par les méthodes usuelles.

*Séparation du plomb et du bismuth.* — On peut concevoir une méthode de séparation de ces deux métaux qui serait basée sur leur précipitation à l'état de phosphates et la redissolution du phosphate de plomb par ébullition du précipité avec une solution nitrique diluée (t. p. 100) (1).

H. C.

---

**Analyse du chlorure de zinc.** — *Engineering News*, 1905, p. 103). — Cette méthode d'analyse est celle proposée par l'Association américaine pour la conservation des bois.

*Dosage du chlorure de zinc.* — On prend 5 cc. de chlorure de zinc, qu'on additionne de 100 cc. d'eau ; on ajoute 2 gouttes d'une solution saturée de chromate de potassium, puis on verse en agitant une solution titrée de nitrate d'argent à 16 gr.996 par litre, jusqu'à coloration rougeâtre.

On calcule la quantité de chlorure de zinc pour 100 en multipliant le nombre de cc. de nitrate d'argent par 0,68 et divisant le produit par le chiffre obtenu en multipliant le nombre de cc. de chlorure de zinc prélevé par la densité du chlorure.

Le laboratoire de l'*Union Pacific Preserving Works* procède ainsi :

On pulvérise 10 gr. de chlorure de zinc fondu et écrasé entre deux feuilles de papier filtre ; on les met rapidement dans un flacon et l'on pèse.

On verse dans un vase contenant 500 cc. d'eau, puis on pèse le flacon sec ; la différence donne le poids du chlorure ; on couvre le vase, et on laisse en repos pendant 12 heures ; on filtre, puis on lave à l'eau froide, jusqu'à ce que le filtratum ne contienne plus trace de chlorure ; on sèche à 100° et l'on pèse. On a ainsi le chlorure de zinc basique. La partie filtrée est diluée à 1 litre.

*Dosage du fer.* — On fait bouillir 30 cc. de la solution, et l'on précipite par  $AzH_3$  ; on filtre et on lave 4 à 5 fois à l'eau chaude. Le précipité est redissous dans HCl et reprécipité par  $AzH_3$  ; on filtre ; on lave ; on incinère, et l'on pèse  $Fe_2O_3$ .

*Dosage du zinc.* — A la liqueur filtrée du fer, on ajoute une solution concentrée de carbonate de soude, jusqu'à réaction légèrement alcaline. Le zinc se précipite sous forme de carbonate ; on fait bouillir pendant 15 minutes ; on décante ; on lave par décantation ; on filtre ; on lave ; on incinère, et l'on pèse l'oxyde de zinc.

*Dosage des chlorures.* — Par une solution normale de nitrate d'argent.

(1) Les solutions neutres de sels plombiques sont précipitées quantitativement par le phosphate de soude, mais le précipité est constitué par les trois différents phosphates, lesquels, par une longue ébullition, donnent finalement le phosphate tribasique.

*Dosage de l'acidité libre.* — On dissout 40 gr. de chlorure de zinc fondu dans 100 cc. d'eau, et l'on dose au méthylorange.

Le zinc dosé dans la solution aqueuse est compté comme chlorure de zinc, le chlore dosé au nitrate d'argent correspondant au zinc de l'oxyde.

P. T.

---

**Méthode rapide pour l'analyse du spath fluor.** — M. A. W. GRÉGORY (*Chem News*, 1905, II, p. 184). — La méthode suivante peut être considérée comme très pratique pour le dosage du fluorure de calcium dans le spath fluor, lorsque ce dernier ne contient que des carbonates et de la silice, et en tenant compte de ce que ce dosage doit être fait sur l'échantillon préalablement séché à 120°.

L'acide carbonique est dosé par calcination de 2 gr. du minéral au rouge, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids.

Une autre prise d'essai de 2 gr. est traitée dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique chimiquement pur ; on évapore ce dernier ; on calcine le résidu, puis on pèse. Le carbonate de chaux est transformé en fluorure de calcium, et la perte de poids obtenue est due à la présence de la silice, en tenant compte cependant de la quantité de carbonate trouvée par un premier essai.

Lorsque la silice se trouve en partie libre et en partie à l'état de silicate, cette dernière détermination n'est pas absolument exacte.

Une autre portion du minéral de 2 gr. est chauffée dans une capsule de platine avec  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , auquel on ajoute de l'acide fluorhydrique, si le minéral contient beaucoup de silice ; l'excès de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  est chassé ; le résidu de l'attaque est calciné, puis pesé.

Dans cette opération, le poids primitif du minéral a augmenté, ce qui est dû d'abord à la transformation du fluorure de calcium en sulfate de chaux, d'autre part à la transformation du carbonate de chaux en sulfate, mais, connaissant la proportion de ce dernier composé et aussi celle de la silice, on peut calculer facilement la teneur réelle en fluorure de calcium.

H. C.

---

**Dosage de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfure de sodium.** — MM. DUPREJUN et W. KORN (*Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1905, p. 225). — Une solution d'hyposulfite, de sulfite et de sulfure de sodium, traitée par HCl ou  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , donne du soufre et un dégagement de  $\text{SO}^2$ , tandis que, si l'on traite par l'acide acétique à froid, le soufre ne se sépare pas ; le soufre est mis en liberté à chaud. Les auteurs ont observé que, même à chaud, l'acide acétique ne décompose pas l'hyposulfite, lorsque, pour une molécule d'acide acétique, il y a au moins trois molécules d'acétate de sodium. Cette réaction permet de doser l'hyposul-

fité en présence du sulfite, car ce dernier, en présence de l'acide acétique et de l'acétate de soude à chaud, est décomposé quantitativement, tandis que l'hyposulfite n'est pas touché, et, après refroidissement, on peut titrer l'hyposulfite par l'iode.

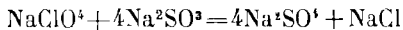
S'il y a beaucoup de sulfite, il faut que l'ébullition soit plus prolongée, afin de chasser les dernières traces de  $\text{SO}^2$ . On peut abrégier la durée de l'ébullition en oxydant les dernières traces de  $\text{SO}^2$  au moyen du chlorate de potasse. On fait bouillir pendant 20 minutes 10 cc. d'hyposulfite de soude N/10 et 5 cc. de sulfite de soude N/10 avec 10 cc. d'acide acétique 2N et 30 cc. d'acétate de soude 2N; on ajoute ensuite 1 gr. de chlorate de potasse; on arrête l'ébullition, et, après refroidissement, on titre l'hyposulfite.

S'il s'agit d'un mélange d'hyposulfite, de sulfite et de sulfure de sodium, on fait un premier titrage à l'iode; dans un deuxième essai, on élimine le sulfure par le carbonate de cadmium, et le filtratum est divisé en deux parties. Dans l'une, on détermine la somme de l'hyposulfite et du sulfite par la méthode de Finkencr-Volhard, et, dans l'autre partie, on détermine l'hyposulfite par la méthode décrite ci-dessus.

L. G.

---

**Dosage du perchlorate de soude dans le salpêtre du commerce.** — M. H. LEMAITRE (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1905, p. 26). — La méthode qui repose sur la réaction



a été modifiée par l'auteur de la façon suivante : 5 gr. de salpêtre sont broyés finement avec 3 gr. de sulfite de soude pur et sec; on chauffe le mélange jusqu'à fusion dans une capsule de platine. La masse fondue est dissoute dans l'eau; on précipite à chaud par 200 cc. d'une solution de nitrate de baryte à 4 p. 100, et l'on recueille le précipité comme à l'habitude; le filtratum est chauffé avec 8 cc. 2 de lessive normale et 1 gr. 2 de persulfate de soude; on filtre; le filtratum est neutralisé exactement par l'acide acétique, et l'on dose le chlore à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent, en présence du chromate de potasse comme indicateur. Des deux dosages on déduit la teneur du salpêtre en perchlorate.

C. F.

---

**Recherche de l'acétone dans l'urine par l'aldéhyde salicyllique en présence de la potasse.** — M. FROMMER (*Apotheker Zeit.*, 1905, p. 629). — L'auteur prend 10 cc. d'urine, à laquelle il ajoute 1 gr. de potasse solide et 10 à 12 gouttes d'aldéhyde salicyllique; il chauffe à 70°; si l'urine contient de l'acétone, il se forme, au fond du tube, un anneau rouge.

Si l'aldéhyde salicylique n'est ajoutée qu'après dissolution de la potasse, la coloration est jaune, mais, avec le temps et la chaleur, cette coloration jaune passe au rouge.

D'après l'auteur, il se forme de l'oxybenzalacétone par l'action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétone, et ce composé est transformé par la potasse en dioxydibenzalacétone, dont les sels de potasses sont rouges.

---

**Conservation du lait.** — MM. H. SHERMAN, HAHN et METTLER (*Journ. of amer. chem. Society*, 1905, p. 1060). — Les auteurs ont trouvé que, dans le lait conservé à la température de 20 à 25°, sans addition d'aucun conservateur, le sucre de lait diminue rapidement et que l'acidité augmente pendant les trois ou six premiers jours ; au bout de ce temps, la fermentation se produit plus lentement, mais la destruction du lactose et la formation d'acide ne sont pas encore complets, même après quatre semaines. Le développement de l'acidité dans le lait est diminué par l'addition d'environ 0,1 p. 100 d'eau oxygénée, de fluorure de sodium, de salicylate de soude, ou d'un mélange à parties égales d'acide borique et de borax.

L'eau oxygénée se décompose si rapidement que, dans la recherche de celle-ci, il est difficile de déterminer la quantité ajoutée.

H. C.

---

**Recherche du tabac et du sumac dans les désincrustants.** — M. CHESTER AHLUM (*Journ. of Franklin Inst.*, 1905, p. 369). — Dans les désincrustants pour chaudières, certains fabricants emploient des substances végétales riches en tannins, tels que le sumac et le tabac.

L'auteur exécute, à l'aide du microscope, la recherche de ces deux ingrédients.

**Mode opératoire.** — Si le produit contient de la soude ou de ses composés, on le fait bouillir dans l'eau ; on filtre, et on lave soigneusement ; le filtre est ensuite percé, et le produit est passé avec le moins d'eau possible dans une solution concentrée d'hypochlorite de chaux ; lorsque les fibres végétales sont décolorées, on les lave soigneusement avec de l'eau, puis on les introduit dans une solution à 30 p. 100 d'alcool ; au bout de cinq minutes de digestion, on les passe dans une solution alcoolique à 35 p. 100 de carmin de borax de Grenacher, en les y laissant jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment colorées ; ensuite on les enlève, et on les lave avec l'alcool à 35°, puis on les introduit dans une solution faible de vert à l'iode ; au bout de quelques minutes, on les enlève ; on les lave à l'alcool absolu, puis on les plonge dans l'huile de cèdre.

Les fibres peuvent alors être examinées à la manière ordinaire, sous un faible grossissement.

*Caractéristiques.* — Les diverses parties du tabac ne sont pas toutes employées dans ces désincrustants ; on utilise ordinairement la tige et les nervures, à cause de leur faible valeur commerciale.

Les tiges sont presque entièrement composées de tissu fibro-vasculaire, et les cellules sont allongées (fig. 2). Le vert à l'iode les colore fortement et facilement.

Les feuilles se distinguent par leurs cellules irrégulières et leurs stomates abondants.

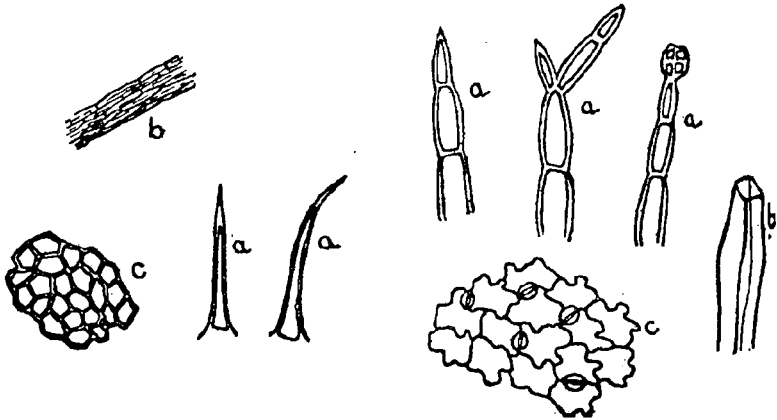


Fig. 1. — *Sumac*.

*a. a.* Poils. — *b.* Tissu fibro-vasculaire. — *c.* Cellules des feuilles.

Fig. 2. — *Tabac*.

*a a a.* Poils. — *b.* Cellule prismatique du tissu fibro-cellulaire. — *c.* Cellules des feuilles avec stomates.

Les poils, qu'on rencontre quelquefois, sont multicellulaires et offrent trois aspects : simples, bifides ou présentant un amas de petites cellules à leurs extrémités.

Les feuilles de sumac, qui sont également employées, se distinguent par leurs cellules polyédriques.

Les poils sont unicellulaires. Les amas de fibres vasculaires ressemblent à ceux du tabac, mais les cellules sont beaucoup plus petites (fig. 1).

Le sumac, contrairement au tabac, ne se colore pas par le carmin au borax, tandis qu'il se colore par le vert à l'iode.

Sumac	Tabac
—	—
Se décolore lentement.	Se décolore rapidement.
Se colore facilement par le vert à l'iode.	Se colore facilement par le vert à l'iode.
Se colore difficilement ou pas du tout par le carmin de borax.	Se colore facilement par le carmin de borax.

Sumac	Tabac
Tissu fibro-vasculaire, composé de cellules allongées, plus petites que celles du tabac.	Tissu fibro-vasculaire composé de grandes cellules allongées.
Feuille fibreuse polyédrique.	Feuille fibreuse irrégulière.
Poils unicellulaires.	Poils multicellulaires, simples, doubles ou lobulaires.
	P. T.

**Le chlorure de sodium en solution saturée comme réactif.** — M. TRALAPATANI (*Bulletin de pharmacie et de chimie de Roumanie* de septembre et octobre 1905). — Le chlorure de sodium en solution saturée, additionné d'acide acétique, précipite les albumoses dans l'urine; le précipité se dissout par la chaleur et se reforme par le refroidissement.

D'autres substances, telles que les sels de quinine ou de quinine, le chlorhydrate de naphtylamine et la diméthylamine donnent également des précipités avec la solution saturée de chlorure de sodium, mais les conditions qui président à la formation du précipité ne sont pas les mêmes, ce qui permet de différencier ces corps.

Avec le bromhydrate de quinine ou le sulfate de quinine, la solution saturée de chlorure de sodium donne un précipité amorphe, soluble à froid dans l'acide acétique.

Avec le chlorhydrate de naphtylamine, on obtient un précipité cristallin, abondant, peu soluble dans l'acide acétique à froid, très soluble à chaud; lorsqu'il est redissous, il ne se reforme plus par le refroidissement.

Avec la diméthylamine, il se forme un précipité cristallin, insoluble à froid, mais soluble à chaud dans l'acide acétique; par refroidissement, le précipité se reforme, mais il se forme en cristaux, tandis qu'avec les albumoses il est amorphe.

La même solution saturée de chlorure de sodium permet de différencier l'éthylamine, la diéthylamine et la triéthylamine; avec l'éthylamine, il ne se produit pas de précipité.

Avec la diéthylamine, nous avons vu plus haut qu'il se forme à froid un précipité.

Avec la triéthylamine, on n'obtient pas de précipité; l'acide acétique seul, sans solution de chlorure de sodium, donne un précipité.

**Dosage de l'alcool éthylique dans l'huile de fusel commerciale.** — M. SAMUEL F. BALL (*Journal of the Soc. of chemical industry*, XIV, 1905, p. 18). — Mélanger, dans une éprouvette à séparation graduée, 20cc. de l'échantillon à analyser avec 20cc. de benzol et 60cc. d'une solution saturée de chlorure de

sodium ; après séparation, lire soigneusement le volume de la solution de chlorure de sodium (on a constaté que la précipitation d'une petite quantité de chlorure de sodium qui se produit quelquefois ne produit pas d'erreur sensible dans la lecture du volume) ; mettre 50cc. de la solution de chlorure de sodium, après séparation, dans un ballon à distiller avec 60cc. d'eau ; distiller 50cc. et doser l'alcool qu'ils contiennent au moyen de la densité et de la température.

Le pourcentage d'alcool ainsi obtenu, multiplié par le nombre de cc. de la solution salée prise après séparation, représente le nombre de cc. d'alcool contenu dans la liqueur salée et par conséquent le nombre de cc. d'alcool contenu dans les 20 cc. de l'échantillon. Ce résultat, multiplié par 5, donne le pourcentage d'alcool éthylique contenu dans l'échantillon d'huile de fusel.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Le phosphate de chaux (gisements connus) et les exploitations aux Etats-Unis en 1905**, par L. P. JUMEAU, ingénieur-chimiste, directeur de la Compagnie des phosphates floridiens. 1 vol. in-8 de 200 pages, avec 34 fig. et une carte de la Floride (Vve Ch. Duxon, éditeur, 49, quai des Grands Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix : 10 fr. — La valeur du phosphate de chaux n'est plus contestée aujourd'hui. L'agriculture, le commerce et l'industrie retirent déjà de beaux bénéfices de son exploitation, mais l'avenir réserve à ce produit, autrefois dédaigné, un essor encore plus considérable.

M. L. P. Jumeau, dans ce livre, indique l'importance du phosphate de chaux pour l'agriculture et étudie spécialement les phosphates de la Floride, qui ont, depuis dix ans, pris une grande place sur le marché européen. Les méthodes nouvelles de minage, avec les prix de revient, sont indiqués en détail.

Ce livre sera d'une grande utilité pour les fabricants de superphosphates et d'engrais, pour les ingénieurs, géologues, chimistes, et pour tous ceux qui s'intéressent au développement de l'agriculture.

**Les inventions industrielles à réaliser, recueil de 525 questions à résoudre pour répondre aux besoins actuels de l'industrie**, par H. MICHEL, traduit de l'allemand par LOUIS DUVINAGE. — 1 vol. in 8 de 40 pages. Dunod et Pinat, éditeurs, quai des Grands Augustins, Paris. Prix : 2 fr. — L'auteur de cette brochure, M. H. Michel, ingénieur du Reichs-Patent-Amt (Office des brevets de l'empire allemand), y a coordonné 525 problèmes d'inventions recueillis par ses soins et émanant de l'élite des praticiens des pays industriels les plus divers, de telle sorte que M. Michel a cru devoir proposer la solution de ces problèmes à l'esprit inventif universel.

L'édition allemande, publiée il y a six mois, a déjà donné des résultats probants. En effet, parmi les problèmes qu'elle proposait, il s'en trouve un certain nombre qui sont complètement réalisés actuellement.



Augmenté d'environ 80 problèmes, la présente brochure, traduite par M. Duvinage, intéressera aussi bien les savants et les ingénieurs que les mécaniciens et les industriels.

---

**Agenda Dunod pour 1906 : Chimie**, par E. JAVET. — 1 vol de 300 pages (Dunod et Pinat éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris. Prix : 2 fr. 50. — Cet agenda contient, sous une forme condensée, les notions essentielles de physique, de chimie générale et analytique, des explications pratiques et une foule de tables et formules usuelles d'une recherche facile.

---

**Le titane**, par PELLET et FRIBOURG. — 1 brochure de 67 pages (extrait des *Annales de la science agronomique française et étrangère*). — Nous avons publié dans ce Recueil les travaux de ces auteurs relatifs au dosage du titane et à la présence de ce corps dans les sols et les végétaux.

---

**L'eau dans l'alimentation**, par LHUILLIER. — 1 brochure de 55 pages (Imprimerie de la *Dépêche d'Eure et-Loir*, à Chartres). — L'auteur étudie la question de l'alimentation en eau potable de la ville de Chartres.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Prix proposés pour la dénaturation de l'alcool.** — On sait que les articles 2 et 3 de la loi du 29 novembre 1905 instituent deux prix pour la découverte d'un dénaturant pour l'alcool et d'un système d'utilisation de l'alcool pour l'éclairage :

L'un, de 20.000 fr., au profit de la personne qui découvrira, pour l'alcool, un dénaturant plus avantageux que le dénaturant actuel et offrant au Trésor toutes les garanties contre la fraude ;

L'autre, de 50.000 fr., au profit de la personne qui découvrira un système d'utilisation de l'alcool pour l'éclairage, dans les mêmes conditions que le pétrole.

La Commission des méthodes d'analyse a fixé comme suit le programme à remplir par les concurrents :

1. *Dénaturant.* — 1° Le dénaturant doit offrir une odeur et une saveur qui le fassent repousser de la consommation de bouche ; ainsi, devraient être éliminés le moût de vin ou de dattes, les essences de thym, de romarin, d'aspic, l'infusion de laurier rose, etc.

2° Il ne doit pas présenter une odeur trop forte, trop repoussante, susceptible de nuire aux emplois domestiques et industriels de l'alcool dénaturé, ce qui exclut l'emploi de l'acétylène, de l'asa-fœtida, de l'essence d'ail, etc.

3° Il ne peut être constitué par une substance soluble qui, en laissant des dépôts sur les mèches ou dans l'ajutage des lampes, entraverait la combustion de l'alcool dénaturé, comme le sel marin, le sulfate de soude, l'alun, le chlorhydrate d'ammoniaque, le ferrocyanure, l'acide picrique, l'infusion de vinasses et de marcs moisies, de jus de tabac, de teinture d'aloès, etc.

4° Il ne peut être constitué par une substance sensiblement plus volatile ou moins volatile que l'alcool, ce qui indépendamment

d'autres inconvénients, permettrait de l'éliminer par distillation fractionnée. Parmi les substances à exclure pour ce motif, il est signalé, dans la première catégorie : l'éther, le sulfure de carbone, les essences légères de pétrole ou de houille, etc. ; dans la seconde : l'essence de térébenthine, le crésyl, le phénol, le pétrole, les goudrons de houille ou de boghead, de bouleau, le camphre, la naphthaline, etc.

5° Il ne doit renfermer aucune substance susceptible d'attaquer les organes métalliques des lampes ou des moteurs, tels que l'ammoniaque, la nitrobenzine, les phénols chlorés, l'acide sulfurique, le sulfure de carbone, etc.

6° Il ne doit pas être toxique, comme le bichlorure de mercure, le cyanure de méthyle, l'arséniat de soude, l'aniline, ni renfermer des substances vénéneuses, comme les extraits de jusquiame, d'aconit, de digitale, etc.

7° Il doit être assez économique pour ne pas entraver les emplois industriels et domestiques de l'alcool dénaturé.

8° Il ne doit pas exister normalement dans les alcools de commerce.

9° Il faut que sa présence dans l'alcool dénaturé puisse être facilement et sûrement constatée.

10° Il doit enfin, selon les termes mêmes de la loi, être plus avantageux que le dénaturant actuel et offrir au Trésor toutes les garanties contre la fraude.

II. *Utilisation de l'alcool pour l'éclairage.* -- Toute latitude est laissée aux inventeurs, pourvu que, conformément à la loi, le système présenté permette d'utiliser l'alcool dans les mêmes conditions que le pétrole.

Les inventeurs devront adresser, avec une notice détaillée à l'appui, leurs propositions, systèmes ou appareils à M. le chef du service des laboratoires du ministère des finances, 41, rue de la Douane, à Paris.

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michel, 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>.

**UN ABONNÉ** désirerait se procurer le n° du 15 août 1903 qui manque à sa collection et ce numéro n'existe plus au Bureau des *Annales*. Adresser les offres à M. le Dr Peytoureau, 14, Cours de Tourny, à Bordeaux.

*Le Gérant* : G. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Le réactif de Nessler pour déceler la présence de la saponaire,

Par M. JEAN VAMVAKAS, à La Canée.

Le réactif de Nessler, qui n'a, en chimie analytique, qu'un usage très limité, peut servir à déceler la présence de la saponaire (*Saponaria officinalis*).

Cette plante est communément employée dans l'industrie pour la fabrication des boissons mousseuses (limonades gazeuses, soda water, etc.), simultanément avec l'acide carbonique, et un décret en a interdit l'usage à La Canée.

C'est en analysant un liquide provenant d'Angleterre et introduit à La Canée sous le nom de *Liqueur Lautain*, vendue pour faire mousser les boissons gazeuses, que nous avons découvert la propriété que possède le réactif de Nessler de donner, en présence de la saponaire, une réaction spéciale.

La *Liqueur Lautain* présente les caractères suivants :

Coloration brune,  
Réaction acide,  
Densité (à 15°) = 1,140,  
Odeur de banane,  
Sucre 16 gr. p. 1.000.

La base de cette liqueur est l'extrait aqueux de racine de saponaire.

Cette liqueur mousse abondamment lorsqu'on l'agite vivement.

Additionnée d'eau, elle donne, avec le réactif de Nessler, les mêmes réactions que les boissons gazeuses qui en contiennent :

A. — Si l'on prend un certain volume, soit de *Liqueur Lautain* additionnée d'eau, soit d'une boisson gazeuse en contenant, soit d'une solution d'extrait aqueux de racine de saponaire, qu'on porte ces liquides à l'ébullition et qu'on les additionne, après refroidissement, de quelques gouttes de réactif de Nessler, on observe la formation d'un précipité d'autant plus abondant que le liquide renferme plus de *Liqueur Lautain* ou d'extrait de saponaire. Ce précipité présente une couleur qui varie du jaune vif au jaune-orangé foncé ; au bout de quelques heures, la couleur passe au vert-gris sale, puis au gris et finalement au gris de plomb.

MAR 1906.

La seule différence constatée consiste en ce que le précipité obtenu avec la *Liqueur Lautain* ne change pas de couleur.

B. — Si l'on ne fait bouillir les liquides qu'après les avoir additionnés de réactif de Nessler, il se forme immédiatement un précipité gris, qui passe au gris-noir et au vert-gris.

C. — Si l'on ajoute aux mêmes liquides quelques gouttes d'acide nitrique ou d'une solution concentrée d'acide tartrique, avant de les additionner de réactif de Nessler, il ne se forme aucun précipité, ni avant, ni après l'ébullition.

D. — Le réactif de Nessler donne, avec le sucre de canne, avec le glucose et avec l'extrait aqueux concentré de réglisse, les mêmes précipités que les liquides ci-dessus mentionnés, en opérant dans les mêmes conditions; de même que, pour les liquides dont nous venons de parler, l'addition d'acide nitrique ou d'acide tartrique s'oppose à la formation d'un précipité.

Pour déceler la présence de l'extrait de savonaire dans les limonades gazeuses ou dans les autres boissons mousseuses, nous avons recours au procédé suivant, qui donne de bons résultats :

Nous prenons 100 cc. de la boisson à essayer, que nous portons à l'ébullition, dans le but d'en chasser l'acide carbonique, ainsi que l'ammoniaque libre provenant de l'eau employée pour la fabrication de ladite boisson; après l'ébullition, nous rétablissons avec de l'eau distillée le volume de 100 cc.; nous ajoutons du sous-acétate de plomb jusqu'à formation d'un précipité blanc; nous filtrons: nous lavons le filtre de manière à entraîner le résidu dans un ballon d'Erlenmeyer et nous faisons passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le ballon, afin de décomposer le précipité plombique.

Si le liquide essayé contenait de l'extrait de savonaire, il se produit une mousse abondante durant l'action de l'hydrogène sulfuré.

Après décomposition du précipité plombique, nous filtrons le précipité et nous lavons le filtre; nous portons le filtratum à l'ébullition, afin de chasser l'excès d'hydrogène sulfuré; nous prolongeons l'ébullition jusqu'à disparition de toute odeur et jusqu'à ce qu'une goutte de teinture d'iode ne soit plus décolorée par le liquide.

Après refroidissement, nous divisons le liquide en trois portions.

A la première de ces portions nous ajoutons quelques gouttes de réactif de Nessler; si la boisson essayée contenait de l'extrait de savonaire, il se forme un précipité jaune tel que celui qui a

été décrit ci-dessus ; ce précipité reste jaune pendant longtemps ou bien devient vert foncé à sa base et dans les parties en contact avec les parois du verre.

Dans la deuxième portion, nous ajoutons la même quantité de réactif de Nessler que précédemment, et nous portons à l'ébullition ; si le liquide contenait de la saponaire, il se produit un précipité lourd, de couleur gris-vert ou gris-noir.

Dans la troisième portion, nous ajoutons quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide tartrique, et nous divisons le mélange en deux parties ; nous chauffons à l'ébullition l'une de ces parties, et nous abandonnons l'autre partie à un repos prolongé. Il ne se produit pas de précipité dans aucun des deux liquides.

La réaction précédente réussit très bien avec les limonades gazeuses et les boissons similaires ; elle n'est pas applicable à la bière et aux vins mousseux.

---

### **Sur le mouillage des vins et des laits,**

Par M. L. SURRE,

Directeur du Laboratoire municipal de Toulouse.

Vins. — On sait combien est délicate, dans bien des cas, la question de savoir si un vin a été ou non additionné d'eau, car l'expert ne dispose pas toujours d'un terme de comparaison, c'est-à-dire d'un *vin témoin*, dont l'analyse, rapprochée de celle du vin suspect, lui permettrait de se prononcer en toute certitude.

Aussi les chimistes se sont-ils souvent préoccupés de donner une preuve de plus du mouillage en mettant en évidence la présence des nitrates dans le vin suspect, nitrates qui proviennent toujours de l'eau ajoutée, puisqu'on ne les a jamais rencontrés dans les vins naturels.

Il faut reconnaître que les divers procédés imaginés dans ce but, ceux de Portele et de Pollak notamment, ne résolvent nullement ce problème, car ces procédés ne peuvent guère déceler que l'addition d'acide nitrique au vin, addition qui n'a été, croyons-nous, que rarement constatée.

Nous avons communiqué à la Société chimique de Paris le procédé que nous allons décrire et qui nous a permis de caractériser un mouillage à 15 p. 100 (et même moins), pratiqué en employant une eau de fontaine dont la quantité de nitrates, exprimée en anhydride  $Az^2O^5$ , n'était que de 0gr.0035 par litre.

Le réactif que nous employons est bien connu de tous les chimistes : c'est la solution sulfurique de diphénylamine, obtenue

en faisant dissoudre 0gr. 01 de cette base dans 1 cc. d'acide sulfurique pur à 66° additionné de 6 cc. d'eau distillée et en complétant ensuite le volume de 100 cc. avec de l'acide sulfurique à 66° (Pollak).

50 cc. de vin sont rendus nettement alcalins par l'addition d'un peu de chaux pure fortement calcinée et évaporés ensuite au bain-marie dans une capsule de porcelaine; lorsque le volume du résidu est réduit à quelques centimètres cubes, on ajoute 10 gr. de sable fin calciné, et l'on étend la pâte sur les parois de la capsule pour faciliter l'évaporation; la masse, desséchée au bain-marie, est portée à l'étuve et amenée à siccité complète à 100°; après refroidissement, le résidu est détaché des parois de la capsule avec la lame d'un couteau et pulvérisé dans la capsule même avec le bout aplati d'un agitateur; la poudre sèche est introduite dans un flacon de 100 cc. environ, puis on lave la capsule avec 2 cc. d'eau distillée, qu'on verse dans ce flacon; on mesure dans une éprouvette à pied 50 cc. d'alcool absolu; quelques centimètres cubes sont employés pour rincer la capsule et introduits ensuite dans le flacon avec le restant des 50 cc. d'alcool absolu; on agite pendant quelques minutes; on filtre, sans se préoccuper de savoir si l'alcool filtré est trouble ou limpide.

Cet alcool est complètement évaporé au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et le résidu de glycérine est redissous dans 2 cc. d'eau distillée; on ajoute 0gr. 2 de noir calciné, et l'on évapore au bain-marie, en agitant avec un agitateur, de façon à réduire le volume du liquide à 1 cc. environ; on jette sur un petit filtre plat, et l'on reçoit le filtratum dans un petit verre conique, dans lequel on a versé au préalable 5 cc. au moins de réactif.

Si le vin a été mouillé, il se forme, à la surface de séparation des deux liquides, une zone bleue, et, en imprimant au verre un mouvement circulaire, dans le but de mélanger graduellement les deux couches, toute la masse se colore en bleu.

La sensibilité de ce procédé résulte de ce que toutes les substances qui brunissent au contact de l'acide sulfurique concentré (gommes, sucres, tartre...) et qui masquent la réaction sont éliminées par le traitement à l'alcool absolu. Cette sensibilité est d'autant plus grande qu'on aura mis plus de soin, au début de l'opération, à dessécher l'extrait mélangé de sable.

Des mouillages à 15 et à 10 p. 100, pratiqués avec une eau renfermant 0gr. 0035 d' $\text{Az}^2\text{O}^3$  par litre, sont accusés très nette-

ment, et, pour un mouillage à 20 p. 100, la coloration bleue de toute la masse est des plus intenses.

Les vins purs que nous avons examinés n'ont pas donné la réaction, mais, avec les vins de sucre et les piquettes, nous avons obtenu la coloration bleue, parfois avec une grande intensité. Néanmoins, certains vins de sucre, fabriqués pourtant avec des eaux nitratées, ne nous ont pas donné une réaction aussi intense que nous la prévoyions, ce qui fait supposer qu'il se produit, pendant la fermentation, une réduction partielle des nitrates.

En résumé, nous pensons que la recherche des nitrates par le procédé que nous venons d'indiquer constitue un élément d'information qui n'est pas à négliger.

LAITS. — On coagule 100 cc. de lait avec 1 cc. d'acide acétique cristallisable, en chauffant pendant une demi-heure au bain-marie; on filtre après refroidissement, et l'on évapore dans une capsule de porcelaine 50 cc. du petit-lait; lorsque le volume est réduit à 5 cc. environ, on ajoute 5 gr. de sable fin calciné, et l'on évapore à siccité; le résidu est broyé avec 2 cc. d'eau distillée; on ajoute 25 cc. d'alcool absolu, et l'on agite; on filtre; on évapore l'alcool dans une capsule de porcelaine, et le résidu sec est repris par 1 cc. d'eau distillée; on filtre sur un petit filtre plat, et le liquide est reçu dans un petit verre conique, dans lequel on a versé au préalable 5 cc. au moins de la solution sulfurique de diphenylamine.

Si le lait a été mouillé, la zone bleue apparaît immédiatement à la surface de séparation des deux liquides. En mélangeant les deux couches, toute la masse se colore en bleu.

Les laits purs ne nous ont jamais donné la réaction.

Il va sans dire que, dans toutes ces opérations, on doit éliminer soigneusement toute cause d'erreur. La chaux, le sable, le noir, seront fortement calcinés. Les capsules, les verres, les entonnoirs doivent être lavés à l'eau distillée et n'être jamais essuyés avec des linges. Les filtres sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée sur l'entonnoir même.

Enfin, l'alcool absolu, l'acide acétique, l'eau distillée doivent être vérifiés. Il suffit, pour cela, d'en évaporer une petite quantité dans une capsule de porcelaine et de verser sur le résidu un peu de réactif; en l'absence de toute trace de nitrates, il ne doit se produire aucune coloration bleue.

**Sur la détermination des amylocelluloses  
(amyloses insolubles) dans les amidons naturels,**

Par M. J. WOLFF (1).

A la suite des derniers travaux qui ont été publiés sur ce sujet, il n'est peut-être pas inutile de compléter les renseignements que j'ai publiés antérieurement dans ce Recueil.

En effet, dans ma note précédente, je n'ai envisagé qu'un cas particulier de la question, et je ne me suis préoccupé que du dosage en bloc des amylocelluloses qu'on obtient artificiellement en coagulant les empois de fécule ou de manioc à l'aide des diastases du malt (Cette coagulation, ainsi que nous l'avons montré, M. Fernbach et moi, se produit de préférence entre 8 et 15°, lorsqu'on soumet ces empois à l'influence combinée de l'amylo-coagulase et de la diastase liquéfiante du malt).

Lorsqu'on se propose de doser les amylocelluloses renfermées dans les amidons naturels, il faut apporter quelques modifications à la méthode que j'ai décrite antérieurement (2).

Le point de départ de ce nouveau mode d'évaluation est basé sur une observation de M. E. Roux, qui a constaté que les formes les plus réfractaires de l'amylocellulose sont solubles dans l'eau à la température de 445°. M. Roux a constaté, en outre, qu'en traitant par une macération de malt les empois ainsi chauffés et rapidement refroidis vers 65°, on arrive à saccharifier complètement toute la matière amylocellulose (amyloses solubles et insolubles).

*Mode opératoire.* — On opère les trois déterminations suivantes ;

1° 2 gr.5 d'amidon sont délayés dans 50cc. d'eau, puis portés à la température de 445-450° ; on maintient celle-ci pendant 30 minutes environ ; on refroidit vers 65° ; on ajoute immédiatement 10cc. d'une macération de malt à 10 p.100, car il faut empêcher la précipitation des amyloses peu solubles à cette température ; lorsque la saccharification est terminée, on amène le volume à 200cc. ; on filtre ; on recueille 100 cc., qu'on additionne de 1cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  ; on saccharifie à l'autoclave ; on neutralise ; on ramène à 200cc. et l'on dose le glucose.

On a ainsi la totalité des amyloses, plus la matière réductrice provenant des 10cc. de la macération de malt, et l'on exprime le tout en glucose ( $\alpha$ ).

2° Sur une nouvelle prise d'essai de 2 gr.5 d'amidon, on déter-

(1) Travail exécuté au laboratoire de brasserie de l'Institut Pasteur.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1905, p. 389.



mine l'amylose soluble et saccharifiable à 100°. Il suffit, pour cela, de chauffer l'empois à 100°. Pour le reste, on procède comme plus haut ( $\beta$ ).

3° Sur une troisième prise d'essai de 2gr.5, on détermine l'amylose saccharifiable à 65°. Dans ce but, on élève la température à 100°, afin de désagréger la matière, puis on abandonne l'empois à la température ordinaire pendant 4 heures; saccharifiant comme en  $\alpha$  et en  $\beta$  à l'aide de 10cc. de la même macération de malt et continuant les opérations comme plus haut, on exprime le résultat en glucose ( $\gamma$ ).

A. La différence entre  $\alpha$  et  $\gamma$  donne en glucose les amylocelluloses insolubles et insaccharifiables entre 65 et 150°.

B. La différence entre  $\alpha$  et  $\beta$  donne en glucose les amylocelluloses insolubles entre 100 et 150°.

La différence A-B représente en glucose les amylocelluloses insolubles et insaccharifiables entre 65 et 100°.

Pour avoir l'amylocellulose, il suffit d'exprimer ces divers résultats en amidon.

L'amidon total (amyloses solubles et insolubles) s'obtient en défalquant de  $\alpha$  le glucose provenant des 10cc. de macération de malt et en retranchant un dixième de la différence.

---

## **Analyse des dépôts de phosphate de chaux des Etats-Unis,**

PAR M. P. JUMEAU.

### I. — GISEMENTS DE LA FLORIDE.

Nous passerons, tout d'abord, en revue les dépôts de la péninsule Floridienne, qui fournissent actuellement chaque année près de 950.000 tonnes de phosphate de chaux, dont environ 720.000 tonnes sont exportées en Europe. Ce chiffre se décompose en : 500.000 tonnes de phosphate de haut titre (77-78 p. 100 de phosphate de chaux pur, avec 3 p. 100 maximum de fer et d'alumine), et 220.000 tonnes de phosphate de chaux de titre moyen (67-70 p. 100 de phosphate de chaux pur).

Par la quantité, comme par la qualité du produit, la Floride tient, comme on le voit, la tête du marché des phosphates.

A) *Dépôts de phosphate dur ou Hard-rock.* — Les dépôts de phosphate dur, ou *hard-rock*, susceptibles d'exploitation, commencent à 29 kilomètres à l'est de Tallahassee, capitale de la Floride, à peu près au centre du comté de Jefferson, à la source de la rivière Wacissa; de là, il faut aller au sud-est, au point de jonction des

comtés de Jefferson, Taylor et Madison, pour trouver des dépôts importants que traverse la rivière Ocilla.

Des traces de phosphate sont trouvées le long de la rivière Fenholoway, et, sur d'autres points, plus au sud-est, se trouvent les dépôts des comtés de Lafayette, traversés par la rivière Steinhatchee. Jusqu'ici, ces endroits, dépourvus de moyens de communication, n'ont pas été exploités.

Au Nord de la Steinhatchee, et principalement à l'est de la rivière Suwannee, sont les dépôts de la région de Luraville, donnant des phosphates riches, mais exigeant un lavage très soigné à cause de la présence d'argile jusque dans l'intérieur du roc. Nous avons conseillé, pour le traitement de ces dépôts, un premier lavage suivi d'un criblage permettant l'envoi des fragments un peu volumineux au concasseur; le roc concassé est repassé au laveur. Dans ces conditions, on obtient un produit marchand.

*Phosphates de Luraville :*

	Phosphate de chaux p. 100 sec.	Fer et alumine p. 100 sec.
Lavé, procédé ordinaire. . . . .	76,52	4,09
Le même, après concassage et 2 <sup>e</sup> lavage. . . . .	77,92	2,84
100 tonnes, nouveau procédé.	83,54	2,34
150 — — — — —	80,15	3,84
200 — — — — —	82,11	3,09

Actuellement, il n'existe pas d'exploitation en marche dans cette région.

Plus au sud est, vers Ichetuknee, dans le comté de Columbia, commence la région en exploitation, qui s'étend dans la direction du sud sur une longueur de 200 kilomètres environ, et sur une largeur de 15 à 16 kilomètres. Sur cette bande de terrain, les dépôts phosphatés sont irrégulièrement distribués au milieu de terres sans valeur.

Beaucoup de dépôts sont épuisés; les prospections qui se poursuivent un peu partout, depuis des années, n'ont pas amené la découverte de nouveaux gisements: le minage se poursuit donc actuellement sur les dépôts reconnus depuis longtemps.

Durant treize années passées en Floride, nous avons eu l'occasion d'analyser les dépôts de toute la région des *hard rock*. Les titres oscillent entre 74 et 84 p. 100 de phosphate de chaux pur, pour les échantillons pris au hasard, avec 1 à 4 p. 100 de fer et

d'alumine, mais lorsqu'on prend un échantillon de l'ensemble des dépôts, au sortir des appareils laveurs, par exemple, ou mieux encore sur les navires en chargement, on voit que le titre moyen des phosphates *hard-rock* expédiés est de 35,27 à 36,18 p 100 d'acide phosphorique, correspondant en langage commercial à 77-79 p. 100 de phosphate de chaux, avec 2 à 3 p. 100 de fer et d'alumine.

On pourrait, de ces chiffres, être tenté de conclure que la composition des *hard-rock* est uniforme: en réalité, il n'en est rien. Beaucoup de dépôts de titre inférieur en phosphate de chaux ou supérieur à 3 p. 100 en fer et alumine sont laissés de côté, les phosphates n'étant pas marchands lorsque la proportion de phosphate de chaux est inférieure à 77 p. 100 ou que la proportion des oxydes de fer et d'aluminium dépasse 3 p. 100. Tous les phosphates de cette provenance sont vendus sous cette garantie.

Voici les résultats analytiques des principaux gisements de *hard-rock* qu'on rencontre en suivant la chaîne des dépôts du nord au sud :

*Analyses de hard-rock phosphate de Floride :*

Région de :	Titre du roc pour 100 de produit sec	
	Phosphate de chaux	Fer et alumine
High Springs . . . . .	78,76	2,80
— . . . . .	79,04	3,09
Lexington . . . . .	77,36	3,09
— . . . . .	76,40	2,90
Newberry. . . . .	77,24	3,30
— . . . . .	79,59	2,46
Albion . . . . .	77,73	2,70
— . . . . .	78,56	2,60
Elmwood. . . . .	78,73	1,71
— . . . . .	77,36	2,70
Early Bird . . . . .	76,80	2,80
— . . . . .	77,16	2,70
Rock Spring. . . . .	77,92	2,84
— . . . . .	79,52	2,56
Dunnellon . . . . .	78,90	3,09
— . . . . .	78,42	2,56
— . . . . .	81,06	2,96
Elliston . . . . .	77,92	2,84
— . . . . .	80,99	1,91
Holder . . . . .	77,48	2,13
— . . . . .	80,15	2,21
— . . . . .	79,99	2,28
— . . . . .	78,93	2,93
Anita. . . . .	77,36	3,01
— . . . . .	78,20	2,95
Hernando . . . . .	78,06	3,21
— . . . . .		

Inverness. . . . .	77,74	1,71
— . . . . .	77,65	1,78
Floral-City . . . . .	78,21	1,40
— . . . . .	78,62	1,34
— . . . . .	80,66	0,93
— . . . . .	81,48	1,59
Crom. . . . .	77,08	2,09
— . . . . .	79,04	2,21
Bay-City. . . . .	78,70	1,48
— . . . . .	79,59	1,90

Ces résultats ne représentent pas des analyses de fragments ou de petites quantités prélevées çà et là, mais des analyses portant sur des chargements entiers ou parties de chargements, c'est-à-dire, dans tous les cas, sur plusieurs milliers de tonnes.

Ci-dessous nous donnons deux analyses complètes de phosphate de chaux, représentant la moyenne des produits de bonne qualité :

*Composition p. 100 de l'échantillon pulvérisé :*

Humidité à 100°. . . . .	1,80	1,08
Perte au rouge . . . . .	1,10	1,00
Acide phosphorique. . . . .	35,44	35,82
Chaux . . . . .	47,30	47,47
Oxyde de fer . . . . .	0,70	0,72
Alumine . . . . .	1,60	1,48
Silice et insolubles . . . . .	3,70	5,30
Non dosés (F1, CO <sup>2</sup> , etc.) . . . .	8,36	7,23
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>
Phosphate de chaux correspondant	77,43	78,26
— dans la matière sèche.	79,74	79,92

Nous terminerons l'examen des *hard-rock* de la Floride par une remarque : certains chimistes européens ont fait observer qu'on ne trouve pas de matière organique dans ces phosphates, et ils ont pensé pouvoir en conclure que leur origine est minérale. Cette conclusion semble d'autant plus incompréhensible qu'ils notent eux-mêmes que les échantillons soumis à leur examen ont été préalablement calcinés; il est évident qu'on ne peut s'attendre à trouver des matières organiques dans des rocs calcinés; or, tous les phosphates de Floride sont séchés et grillés avant d'être expédiés.

## **Dosage du sucre réel, du sucre réducteur et de l'amidon dans les chocolats,**

Par M. LUCIEN ROBIN,

Chimiste au Laboratoire municipal de Paris (1).

On sait que si, pour doser le saccharose dans les chocolats, on se contente de dissoudre un poids donné de l'échantillon dans un volume  $x$  d'eau, de façon à faire 100 cc., et qu'après défécation à l'aide du sous-acétate de plomb et filtration, on passe au saccharimètre pour évaluer la proportion de sucre cristallisable, on obtient un chiffre trop élevé, puisqu'une portion plus ou moins importante de chocolat est restée insoluble.

Il est possible d'éviter cette erreur en suivant la méthode indiquée par M. Leys (2).

Cependant, dans ce mode opératoire on ne tient pas compte des sucres réducteurs que l'échantillon à analyser peut renfermer ; or, la teneur des chocolats en matières réductrices peut atteindre plus de 4 p. 100, provenant soit de l'inversion d'une partie du saccharose au cours des manipulations de fabrication, soit de l'emploi de sucres impurs ; en outre, on est obligé de faire deux prises d'essais, ce qui double les opérations. Afin d'éviter ces inconvénients, je propose d'employer le procédé suivant, qui permet : 1<sup>o</sup> de doser rapidement, et avec une seule prise d'essai, le sucre cristallisable réel, ainsi que les sucres réducteurs (sucre inverti, glucose) ; 2<sup>o</sup> d'évaluer l'amidon qui aurait été ajouté, sans qu'il soit besoin de dégraisser préalablement l'échantillon, ainsi que je m'en suis assuré.

*Mise en dissolution des sucres.* — 12 gr. de chocolat râpé sont déposés dans un petit mortier en verre ou en porcelaine de 7 à 8 centim. de diamètre intérieur et muni d'un bec ; on mesure dans une éprouvette 115 cc. d'eau distillée, dont on verse 6 à 10 cc sur la prise d'essai ; on mélange avec le pilon, de manière à obtenir une pâte un peu fluide ; on ajoute une nouvelle portion d'eau, et l'on triture encore pendant une demi-minute.

La matière est décantée dans une fiole conique de 250 cc., ayant une ouverture de 25 à 30 millimètres.

Le mortier est lavé 4 à 5 fois avec ce qui reste d'eau dans l'éprouvette, en prenant soin de détacher avec le pilon les parcelles de chocolat restées adhérentes.

On agite la fiole conique, qui renferme la totalité des sucres en solution dans 115 cc. d'eau (3) ; avec une pipette jaugée, on y

(1) Travail exécuté au laboratoire municipal de Paris.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 49.

(3) Il est inutile de chauffer ; les sucres étant mis en contact intime

fait tomber 5 cc. de solution de sous-acétate de plomb à 5 p. 100, ce qui porte à 120 cc. le volume d'eau tenant en dissolution les sucres de 12 gr. de chocolat ; on agite ; on laisse reposer durant quelques minutes, afin de permettre au précipité de se rassembler ; on décante la plus grande partie du liquide sur un filtre à plis en Berzélius suédois, de 15 centim. de diamètre, après quoi on y fait passer le précipité.

Lorsque le liquide est complètement filtré, ce qui demande seulement quelques minutes, l'entonnoir supportant le filtre est mis de côté, ainsi que la fiole conique, pour le cas où l'on devrait chercher à évaluer l'amidon frauduleusement incorporé au chocolat.

*Dosage des sucres* (1). — La solution sucrée obtenue comme ci-dessus sert à déterminer :

1<sup>o</sup> La déviation saccharimétrique directe  $d$  dans un tube de 20 centimètres, en ayant soin de noter la température  $T$  à laquelle cette déviation est observée ;

2<sup>o</sup> La déviation saccharimétrique après inversion  $d'$ , prise au tube de 22 centimètres et à une température aussi voisine que possible de celle ci-dessus ;

3<sup>o</sup> La quantité de sucre réducteur que renferment 100 de chocolat, exprimée en sucre inverti.

*Inversion*. — 50 cc. de liqueur sucrée sont additionnés de 5 cc. d'acide chlorhydrique pur et portés doucement à 70°, température qu'on maintient pendant dix minutes.

Après refroidissement, le volume de 55 cc. est exactement complété avec de l'eau distillée.

Comme le liquide se colore sensiblement, on l'additionne d'une légère pincée de noir Girard, et, après décoloration et filtration, on examine au tube de 22 centim., afin de compenser la dilution due aux 5 cc. d'acide ajoutés (2).

*Dosage du sucre réducteur*. — Il est dosé en employant 10 cc. de liqueur de Fehling, qui correspondent à 0gr.025 de sucre inverti, et en utilisant, bien entendu, la liqueur sucrée telle quelle. Le résultat est exprimé pour 100 de chocolat.

avec l'eau par le broyage, leur dissolution est intégrale, ainsi que vingt dosages faits comparativement me l'ont démontré. Les résultats étaient identiques, même avec des chocolats contenant 32 p. 100 de matière grasse.

(1) Pour plus de détails, relativement à l'analyse des liqueurs sucrées, voir : *Analyse des matières alimentaires*, par Ch. Girard, 2<sup>e</sup> édition, p. 696.

(2) Dans le but d'obtenir un chiffre aussi exact que possible, je fais 3 lectures au saccharimètre, et je prends, comme déviation définitive, le chiffre représenté par la moyenne des deux lectures ayant donné les déviations les plus voisines.

*Exemple* : 8cc.6 de liqueur sucrée ont été nécessaires pour décolorer 10 cc. de liqueur de Fehling, on a :

$$\text{Sucre inverti } 0/0 = \frac{0,025 \times 120 \times 100}{8,6 \times 12} = \frac{300}{103,2} = 2,89$$

*Calcul des sucres.* — On emploie les formules indiquées dans l'ouvrage de M. Ch. Girard (1).

*Exemple* : Les déterminations que nous avons effectuées nous ont donné :

$d$  = déviation saccharimétrique avant inversion ;

$d'$  = — — — — — après inversion ;

$T$  = température à laquelle ces déviations ont été lues ;

· 2,89 = sucre réducteur en sucre inverti, pour 100 de chocolat.

Il faut, d'abord, multiplier par 10 les déviations observées, pour les rapporter à 100 de chocolat, ce qui donne, en supposant :

$$d = 35 ; d' = 11 ; T = 18^{\circ} ; D = 350 ; D' = 110$$

après avoir cherché, dans la table qui se trouve à la page 107 de l'ouvrage précité, les coefficients correspondant à  $T = 18^{\circ}$ , soit :

$$A = 0,1202$$

$$B = 0,7024$$

$$C = 0,038$$

$$E = 0,110$$

on aura :

$$\text{Saccharose } 0/0 = 0,1202 (350 + 110) = 55,29.$$

$$\text{Suc. inverti } 0/0 = (0,7024 \times 2,89) - (0,038 \times 350) + (0,11 \times 110) = 0,83.$$

$$\text{Glucose } 0/0 = 0,96 (2,89 - 0,83) = 1,98.$$

Nous ferons remarquer que la quantité de glucose trouvée ici ne pourrait faire considérer l'échantillon comme ayant été adul-téré, cette proportion de 1,98 p. 100 étant trop faible ; on pour-rait même, dans des cas analogues, admettre que tout le sucre réducteur est du sucre inverti et l'exprimer comme tel.

*Dosage des matières saccharifiables.* — Ce dosage n'a générale-ment d'intérêt que lorsque l'examen microscopique, pratiqué sur une petite quantité de chocolat, préalablement dégraissé par la benzine, a révélé la présence d'un amidon étranger.

Le précipité plombique, qui a été obtenu par la défécation et qui a été mis de côté, est lavé en remplissant le filtre une dizaine de fois avec de l'eau distillée froide ; on lave aussi 2 ou 3 fois la fiole conique dans laquelle a été effectuée la défécation ;

(1) *Analyse des matières alimentaires*, 2<sup>e</sup> édition, p. 700.

lorsque le précipité est bien égoutté, le filtre est rassemblé sur lui-même et introduit dans la fiole conique.

Dans une éprouvette on mesure 80 cc. d'eau et 10 cc. d'acide chlorhydrique pur ; on verse dans la fiole conique à peu près la moitié de ce mélange, et l'on agite afin de désagréger le filtre et de libérer le précipité ; on lave la paroi du ballon en introduisant ce qui reste de liqueur acide ; la fiole conique étant alors munie d'un petit réfrigérant ascendant, on porte le liquide jusqu'à commencement d'ébullition ; dès que ce point est atteint, on ne donne plus à la flamme du bec Bunsen que 3 à 4 centim. de hauteur, en s'arrangeant pour que son extrémité soit éloignée de 5 centim. environ de la toile métallique qui supporte le ballon, et l'on abandonne à l'ébullition, qu'on maintient très douce pendant trois heures au moins.

Après cette ébullition prolongée, le contenu de la fiole est jeté sur un entonnoir muni d'un filtre de 12 centim. de diamètre, et l'on recueille le liquide dans un ballon jaugé à 500 cc. ; on lave 8 à 10 fois avec de l'eau distillée, et l'on complète 500 cc. ; après avoir agité, un volume d'environ 60 cc. est versé dans un verre contenant un peu de noir Girard destiné à le décolorer.

La liqueur filtrée est employée au dosage du sucre réducteur, à l'aide de 10 cc. de liqueur de Fehling correspondant à 0 gr.025 de sucre inverti et à 0 gr.022 d'amidon.

Celui-ci est calculé pour 100 de chocolat ainsi qu'il suit :

Si 10cc.5 de liquide, par exemple, ont été nécessaires pour décolorer la liqueur de Fehling, on aura :

$$\text{Amidon } 0/0 = \frac{0,022 \times 500 \times 100}{10,5 \times 12} = \frac{1.100}{126} = 8\text{gr.73}$$

Il semble, à première vue, qu'il suffirait de retrancher, du poids de l'amidon trouvé, celui contenu dans les chocolats purs, pour obtenir, par différence, celui frauduleusement ajouté, mais les teneurs des cacao en amidon sont variables, d'où la nécessité d'établir une moyenne qui servira de base (voir plus loin). Ce dosage sera, du reste, corroboré par des examens microscopiques répétés, qui devront indiquer la présence d'une notable quantité d'amidon étranger.

D'un autre côté, les proportions de sucre et de cacao que renferment les chocolats sont assez différentes suivant les marques ; mais il est possible d'éviter l'erreur qui se rattacherait à cette cause, au moins dans une très large mesure.

Pour cela, on peut ainsi raisonner : connaissant le saccharose



et les sucres réducteurs que contiennent 100 parties de chocolat, le poids du cacao sera sensiblement égal à :

$$100 - (\text{saccharose} + \text{réducteurs}).$$

Connaissant alors la quantité de cacao pour 100 de chocolat analysé, on aura le poids de l'amidon ajouté à 100 de chocolat en se basant sur le chiffre 9,67, teneur moyenne des matières saccharifiables exprimées en amidon que contiennent 100 parties de cacao, moyenne déterminée comme je l'indique plus bas.

*Exemple :* Si l'on a trouvé, pour un chocolat, 54,90 comme somme du saccharose réel et des sucres réducteurs, on aura  $100 - 54,90 = 45,1$  de cacao renfermé dans l'échantillon à examiner et, comme amidon ajouté, si l'on a, je suppose, trouvé 8,73 d'amidon total dans ledit échantillon, on aura :

$$8,73 - (45,1 \times 0,097) = 4,36 \text{ pour } 100.$$

*Teneur moyenne des chocolats purs en amidon.* — Pour établir le chiffre moyen de 9,67, j'ai effectué le dosage des matières saccharifiables de 10 échantillons de chocolats, de marques différentes et que l'analyse m'a montrés être purs cacao et sucre.

J'ai calculé les matières saccharifiables en amidon, le rapportant à 100 de cacao pur, en me basant, comme je l'ai dit plus haut, sur ce que :

$$100 - (\text{saccharose} + \text{réducteurs}) = \text{cacao}$$

puis j'ai pris la moyenne des 10 résultats.

*Vérification de la méthode* — Afin de vérifier si cette façon d'évaluer l'amidon ajouté est convenable, j'ai ajouté des poids connus d'amidon pur et préalablement desséché à l'étuve à des chocolats de marques diverses ; voici les résultats obtenus pour 100 de chocolat :

Amidon ajouté.	Amidon retrouvé.
3 . . . . .	4,74
5 . . . . .	4,04
10 . . . . .	8,96
4 . . . . .	3,51

En terminant, je ferai remarquer que les procédés de dosage que je viens d'indiquer, quoique un peu longs à exposer, sont, en pratique, d'une très grande simplicité et incomparablement plus rapides que tous ceux qui ont été proposés jusqu'ici et qui sont parvenus à ma connaissance.

### Falsifications du minium,

Par M. FREHSE.

Le minium, très employé comme premier revêtement des constructions métalliques, est aujourd'hui assez souvent falsifié.

Le corps principalement employé pour cette falsification est le sulfate de baryte, qui est choisi à cause de sa grande densité, mais sa couleur blanche, atténuant par trop la couleur orangée du minium, ne permettait pas de l'ajouter en proportion bien considérable ; aussi a-t-on tourné la difficulté en colorant le sulfate de baryte par des colorants de la houille, généralement l'orangé II, et l'on vend des laques de sulfate de baryte de couleur orangée, spécialement préparées pour cette falsification.

Dans les analyses que j'ai effectuées, j'ai trouvé, en 1898, un minium falsifié avec 20 p. 100 de sulfate de baryte et coloré à l'orangé II ; un autre minium était falsifié avec 15 p. 100 ; en 1899, j'ai rencontré un minium à 15 p. 100, un autre à 25 p. 100 et un troisième falsifié avec 10 p. 100 d'ocre ; en 1900, un à 5 p. 100 et l'autre à 25 p. 100 de sulfate de baryte coloré à l'orangé II.

Ces miniums présentaient l'apparence de bons produits.

Il n'en est pas de même pour une peinture au minium, que l'architecte a fait prélever au moment où on l'appliquait et que sa couleur ocreuse indiquait facilement comme fortement falsifié.

Cette peinture a donné à l'analyse :

Soluble à la benzine . . .	32,58	p. 100
Insoluble — . . .	57,63	—
Matières volatiles, essence	9,79	—
Plomb . . . . .	11,52	—
Baryte . . . . .	3,02	—
Acide sulfurique . . . . .	1,75	—
Silice . . . . .	18,40	—
Alumine et oxyde de fer.	15,25	—

Ces chiffres peuvent se représenter par la composition suivante :

Huile et essence environ . . .	40	p. 100
Ocre très argileuse. . . . .	40	—
Sulfate de baryte . . . . .	5	—
Minium . . . . .	15	—

La matière minérale employée à la confection de cette peinture avait donc la composition suivante :

Minium, environ . . . . .	25	p. 100
Ocre . . . . .	66,67	—
Sulfate de baryte . . . . .	8,33	—

L'essai rapide d'un minium peut se faire en le traitant : 1° par l'acide azotique et un réducteur (alcool, formol, sucre, etc.) ; le minium se dissout complètement ;

2° par l'alcool ; si le minium est pur, ce solvant reste incolore ; s'il contient un colorant de la houille, l'alcool prend une teinte jaune-orangé.

### Régulateur à échauffements et refroidissements alternatifs,

PAR M. A. VILLIERS.

Cet appareil permet de faire varier la température d'un bain ou d'une étuve, de manière qu'elle passe périodiquement et d'une manière automatique d'un point minimum à un point maximum et inversement. Il est constitué par un réservoir analogue à celui des autres régulateurs, rempli d'un liquide dilatable, réuni par un tube capillaire à un tube cylindrique auquel est soudée une tubulure pour la sortie du gaz. Le tube d'arrivée se termine

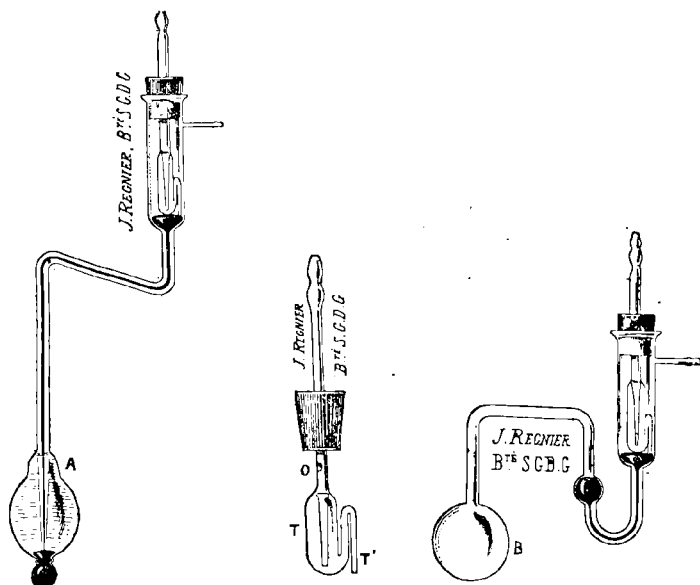


Fig. 1. — Régulateurs à échauffements et refroidissements alternatifs.

par une partie étirée, qui pénètre jusqu'au fond d'un autre tube T, portant une ouverture en O. Ce dernier se termine par une partie plus étroite, qui se relève verticalement, puis se

recourbe et redescend jusqu'au-dessous du niveau de la courbure précédente (fig. 1).

Au début, le mercure se trouvant au-dessous de l'extrémité inférieure du tube d'arrivée, le gaz s'échappe par T' et par O et se dégage librement en échauffant le bain et le liquide contenu dans le réservoir du régulateur. La dilatation de ce dernier fait monter le mercure dans le tube cylindrique, en même temps que dans l'intérieur de la branche extérieure de la tubulure ; pendant cette période, le gaz peut encore s'échapper librement par la pointe du tube d'arrivée et sortir par l'ouverture O. Lorsque le mercure s'est élevé au-dessus de la partie recourbée de la tubulure, il s'écoule dans l'intérieur du tube T, dont il remplit le fond, et l'obturation se produit. Une veilleuse telle que celle décrite précédemment entretient le brûleur allumé. Le refroidissement se produisant, le mercure baisse à l'intérieur et à l'extérieur du tube T, et, lorsqu'il est descendu près du niveau de l'extrémité du tube d'arrivée, la tubulure, qui, pendant le refroidissement, est restée pleine de mercure, joue le rôle de siphon et se vide. En même temps, l'extrémité du tube d'arrivée cesse d'être obstruée par le mercure ; le gaz s'échappe de nouveau par O, l'échauffement se produit et ainsi de suite.

La pression du gaz d'éclairage joue un rôle dans le fonctionnement de l'appareil ; une diminution ou une augmentation trop grande de cette pression pourrait empêcher le siphon de se vider : mais il est facile de construire l'appareil de manière qu'il fonctionne régulièrement, malgré les variations que la pression du gaz peut éprouver. Il suffit de le régler, par exemple, pour une pression du gaz correspondant à 5 ou 6 centimètres d'eau. Cependant, si ces variations étaient trop considérables, il serait bon d'avoir recours à un régulateur de pression.

Les positions de la pointe du tube d'arrivée par rapport au tube T, pour lesquelles le siphon se vide en même temps que cesse l'obturation, étant très limitées, le tube d'arrivée doit être fixé d'une manière définitive au tube T par une double soudure.

De même, une légère inclinaison de l'appareil peut l'empêcher de fonctionner ; il suffit, dans ce cas, de modifier cette inclinaison jusqu'à ce qu'on voie le brûleur se rallumer lorsque le siphon se vide, et de le fixer solidement par une pince. Une fois réglé, il peut marcher indéfiniment. En changeant la hauteur du siphon, on fait varier l'intervalle des températures maxima et minima ; en ouvrant plus ou moins la veilleuse, on fait varier la vitesse de refroidissement ; en modifiant la pression du gaz à l'arrivée

(dans les limites entre lesquelles l'appareil peut fonctionner) ou la hauteur du brûleur, on détermine un échauffement plus ou moins rapide ; en élevant ou abaissant le tube d'arrivée du gaz dans le tube cylindrique, on élève ou on abaisse simultanément les maxima et minima.

Si le récipient du régulateur contient du mercure, la dilatation est peu considérable, et l'on doit supprimer presque totalement la partie remontante du siphon. Le volume du récipient doit être très considérable, surtout si l'on veut obtenir des variations périodiques à peu près régulières. On obtient, au contraire, avec un réservoir d'un volume moyen, une très grande constance dans les maxima et minima, en faisant usage du régulateur à acétone décrit plus haut (sans tubulure à robinet ou ce robinet fermé) ; pour que cette constance soit aussi grande que possible, le tube T et le siphon qu'il porte doivent être assez étroits par rapport au tube cylindrique du régulateur et assez bien centrés pour que le mercure monte régulièrement en formant un anneau horizontal le long des parois. Quant à la constance des vitesses d'échauffement et de refroidissement, on peut l'obtenir en interposant un régulateur de pression entre la prise du gaz et l'appareil et en protégeant ce dernier contre l'action des courants d'air.

Enfin, il sera généralement plus avantageux de remplacer le liquide du réservoir par un gaz (air ou mieux acide carbonique ou hydrogène). Le réservoir (fig. 1 B) communique avec le tube cylindrique par un tube étroit, mais non capillaire, muni d'une boule dont le volume est égal à celui de la partie utile du tube cylindrique. On chasse le gaz du récipient jusqu'à ce qu'à froid le mercure du tube cylindrique pénètre jusqu'à la partie supérieure de cette boule. Il ne faut pas oublier que, si la substitution d'un gaz à un liquide, dans le récipient, augmente la sensibilité, les variations de la pression atmosphérique, agissant sur le volume total du gaz, et celles de la température extérieure agissant sur la portion du gaz en dehors du bain, influenceront sensiblement sur les maxima et minima.

On peut encore obtenir une variation périodique de la température avec un dispositif différent, permettant, surtout avec des réservoirs contenant un gaz, d'obtenir des variations très rapides ; ce dispositif permet aussi de produire des maxima et des minima moyennement espacés, si l'on se sert de régulateurs à réservoir à mercure de dimension ordinaire. Mais les maxima et les minima sont un peu moins constants qu'avec le siphon intermittent disposé dans le cylindre d'un régulateur à liquide très dilatable ou à gaz.

Il diffère du précédent par l'extrémité du tube d'arrivée du gaz, qui se termine simplement par un tube étroit, mais non capillaire, recourbé en U à la partie inférieure (fig. 2). Le mercure étant chassé dans le tube cylindrique par suite de la dilatation, l'obturation se produit lorsque son niveau arrive, non pas sur le plan horizontal de l'ouverture O, mais

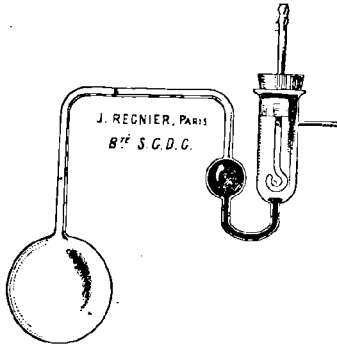


Fig. 2. — Régulateur alternatif.

un peu au-dessus, par suite des actions capillaires. A ce moment, pour des diamètres convenablement choisis, la colonne de mercure introduite dans la branche O, augmentée de l'épaisseur du mercure au-dessus de O, est supérieure à celle qui correspond à la pression du gaz d'éclairage ; le refroidissement du réservoir fait ensuite baisser le mercure, et, lorsqu'il ne reste plus qu'une colonne de mercure égale à la pression du gaz, cette colonne de mercure est chassée et le gaz recommence à se dégager. On obtient ainsi des variations dont l'amplitude est assez constante, les maxima et minima variant au plus d'un ou deux degrés. Les intervalles de température, peu étendus avec un régulateur dont le réservoir est rempli d'un gaz, peuvent, au contraire, s'élever jusqu'à plus de 50° avec un régulateur à mercure de dimension ordinaire.

Les diamètres respectifs du tube cylindrique et du tube en U doivent être réglés pour une pression moyenne du gaz d'éclairage, et l'appareil peut généralement fonctionner pour toutes les pressions au-dessus et au-dessous ; on peut, du reste, régler cette pression avec un régulateur. L'emploi de ce dernier sera surtout utile pour assurer la constance des minima et la grandeur des intervalles.

La colonne de mercure qui entre dans le tube en U est d'autant plus longue que son diamètre est plus large (et même l'appareil ne pourrait fonctionner qu'avec une très faible pression du gaz, si le tube en U était capillaire) ; par contre, la couche de mercure qui reste dans le tube cylindrique au-dessus de O, au moment de l'obturation, est d'autant plus petite ; ces deux causes influent en sens contraire sur les intervalles de température obtenus et se compensent à peu près en général. On fera varier ces intervalles en changeant le rapport du diamètre du tube cylindrique et du volume du réservoir.

### **Interrupteur alternatif,**

Par M. A. VILLIEBS.

Cet appareil n'est autre que le précédent (fig 1, A, B), actionnant un ou plusieurs brûleurs indépendants. Le récipient peut être en verre et chauffé dans un bain, ou en cuivre et chauffé directement. Le gaz qui s'échappe par le tube de sortie, lorsque l'obturation n'a pas lieu, alimente à la fois le brûleur au-dessous de l'appareil et les brûleurs indépendants, une veilleuse unique entretenant la combustion. L'interruption se produit simultanément dans tous les brûleurs. On peut faire varier l'intervalle des interruptions depuis quelques secondes (avec le récipient chauffé directement) jusqu'à plusieurs heures, en modifiant la hauteur du brûleur de l'appareil, la pression du gaz d'éclairage, en réglant la veilleuse, en se servant de tubes à siphons plus ou moins longs. Un régulateur de pression doit précéder l'appareil, si l'on veut rendre son fonctionnement aussi régulier que possible. Les brûleurs indépendants peuvent être réglés de manière à déterminer des échauffements forts différents les uns des autres.

Le réservoir du régulateur est rempli d'un liquide ou d'un gaz, suivant qu'on désire ou non éviter l'influence des variations de pression et de température extérieures.

Avec le deuxième dispositif (tube d'arrivée du gaz en U) et un réservoir rempli d'un gaz, on peut obtenir des interruptions extrêmement fréquentes.

---

## **REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES**

---

**Préparation rapide des solutions d'acide iodhydrique.** — M. BODROUX (*Comptes rendus* du 29 janvier 1906, p. 279). — L'auteur recommande le mode opératoire suivant : dans 100 cc. d'eau tiède, tenant en suspension 60 gr. de bioxyde de baryum, on introduit 50 gr. d'iode par portions de 4 à 5 gr., jusqu'à décoloration, en chauffant légèrement si cela est nécessaire; on filtre à la trompe, et on lave la fiole et le précipité avec environ 80 cc. d'eau distillée; le filtratum est placé dans une éprouvette haute et étroite et additionné de 50 gr. d'iode; on fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans le liquide, qui se décolore en une demi-heure; on filtre à la trompe; la solution renferme 35 p. 100 environ d'acide iodhydrique et des traces de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; on concentre par distillation. L'auteur a obtenu, dans

ces conditions, 140 gr. d'hydrate bouillant à 127° (D = 1,67) en 3 heures de manipulations. Cet hydrate ne peut s'obtenir que par la distillation ; car, avec des solutions concentrées, il est impossible de séparer l'acide iodhydrique de l'acide sulfureux.

L. L.

---

**Dosage du soufre dans les pyrites.** — *Discussion du rapport de la Commission nommée par la Société chimique du Nord pour l'étude de cette question*, par L. LEMAIRE, délégué de la Société au Congrès de chimie et de pharmacie tenu à Liège du 27 au 30 juillet 1905. — La Société chimique du Nord avait nommé une Commission chargée de déterminer une méthode de dosage du soufre dans les pyrites, pouvant servir de base aux transactions commerciales de ces minerais.

Après étude, la Commission était arrivée aux conclusions suivantes :

Les méthodes par voie sèche (fusion avec carbonate et nitrate alcalins ; traitement au peroxyde de sodium) ont le grave inconvénient de doser le soufre des sulfates indécomposables dans le grillage de la pyrite. Pour cette raison primordiale, elles sont à rejeter.

Au contraire, les méthodes par voie humide ne dosent pas le soufre du sulfate de baryte, ainsi qu'une partie du soufre du sulfate de chaux. Elles se rapprochent donc du but à réaliser. Parmi celles-ci, la Commission s'était arrêtée à la méthode de Lunge, avec cette modification que la précipitation doit s'opérer sur 500 cc. de liquide, au lieu de 200 cc. indiqués par l'auteur.

La méthode proposée par la Commission et présentée au Congrès de Liège a été adoptée après une courte discussion que nous résumons ci-après :

« En réponse à une question de M. le président, le rapporteur insiste sur ce point que la Commission qu'il représente désire voir adopter comme méthode générale de dosage du soufre dans la pyrite la méthode par voie humide qu'il vient d'indiquer ; celle par voie sèche donne le soufre des sulfates inutilisables pour le fabricant d'acide sulfurique. Il s'en suit des résultats trop forts, préjudiciables pour l'acheteur.

M. Lemaire dit avoir vu souvent des divergences s'élevant à 1,50 et 2 de soufre p. 100 de minerai.

A ce sujet, l'un des membres présents signale des différences allant jusqu'à 6 p. 100, notamment dans le cas de certaines pyrites riches en sulfate de baryte.

M. le président sollicite l'avis de M. Frésenius, dont on connaît la haute compétence en matière de chimie analytique.

M. Frésenius déclare être de l'avis du rapporteur. A ce propos, il signale ce fait, qu'en opérant par voie humide, il est nécessaire de redissoudre et reprécipiter une deuxième fois le fer,



sous peine d'avoir du soufre entraîné, d'où résulteraient des chiffres trop faibles.

M. le président demande si personne n'a d'observations à adresser au sujet de la proposition de M. Lemaire.

Aucun membre ne demandant la parole, le Congrès adopte, comme méthode générale de dosage du soufre dans les pyrites, celle par voie humide, telle qu'elle est décrite par Lunge (1), avec une modification consistant à effectuer la précipitation sur 500 cc. de liquide ».

**Les terres comestibles.** — M. BALLAND (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 février 1906). — On sait que, dans la Guinée, le Sénégal, la Nouvelle-Calédonie, en Bolivie et ailleurs, il y a des mangeurs de terre ; dans certains pays, ces géophages mêlent la terre avec des feuilles de coca ; mais la plupart se bornent à délayer la terre dans l'eau et en font des boulettes qu'ils font sécher au soleil ou à petit feu sous la cendre. Ces boulettes sont humectées avant d'être mangées.

Quelques explorateurs prétendent que les terres en question servent réellement à apaiser la faim, et de Humboldt a signalé une terre glaise dont les Indiens des bords de l'Orénoque mangent jusqu'à une livre et demie par jour et qui paraît être nourrissante. Il est plus vraisemblable que ces terres favorisent simplement la division des aliments.

M. Balland a analysé une terre comestible du Gabon qui avait la composition suivante :

Eau . . . . .	0.55 pour 100
Silice . . . . .	95.00 —
Alumine et fer . . . . .	4.20 —
Magnésie . . . . .	0.28 —
Sulfates . . . . .	Traces

Une terre de la Nouvelle-Calédonie contenait :

Eau . . . . .	0.80 pour 100
Silice . . . . .	97.90 —
Magnésie . . . . .	0.43 —
Chaux, alumine, fer, cuivre.	Néant

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

**Dosage et séparation de la thorianne du cérium et de l'yttrium.** — M. W. B. GILES (*Chemical News*, 1905, II, p. 4). — De nombreuses méthodes ont été indiquées pour la séparation de la thorianne des autres terres rares, mais elles lais-

(1) Voir *Vade mecum* du fabricant de produits chimiques.

sent plus ou moins à désirer ; les unes donnent une précipitation imparfaite, qu'on est obligé de répéter à plusieurs reprises ; les autres exigent des réactifs qui ne sont pas toujours à la portée des expérimentateurs.

Après avoir étudié une infinité de réactifs pour obtenir cette séparation, l'auteur a trouvé, dans le *carbonate de plomb pur*, un excellent principe pour séparer la thorine de quelques autres oxydes (zircone, oxyde cérique et oxyde ferrique) du groupe cérium-yttrium.

En principe, si à une solution nitrique neutre ou légèrement acide de ces composés, on ajoute un excès de carbonate de plomb précipité et humide, on obtient les résultats suivants :

Sont entièrement précipités : la thorine, la zircone, l'oxyde cérique et l'oxyde ferrique.

Sont lentement et imparfaitement précipités : l'oxyde uranique, le sesquioxyde de chrome et l'alumine.

Ne sont pas précipités : l'oxyde céreux, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de néodyme, l'oxyde de praséodyme, l'oxyde d'yttria et l'oxyde de samarium.

Pour la réussite de cet essai, il est essentiel d'avoir un carbonate de plomb *parfaitement pur*, car les premiers essais faits par l'auteur lui ont donné des résultats peu concordants, qui étaient dus aux impuretés contenues dans le carbonate employé (carbonates alcalins, acétates ou nitrates basiques, et traces d'oxyde ferrique). Le carbonate de plomb retient avec énergie des traces de carbonates alcalins, qui ne peuvent être éliminées entièrement, même par les plus longs lavages.

Afin d'opérer avec un produit pur, il le prépare de la manière suivante : il prend du nitrate de plomb pur et recristallisé, qu'il fait dissoudre dans cinq fois son poids d'eau chauffée à 70° ; après dissolution complète, il ajoute à celle-ci une solution de sesquicarbonate d'ammoniaque resublimé en quantité suffisante pour obtenir une précipitation partielle ; le mélange est agité et de temps en temps une petite quantité du liquide trouble est filtrée et le filtratum est acidifié par  $AzO^2H$  et additionné de sulfo-cyanure d'ammonium ; s'il se produit une coloration, il continue l'agitation jusqu'à ce que toute trace de fer ait disparu. La solution froide est alors filtrée sur un papier contenu dans un entonnoir couvert, et la liqueur limpide est versée par minces filets et en agitant dans une solution froide et saturée de sesquicarbonate d'ammoniaque resublimé. Il ne faut pas verser le carbonate d'ammonium dans le nitrate de plomb, car, dans ce cas, on ne pourrait pas répondre que le produit soit exempt de nitrate basique ; lorsque le précipité de carbonate de plomb est déposé, il est lavé par décantation avec de l'eau distillée et finalement réuni sur un entonnoir garni d'un filtre solide ; le lavage est continué jusqu'à ce qu'un demi-litre de l'eau de lavage, à laquelle on

ajoute une goutte ou deux de méthyl-orange, montre une réaction nettement acide par l'addition de deux gouttes d' $\text{AzO}^3\text{H}$  normal.

Il est nécessaire d'employer une très grande quantité d'eau distillée pour le lavage du produit, afin de le débarrasser des dernières traces de carbonate d'ammoniaque.

Le carbonate de plomb une fois lavé est abandonné dans un endroit chaud et séché jusqu'à consistance pâteuse et conservé dans une fiole fermée. Dans ces conditions, il peut aisément se diffuser dans les solutions des nitrates à précipiter.

Les expériences de l'auteur ont porté sur l'analyse du nitrate de thorium pur, qu'on trouve dans le commerce, et une solution de ce sel a été faite de façon que 100 cc. de celle-ci contiennent 1 gr. de nitrate cristallin.

100 cc. d'une solution ainsi préparée ont été précipités par un excès d'ammoniaque ; le précipité a été lavé, séché et calciné fortement, puis pesé ; on a obtenu 0 gr.4785 d'oxyde de thorium.

D'un autre côté, 100 autres cc. ont été traités par un excès de carbonate de plomb préparé comme plus haut ; on a agité le mélange pendant douze heures ; après ce temps écoulé, la matière insoluble a été réunie sur un filtre et lavée, et le filtratum a été mis de côté.

La partie insoluble a été dissoute dans la plus petite quantité possible d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , employé en solution suffisamment étendue, et le plomb a été séparé par un courant d' $\text{H}^2\text{S}$  ; le sulfure de plomb a été séparé par le filtre et lavé ; le filtratum a été porté à l'ébullition, afin de chasser l'excès d' $\text{H}^2\text{S}$ , et il a été additionné d'ammoniaque ; le précipité formé a été recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné et pesé ; on a obtenu un poids de thorine de 0 gr.4765.

Le filtratum de la première opération, qui avait été mis de côté, a été séparé du plomb qu'il contenait par  $\text{H}^2\text{S}$ , et, après filtration et lavage du sulfure de plomb, la liqueur et les eaux de lavage ont été évaporées et réduites à un très petit volume ; on a précipité cette dernière solution à l'aide de l'ammoniaque et d'un peu d'oxalate d'ammoniaque ; un léger précipité a été obtenu, lequel, après séparation par le filtre, lavage, dessiccation et calcination, a donné comme poids 0 gr.0015 ; celui-ci était de couleur chamois ; dissous dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, il donne toutes les réactions de l'oxyde cérique avec l'eau oxygénée et le persulfate d'ammoniaque.

De cet essai on peut donc conclure que le nitrate de thorium pur contenait 0 gr.15 de *cérium-yttrium* pour 47 gr.65 de thorine.

Frésenius et Hintz ont pu aussi séparer, par leur méthode, 0 gr.1357 de cérium, néodyme, yttria et lanthane de 46 gr.2066 de thorium, mais leur mode de procéder laisse cependant à dési-

rer, car la thorine séparée n'était jamais blanche à la calcination, ce qui prouve que celle-ci contenait quelques traces d'oxyde cérique, tandis qu'avec la méthode indiquée plus haut la thorine était parfaitement blanche à la calcination.

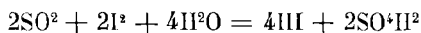
Il est cependant nécessaire de tenir compte des observations suivantes : les solutions de nitrate céreux sont rapidement oxydées lorsqu'on les évapore en présence d' $\text{AzO}^3\text{H}$ . Plusieurs essais faits par l'auteur pour l'étude de cette oxydation ont montré qu'une semblable solution, évaporée deux fois à siccité avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1.520$ ), a donné un produit final contenant environ 50 p.100 d'oxyde cérique.

Comme l'oxyde cérique est précipité par le carbonate de plomb, il est nécessaire, avant de faire une précipitation, de traiter la solution soit par  $\text{H}^2\text{S}$ , soit par l'acide sulfureux, afin de ramener l'oxyde cérique à l'état d'oxyde céreux.

H. C.

---

**Oxydation des sulfites par l'iode en solution alcaline.** — M. R. HARMAN ASHLEY (*Chemical News*, 1905, II, p. 93). — La méthode de Bunsen-Dupasquier, qui consiste à oxyder l'acide sulfureux par l'iode en solution acide, peut être représentée par l'équation suivante :



mais il ne faut pas que la concentration de l'acide sulfureux soit supérieure à 0,5 p. 100. Lorsque la proportion d'acide sulfureux est plus grande, il se produit une réaction secondaire, consistant en une réduction de l'acide sulfureux par l'acide iodhydrique. Cet inconvénient peut, d'après Volhard, être évité si l'on fait couler la solution d'acide sulfureux ou de sulfite dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium acidifiée avec  $\text{HCl}$ .

Rupp a proposé, dans ces derniers temps, d'accomplir cette oxydation dans une solution alcaline, en traitant la solution d'acide sulfureux ou de sulfite avec un excès de solution titrée d'iode en présence du bicarbonate de soude pendant une durée de temps égale à 50 minutes, et déterminant ensuite l'excès d'iode avec une solution d'hyposulfite de soude.

Les exemples donnés par Rupp montrent quelques petites erreurs en plus, mais on peut conclure que les sulfites, voire même les arsénites, peuvent être dosés dans une solution rendue alcaline avec le bicarbonate de sodium par le procédé ci-dessus.

L'emploi de l'hyposulfite de soude pour la détermination de l'iode libre en présence d'un bicarbonate alcalin ne donne pas des résultats exacts, et cependant ceux donnés par la méthode de Rupp se rapprochent très sensiblement de la vérité ; cela peut tenir à ce que les erreurs du procédé se compensent mutuellement, le sulfite pouvant, d'une part, n'être pas complètement oxydé.

et, d'autre part, l'action de l'iode sur l'hyposulfite en solution bicarbonatée étant plus énergique et ne donnant point exclusivement du tétrathionate, mais un mélange de celui-ci et de sulfate.

C'est du reste ce que l'auteur a vérifié en comparant la méthode consistant à titrer cet excès d'iode par une solution type d'arsénite de soude qui fonctionne très régulièrement en présence du bicarbonate de soude.

H. C.

---

**Analyse de la charge des papiers.** — M. KLEMM (*Pulp and Pap. Mag.*, 1904, p. 234) — Cette analyse se fait ordinairement sur les cendres du papier. Ce procédé est défectueux, par suite des transformations qu'il peut apporter aux divers composants.

Il vaut mieux traiter des morceaux de papier par HCl.

S'il y a un dégagement gazeux (acide carbonique), on doit avoir affaire à des carbonates de chaux, de magnésie ou de baryte; dans le cas contraire, il s'agit de sulfate de chaux ou de baryte.

On doit aussi rechercher  $\text{SO}_4\text{H}^2$ , la chaux, la magnésie, la baryte et l'alumine.

Si HCl ne dissout rien, la charge doit être constituée par des silicates (talc, kaolin, amiante) ou du sulfate de baryte.

P. T.

---

**Emploi du periodate de potassium pour la recherche du manganèse, du cobalt et du zinc.** — M. S. R. BENEDICT (*Amer. chemical Journal*, 1905, p. 581). — Si l'on ajoute une solution de periodate de potassium à une solution d'un sel manganeux, un précipité rouge foncé se produit (ou une coloration lorsque les solutions sont très diluées). Ce précipité est soluble dans HCl et est transformé par le peroxyde de sodium en hydrate de bioxyde de manganèse noir.

Le réactif consistant en une solution décimale du sel de potassium est capable de déceler 1 partie de chlorure manganeux dans 10.000 parties. L'essai est plus sensible en solution ammoniacale chaude que dans une solution neutre et chaude.

La présence du zinc ne change pas cette réaction. Les solutions de sels de zinc purs donnent un periodate blanc, mais la présence du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque empêche sa formation, à moins cependant que le zinc n'existe en grande quantité. Si l'on fait bouillir le filtratum d'où le manganèse a été précipité, le zinc est précipité à son tour.

Inversement, une solution de chlorure manganeux peut être employée pour la recherche du periodate de potassium en présence d'iodate ou d'iodure. Les iodates ne donnent aucune coloration avec le manganèse en présence de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium.

Les solutions de sels de nickel purs réagissent avec le perio-

date de potassium et donnent un précipité vert brillant, lequel devient légèrement gris par l'ébullition. Les sels de cobalt donnent un précipité noir-brun, qui devient verdâtre par l'addition d'un excès de réactif et finit par se dissoudre en chauffant et donne une solution noir-verdâtre. Si le cobalt et le nickel se trouvent ensemble, le précipité à l'ébullition est plus ou moins vert-olive, et l'essai permet de déceler 0,1 p. 100 du premier de ces composés.

Il est cependant utile de faire un essai comparatif avec une solution d'un sel de nickel pur de même concentration.

Si le précipité devient noir, soit à froid, soit à l'ébullition, cela indique qu'il y a des traces de manganèse en présence.

H. C.

---

### **Essais sur le traitement d'un minéral aurifère.**

— M. W. EASTON (*Min. and Minerals*, 1905, p. 289). — Le but de cette intéressante étude est de déterminer, à l'aide de recherches de laboratoire, le meilleur traitement à faire subir à un minéral d'or donné, soit par amalgamation, soit par chloruration, etc.

*Essai d'amalgamation.* — On introduit dans un mortier en fer 50 gr. de minéral avec une quantité d'eau suffisante pour faire une bouillie épaisse; on ajoute quelques gr. de cyanure de potassium et de sel marin et 5 gr. de mercure; on pilonne pendant plusieurs heures, en agitant avec un bâton pour réunir le mercure, et l'on transvase pour recueillir ce métal, qui renferme l'amalgame; on place cet amalgame dans une peau de chamois, qu'on presse, afin d'expulser le mercure en excès; la masse plastique restante constitue l'amalgame; on la chauffe dans une coupelle en fer; le mercure se volatilise, et il reste un résidu d'or, qu'on coupelle avec un peu de plomb pauvre.

D'autre part, les *tailings* (résidus de l'opération) sont lavés, séchés et essayés pour or. La différence des résultats donne le rendement en or d'amalgamation.

*Essai de chloruration.* — Pour cet essai, le minéral doit être grillé, afin de ne contenir que peu ou point de soufre, arsenic, tellure, etc.; on le passe ensuite au tamis de 20 à 30 mailles, puis il est humecté d'eau et introduit dans une allonge au bas de laquelle arrive un courant lent de chlore gazeux; on fait passer ce dernier jusqu'à ce qu'il commence à se dégager en haut de l'allonge; on démonte l'appareil, et l'on bouche hermétiquement l'allonge, qu'on laisse reposer dans un endroit chaud pendant 24 heures; on épuise le contenu par l'eau bouillante; on filtre et on lave; on fait bouillir la solution pour chasser le chlore, puis on précipite l'or par le sulfate ferreux; on filtre; on lave, et l'on coupelle le filtre incinéré avec un peu de plomb pauvre.

Pour se rapprocher davantage des conditions industrielles, on peut opérer en introduisant dans une forte bouteille, avec le minerai, du chlorure de chaux et du  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .

*Essai de cyanuration.* — On procède d'abord à un essai préliminaire dans un entonnoir en verre. La tige de l'entonnoir est terminée par un caoutchouc muni d'un robinet en ébonite. On pèse une dizaine de grammes de minerai passé au tamis 20 ; on ajoute petit à petit une solution aqueuse à 0,5 p. 100 de cyanure de potassium sur le filtre de l'entonnoir ; on laisse pendant 24 heures en contact, puis on filtre, en ouvrant le robinet ; on lave trois fois, en laissant chaque fois les eaux de lavage en contact pendant 2 heures ; on sèche le sable résiduaire, et l'on essaie pour or. La différence de teneur entre le minerai primitif et le minerai traité donne la quantité d'or dissoute.

La solution filtrée est titrée au nitrate d'argent, pour déterminer la consommation en cyanure de potassium.

Dans le cas où le résultat obtenu par cet essai préliminaire paraît pratique, on fait un essai complet comprenant : 1° percolation ; 2° extraction ; 3° consommation de cyanure ; 4° richesse en cyanure nécessaire de la solution ; 5° durée nécessaire pour un bon rendement ; 6° précipitation.

On emploie, pour chacun de ces essais, 500 gr. de minerai, passé au tamis 15 ou 20 ; plus le minerai est poreux, moins grande sera la finesse nécessaire.

*Essai de la porosité.* — On s'en rend compte facilement en plaçant 100 gr. de minerai bien séché dans une capsule et en faisant tomber lentement goutte à goutte de l'eau au centre. Lorsque l'humidité atteint les parois, l'essai est terminé. Par comparaison dans des conditions semblables, on déduit la porosité relative de deux minerais.

*Acidité du minerai.* — Ce caractère amène une grande consommation de cyanure. On agite 10 gr. de minerai dans l'eau, et l'on essaye au tournesol ; on détruit l'acidité par un lessivage à l'eau de chaux.

*Lessivage du minerai.* — On prélève 500 gr. de minerai pour cet essai. Si l'essai de porosité a démontré que 100 gr. de minerai absorbent 25 cc. d'eau, on ajoute 125 cc. d'eau à l'essai, puis on fait six essais de lessivage avec six solutions renfermant 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30 et 0,35 pour 100 de cyanure de potassium.

Si l'essai préliminaire a démontré qu'il y a forte consommation de cyanure, on peut partir de 0,20 à 0,50 pour 100.

Pour 500 gr. de minerai, on emploie 500 cc. de liqueur ; on laisse, à chaque essai, la solution en contact pendant 24 heures avec le minerai ; puis on sèche les *tailings* (résidus des essais) et on y dose l'or. La différence avec la teneur primitive donne la quantité dissoute.

*Précipitation de l'or.* — On remplit un long tube avec de la tournure de zinc, et on y laisse tomber goutte à goutte 100 cc. de solution cyanurée. Si le zinc noircit au sommet, l'opération est bonne ; au contraire, s'il noircit à l'autre extrémité, les conditions sont mauvaises. Après passage de la solution, on lave le zinc ; on évapore la solution et l'on fait l'essai pour or.

*Essai au nitrate d'argent.* — Après précipitation par le zinc, on essaie la solution au nitrate d'argent pour estimer la consommation de cyanure ; on dissout 13 gr.06 de nitrate d'argent pur dans un litre d'eau distillée ; chaque cc. de cette solution, ajouté à 10 cc. de la solution cyanurée, représente 0,01 pour 100 de cyanure.

*Concentration et état physique du minerai.* — On broie 5 livres de minerai, de façon que le produit passe entièrement au tamis de 5 mailles ; on retamise au tamis de 10 mailles, puis de 20 mailles, etc. ; on classe ainsi le minerai en plusieurs catégories, dans lesquelles on détermine les *slimes* (parties très fines et légères) entraînées par un courant d'eau très faible et qui sont une perte dans l'industrie de l'or ; on dose l'or sur chacune de ces catégories, afin de déceler si ce métal se présente dans un produit plus ou moins fin.

P. T.

---

**Méthode à la soude caustique pour le dosage du molybdène dans les aciers.** — M. G. AUCHY (*Journ. of amer. chemical Society*, 1905, p. 1240). — L'auteur discute les objections faites à sa méthode par MM. Cruser et Miller, et il prétend que les résultats qu'elle donne sont exacts ; cette méthode possède deux sources d'erreurs, il est vrai, mais celles-ci se compensent mutuellement.

Néanmoins, l'auteur a légèrement modifié sa méthode comme suit : 0gr.800 de l'échantillon sont dissous dans  $\text{AzO}^3\text{H}$  ; la solution est évaporée à siccité ; on porte le résidu à l'ébullition avec 25 cc. d' $\text{HCl}$  concentré ; la nouvelle solution est évaporée en présence de 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué (3 : 1) jusqu'à apparition de fumées blanches ; on ajoute alors 50 cc. d'eau, et cette solution est versée graduellement et en agitant dans 100 cc. d'une solution de soude caustique (500 gr. de  $\text{NaOH}$  dans 2.100 cc. d'eau) contenus dans une fiole jaugée de 200 cc. ; on amène à ce volume ; on filtre, et 100 cc. du filtratum sont acidifiés avec 15 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, réduits à l'aide du zinc et titrés avec une solution de permanganate de potasse. Si la solution de soude caustique employée est récente, il est nécessaire de faire un essai à blanc dans les mêmes conditions que ci-dessus, en employant 0gr.800 d'un acier ne contenant pas de molybdène.

S'il existe du vanadium, il est préférable de le déterminer par la méthode de Glasmann, dans laquelle on réduit une portion du liquide par le zinc pour obtenir  $\text{V}^2\text{O}^3$  et une autre portion par le



magnésium pour obtenir  $V_2O_3$ . S'il existe du tungstène, on le sépare à l'état de trioxyde. H. C.

---

**Dosage du plomb par le persulfate d'ammoniaque.** — M. DITTRICH et A. REISE (*Berichte deutsche chemische Gesellschaft*, 38, p. 1829). — A une solution de nitrate de plomb, on ajoute une solution de persulfate d'ammoniaque à 10 p. 100 ; il se forme un précipité blanc cristallin de sulfate de plomb, qui, par chauffage prolongé au bain-marie ou par une plus longue action du persulfate, devient plus foncé et se transforme incomplètement en  $PbO_2$ . La précipitation est complète après 5 heures. Le précipité est lavé avec une solution diluée de sulfate d'ammoniaque, sans qu'une trace de plomb passe en solution, et, après incinération en présence d'une goutte d'acide sulfurique, il est transformé en sulfate. La précipitation est plus facile que par l'acide sulfurique (méthode ordinaire) ; elle est plus rapide, par suite de la transformation en  $PbO_2$ , à  $80^\circ$ , en présence d'un peu de nitrate d'argent (renforcement de l'action oxydante de la solution acide de persulfate par l'action catalytique du peroxyde d'argent). Avec l'acide chlorhydrique, le précipité dégage du chlore, mais on peut toujours extraire par l'eau des quantités notables de sulfate de plomb. Le précipité consiste en un mélange de  $PbO$  et  $PbO_2$ , avec une faible proportion de sulfate de plomb. C. F.

---

**Dosage électrolytique du plomb et du cuivre.** — M. GEORGE A. GUESS (*Mining Magazine*, 1906, p. 59). — *Dosage du plomb.* — Le minerai pesé, mis dans un vase d'environ 100 cc. de capacité, est attaqué par 10 cc. d' $AzO^3H$ . Le sulfate de plomb formé est dissous, après ébullition, par 10 à 20 cc. de solution saturée de nitrate d'ammoniaque contenant 20 p. 100 d'ammoniaque libre ; après dissolution complète, on remplit presque avec de l'eau, et l'on ajoute 10 à 20 cc. d' $AzO^3H$  ; on électrolyse avec un courant de 1,5 à 2 ampères, ce courant chauffant suffisamment la solution pendant l'électrolyse ; au bout de 2 heures, le plomb est complètement déposé à l'anode sous forme de peroxyde.

L'anode est enlevée, lavée à l'eau et à l'alcool, calcinée et pesée. Le poids trouvé est multiplié par 0,855.

L'auteur dit que ce mode de dosage est aussi exact que le dosage du cuivre par électrolyse.

En présence du manganèse ou de l'antimoine, il est nécessaire d'avoir un grand excès d' $AzO^3H$  libre dans l'électrolyte. Dans ces conditions, ces deux éléments ne gênent pas. En revanche, le bismuth est partiellement précipité. Sa présence est décelée par la coloration bleu-clair qu'il donne au dépôt de plomb.

L'arsenic et le tellure doivent être éliminés, car, en grande quantité, ils empêchent le dépôt du plomb.

L'anode doit être soigneusement dépolie au sable; sans cette précaution, le peroxyde de plomb n'adhère pas bien.

Avec une anode soigneusement faite, on peut déposer 250 et même 600 milligr. de peroxyde de plomb.

Le même type d'électrode convient bien pour le cuivre.

Afin de réduire le temps de l'électrolyse, l'auteur a essayé l'emploi d'un grand nombre de substances; il a finalement découvert, par hasard, que l'huile était le meilleur agent.

Pour cela, on fait bouillir de l'huile avec  $AzO^3H$  concentré; on laisse refroidir, et l'on enlève les matières grasses qui se séparent d'une solution rouge foncé, laquelle sera ajoutée à la solution nitrique de cuivre destinée à l'électrolyse. A l'aide de ce tour de main, on peut employer des courants de plus grande intensité, en obtenant de beaux dépôts brillants en trois heures. De plus, l'arsenic et l'antimoine ne gênent plus l'électrolyse.

*Dosage du cuivre.* — On introduit le minerai pesé dans un vase de 100 cc.; on l'attaque avec 7 cc. d' $AzO^3H$ , en le faisant bouillir pour chasser les vapeurs rutilantes; on ajoute ensuite 2 cc. de la solution nitrique huileuse; on remplit avec de l'eau, et on laisse reposer pendant quelques instants; on électrolyse ensuite avec un courant de 1,5 ampère pendant trois heures. Pendant l'électrolyse, il ne se produit aucun dégagement gazeux à la cathode. S'il se produisait un dégagement de gaz à la fermeture du circuit, on l'ouvrirait, puis on le refermerait.

L'auteur a aussi employé la dinitronaphtaline dans le même but.

P. T.

---

**Dosage de la cellulose dans la pâte de bois.** — M. KLASON (*Pulp and Pap. Mag.*, 1904, p. 13). — D'après l'auteur, tous les hydrates de carbone insolubles dans une solution de bisulfite de calcium ou de magnésium, après une chauffe de 34 heures, à 188°, sont dénommés cellulose.

L'hydrocellulose et l'oxycellulose sont dissous.

La cellulose absolument pure doit se dissoudre complètement dans  $SO^2H^2$  concentré, ce dernier ne se colorant que peu à peu.

La cellulose doit être séchée à 60° sur l'anhydride phosphorique.

La méthode de Muller, qui consiste à traiter alternativement à l'eau bromée et à l'ammoniaque, est meilleure que celle de Schultze. Pour obtenir la cellulose parfaitement pure, le traitement doit se prolonger pendant huit jours, mais la cellulose est légèrement attaquée par le brome (3 p. 100).

Pour déterminer la cellulose, on peut procéder colorimétriquement; on dissout 0gr.022 (correspondant à 0,020 de substance

sèche), en agitant avec  $\text{SO}_2\text{H}^2$  concentré; puis on prépare un type avec un échantillon dosé par une autre méthode.

On amène ensuite, par addition d'alcool, l'essai à la même coloration que le type

P. T.

---

**Recherche des composés sulfurés dans l'huile d'olive** (*Industria quimica*, 1905, p. 634). — L'huile d'olive extraite au sulfure de carbone contient toujours du soufre ou une de ses combinaisons, qui, par la saponification, se transforme partiellement en hyposulfite.

Pour déceler ces composés, on opère ainsi : on chauffe 50 cc. d'huile dans une capsule à une température voisine de  $110^\circ$  ; on ajoute 12 cc. de lessive de soude à 60 p. 100, en chauffant jusqu'à prise en masse ; on retire du feu, et l'on agite, afin de réduire le savon en grumeaux ; on ajoute 200 cc. d'eau bouillante, en agitant, afin de dissoudre le savon, puis on verse 110 cc. de solution saturée de sulfate de soude, en agitant jusqu'à refroidissement et additionnant de 20 cc. de solution de sulfate de cuivre (1 : 3) ; on filtre ; si le filtratum a une coloration jaune, on ajoute encore 0cc.2 de solution de sulfate de cuivre, et l'on filtre de nouveau, obtenant ainsi un filtratum limpide ; on mélange 100 cc. de ce filtratum avec 5 cc. d'un mélange de 1 vol. de solution de nitrate d'argent avec 5 vol. d'acide acétique cristallisable, en chauffant lentement jusqu'à l'ébullition ; on laisse refroidir et l'on sursature avec  $\text{AzH}^3$ . Dans le cas de la présence de combinaisons sulfurées, on a un précipité gris noirâtre ou noir.

P. T.

---

**Analyse des graisses** (*Ind. Quimica*, 1906, p. 57). — Un Comité de chimistes américains, après étude critique des différentes méthodes propose le procédé suivant :

On pèse 75 gr. de la matière grasse à examiner dans une capsule métallique, et l'on saponifie avec 50 cc. de lessive de soude caustique à 30 p. 100 ( $36^\circ\text{B}^\circ$ ) et 77 cc. d'alcool à  $95^\circ$  ou 120 cc. d'eau ; on agite continuellement, afin d'éviter que le produit s'attache aux parois ; on doit chauffer sur une petite flamme ou sur une plaque de fer ou d'amiante ; on dissout le savon desséché dans un litre d'eau bouillante, après avoir chassé l'alcool, s'il en est besoin ; on ajoute 100 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  à  $25^\circ\text{B}^\circ$ , et l'on chauffe jusqu'à ce que les acides gras se réunissent, fondus, à la surface du liquide ; on les passe dans une petite capsule, qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'ils aient perdu toute trace d'humidité ; on les décante ; on les filtre à chaud, et on les sèche pendant 20 minutes à  $100^\circ$  ; on laisse refroidir jusqu'à  $15$  à  $20^\circ$ , puis on les introduit dans le tube où doit se faire la détermination du point de fusion ; ce tube, placé à l'intérieur d'un flacon de verre

et soutenu par le bouchon dudit flacon, doit mesurer 25 millimètres de diamètre, 100 millimètres de longueur et 1 millimètre d'épaisseur. Le thermomètre, divisé en dixièmes, est suspendu à l'intérieur de ce tube et sert d'agitateur ; on agite lentement, jusqu'à ce que la température reste fixe pendant environ 30 secondes ; on laisse alors le thermomètre en repos, le réservoir se trouvant au centre de la masse, et l'on observe la division maxima à laquelle monte le mercure. Elle constitue le titre.

P. T.

---

**Dosage de la morphine dans l'opium.** — M. R. HAUKE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 648). — L'auteur recommande la méthode de Dieterich en y apportant certaines modifications.

On prend 8 gr. d'opium pulvérisé, qu'on malaxe avec 8 gr. d'eau, et l'on complète ensuite avec de l'eau le poids de 80 gr. ; on laisse pendant une heure, en ayant soin d'agiter souvent, et l'on filtre sur un filtre à plis de 10 centim. de diamètre ; on prend 46 gr. du filtratum, qu'on mélange avec 2 gr. d'une solution de salicylate de soude à 50 p. 100 ; on agite fortement, et l'on filtre immédiatement sur un filtre sec de 10 centim. de diamètre ; on prélève 40 gr. de ce filtratum (correspondant à 4 gr. d'opium), qu'on mélange avec 10 gr. d'éther acétique dans un vase d'Erlenmeyer taré ; on ajoute 4 gr. d'une solution normale d'ammoniaque ; on abandonne pendant 24 heures à une température de 10°-15° dans un appareil agitateur ; on transvase la couche éthérée sur le filtre ; on rince le résidu avec 10 gr. d'éther acétique, qu'on verse également sur le filtre ; on fait ensuite tomber les cristaux, et on lave le vase, ainsi que le filtre, 2 fois avec 5 cc. d'eau saturée d'éther acétique ; lorsque le filtre est égoutté, on laisse sécher d'abord à la température ordinaire, puis à 60°, et finalement on sèche à 100° jusqu'à poids constant.

L. G.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Analyse des métaux par électrolyse**, par A. HOLLARD, docteur ès sciences, et L. BERTIAUX, essayeur du commerce. 1 vol. de 180 pages (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix : 6 fr. — Ce livre est un ouvrage essentiellement original, en ce sens qu'il n'est pas une compilation, mais le résultat de douze années d'expériences *synthétiques* et *analytiques* : *Synthétiques*, parce que les méthodes de séparation et de dosage ont été expérimentées sur des éléments pesés et mélangés en proportions quelconques ; *Analytiques*, parce que ces méthodes ont été appliquées aux produits les plus variées (alliages, minerais et produits d'usine).

M. Hollard et son préparateur, M. Bertiaux, ont surtout dirigé leurs recherches là où l'analyse pondérale ou volumétrique laisse à désirer soit au point de vue du manque de précision, soit au point de vue de la lenteur ou des difficultés de manipulation.

Ils sont arrivés à pouvoir déposer sur les électrodes — dans un grand nombre de cas — des quantités illimitées de métal. C'est là une ressource très précieuse lorsqu'il s'agit de séparer le métal d'avec des éléments (impuretés ou corps ajoutés intentionnellement) qui s'y trouvent mélangés en très petites proportions, car ces éléments restent, après l'électrolyse, seuls dans le bain et peuvent correspondre à une quantité de métal aussi grande qu'on le désire, conditions très favorables à la simplicité et à la précision du dosage de ces éléments.

Ce qui fait encore l'intérêt de ce volume, c'est qu'on y trouve pour la première fois, exposée d'une façon complète, une *théorie de l'analyse électrolytique*, c'est-à-dire, d'une part, une interprétation des phénomènes si complexes de l'électrolyse appliqués à l'analyse, d'autre part une orientation pour ceux qui voudront faire de nouvelles recherches.

---

**Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique** (sulfate de sodium et eau régale) et les **chlorures décolorants** (eau de Javel, liqueurs de Labarraque, chlorure de chaux), par H. PÉCHEUX, professeur de chimie à l'École nationale d'arts et métiers d'Aix. 1 vol. de 96 pages (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris). Prix : 4 fr. 50. — L'acide sulfurique est le plus important des acides minéraux dont l'industrie fait un emploi si fréquent ; il sert à fabriquer les deux autres : acide azotique et acide chlorhydrique, qui viennent après lui dans l'ordre des applications industrielles.

M. Pécheux donne, dans ce petit volume de l'*Encyclopédie technologique et commerciale*, l'histoire industrielle des trois acides minéraux ; il indique leur fabrication, leurs applications si importantes et les procédés chimiques de leur titrage. Il est de toute nécessité, pour le chimiste ou pour le commerçant qui peut être appelé à manier ces produits, de connaître les méthodes qui les livrent au commerce, ainsi que leurs propriétés essentielles, qui déterminent leur emploi particulier. Il est bon que l'industriel qui se procure ces produits puisse lui-même, sans avoir recours à un chimiste, reconnaître leur degré de pureté, leur titre commercial.

Comme la fabrication des acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, est corrélatrice de celle de produits d'importance égale qui prennent naissance en même temps qu'eux et que l'industrie utilise, nous avons cru bon d'insister sur l'industrie chimique et les applications de ces produits secondaires (sulfate de sodium, eau régale, colcothar).

L'ouvrage se termine par l'histoire des chlorures décolorants (eau de Javel, liqueur de Labarraque, chlorure de chaux), dont l'industrie fait usage dans le blanchiment des étoffes d'origine végétale et du papier ; l'auteur indique les divers modes de préparation actuelle du chlore, matière première de la fabrication de ces chlorures, les emplois de ces derniers et la méthode à suivre pour connaître leur degré chlorométrique.

**Les industries de la conservation des aliments**, par X. Rocques, directeur du Laboratoire des Magasins généraux de Paris, chimiste-expert des tribunaux de la Seine, ex-chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris. Un volume in-8 de 506 pages, avec 114 figures (Librairie Gauthier-Villars, 53, rue des Grands Augustins, Paris). Prix : 15 francs. — Comme directeur des *Annales de chimie analytique*, nous nous faisons un véritable plaisir de présenter à nos lecteurs le volume que vient de publier notre dévoué collaborateur, M. Rocques, secrétaire de la rédaction de notre Recueil ; nous nous disposions à écrire quelques lignes destinées à faire connaître les mérites de cet ouvrage, lorsque nous eûmes la curiosité de lire la préface que M. Muntz, membre de l'Institut, a bien voulu écrire en tête du livre de M. Rocques. Immédiatement, nous avons pris le parti de publier cette préface, dans laquelle M. Muntz dit mieux que nous n'aurions pu le faire tout le bien que nous pensons de l'œuvre de notre collaborateur ; on ne nous reprochera pas ainsi d'avoir, par amitié, exagéré l'éloge.

Voici donc ce que dit M. Muntz :

« Il était utile de réunir en un volume les données que nous possédons actuellement sur la conservation des aliments, qui a donné naissance à des industries importantes, et, comme c'est au développement des travaux scientifiques que ces nouvelles conquêtes sont dues, il était nécessaire de faire intervenir la science à côté de l'application.

« Le but que s'est proposé M. Rocques a été de faire connaître aux industriels les bases rationnelles des industries qu'ils exercent. Nul n'était mieux placé que lui pour mener cette œuvre à bonne fin, car, à côté des connaissances scientifiques qui lui sont familières et qu'il a pu développer de main de maître, il connaît à fond, pour l'avoir pratiquée, la technique de la conservation, sous les formes multiples qu'elle présente aujourd'hui. Aussi son livre est-il plein d'enseignements que mettront à profit tous ceux que cette question préoccupe. La lecture en est attachante et facile, autant qu'instructive. Ce n'est pas une simple énumération de procédés, de faits d'ordre théorique et de corrélations. Il y a également un côté philosophique et historique qui montre la filiation des idées qui ont abouti à la grande industrie que nous avons vue surgir de nos jours.

« La partie scientifique comprend surtout l'étude du phénomène de la putréfaction, qui est celui contre lequel il faut lutter et qu'il est indispensable de bien connaître dans son processus et dans ses résultats, car la conservation n'est, en réalité, que la lutte victorieuse contre la putréfaction. La partie industrielle comprend la technique des procédés de conservation. Parmi ceux-ci, les plus importants ont pour base l'application de la chaleur, le procédé Appert et la généralisation des théories de Pasteur. Une technique toute spéciale s'applique à ces procédés, et les modes d'emboitage, dont le rôle est capital, sont décrits avec un grand soin.

« La conservation par le froid semble être le procédé de l'avenir ; il tient déjà une place considérable dans le commerce mondial ; il n'ajoute rien à l'aliment et le dénature le moins possible. La France ne tient pas le premier rang dans cette industrie et a beaucoup à gagner à la développer. Le livre de M. Rocques sera donc d'une grande utilité.

La dessiccation s'applique surtout aux fruits et aux légumes. L'Amérique a réalisé dans cette direction des progrès considérables, que M. Rocques fait connaître.

« Les antiseptiques aussi ont leur rôle marqué. Il y en a, comme le sel, le sucre, l'alcool, le vinaigre, qui n'ont pas sur l'organisme humain d'influence fâcheuse. D'autres antiseptiques, qui sont des conservateurs très énergiques, ont été souvent employés. Mais il est à craindre qu'ils ne soient nuisibles à la santé des consommateurs et, tout en les étudiant, M. Rocques en blâme judicieusement l'emploi.

« Un chapitre spécial est consacré à la conservation des œufs, qui sont un des aliments les plus difficiles à conserver. Tel est le programme du beau volume que nous donne M. Rocques ; il montre combien cette œuvre est bien comprise. La compétence toute spéciale de l'auteur le recommande hautement à l'attention de tous ceux qu'intéressent les industries de la conservation des aliments. C'est un bon livre, un livre utile et tout d'actualité, et je lui souhaite la fortune qu'il mérite ».

---

**Manuel de céramique industrielle : matières premières, préparation, fabrication**, par D. ARNAUD, céramiste, ancien directeur d'usines, et G. FRANCHE, ingénieur des arts et manufactures (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix : 12 fr. broché, 13 fr. 50 cartonné. — Il existe de nombreux ouvrages sur la céramique, mais beaucoup d'entre eux ont un caractère surtout archéologique. Les livres techniques sur ce sujet sont, pour la plupart, anciens et ne donnent naturellement pas les perfectionnements de l'industrie moderne.

MM. Arnaud et Franche ont donc répondu à un besoin réel en rédigeant un manuel pratique et condensé de céramique industrielle.

Cet ouvrage est un vaste recueil de documents qu'on peut considérer comme vécus, eu égard à l'expérience des auteurs. Ceux-ci passent en revue tout ce qui concerne les manipulations céramiques, quel que soit le produit à fabriquer, avec d'autant plus de compétence que l'un d'eux, M. Arnaud, est un professionnel qui a passé par toutes les étapes du métier : ouvrier, contremaître, chef de fabrication, directeur d'usines. Quant à M. G. Franche, les qualités de ses précédents ouvrages lui ont valu une notoriété de premier ordre.

Le lecteur trouvera dans ce *Manuel de céramique* une foule de renseignements précieux sur les tours de main ou sur les recettes du métier, ainsi que des séries de compositions d'émaux qui lui indiqueront comment s'y prendre à coup sûr en face de telles ou telles difficultés.

Les procédés terre à terre d'autrefois, aussi bien que les machines, les façons d'opérer, les fours, même les plus modernes et les plus économiques, etc., etc., sont décrits de manière à être à la portée des techniciens, des ingénieurs, des grands ou petits manufacturiers ; c'est principalement à l'intention de ces derniers que l'ouvrage a été élaboré et qu'on en a écarté systématiquement toute formule, les auteurs ayant jugé préférable de ne pas compliquer leur manuel de notions chimiques sur lesquelles les savants eux-mêmes ne sont pas toujours d'accord.

---

**L'appareillage mécanique des industries chimiques**, adaptation française de l'ouvrage de A. PARNICKE, par EM. CAMPAGNE, ingénieur-chimiste. Un vol. de 356 pages, avec 298 fig. (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix : 12 fr. 50. — Le chimiste auquel se pose le problème de transporter un procédé du laboratoire à l'usine éprouve généralement des difficultés considérables. Les appareils industriels qui sont nécessaires pour adapter une méthode de travail, conçue et appliquée avec les appareils du laboratoire, au traitement de quantités importantes, lui sont souvent peu familiers.

M. Campagne a pensé qu'il serait utile de rassembler les renseignements généraux concernant les appareils et le matériel spécial aux industries chimiques. Et cela d'autant plus qu'il n'existe pas en français d'ouvrage de ce genre et que ces données, éparses dans les catalogues de constructeurs et les articles de revues techniques, ne peuvent être réunies qu'au prix d'une grande perte de temps.

Ce nouvel ouvrage reproduit les dispositions principales de l'ouvrage publié en Allemagne par Parnicke et intitulé : *Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Industrie*.

L'ouvrage de Parnicke ne renfermant guère que des descriptions d'appareils de construction allemande, M. Campagne s'est efforcé de leur substituer, toutes les fois que cela lui a été possible, des appareils similaires d'origine française.

---

**La distillation des résines et les produits qui en dérivent**, par V. SCHWEIZER, traduit de l'allemand par H. MURAOUR, chimiste diplômé de l'Université de Paris. Un vol. de 242 pages, avec 67 fig. (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix : 7 fr. 50. — L'ouvrage de M. Schweizer traite spécialement de la distillation et de l'utilisation des résines, tant indigènes qu'étrangères ou fossiles. Le traitement rationnel de la résine ne pouvant se faire que par distillation à la vapeur d'eau, l'auteur a longuement parlé de ce procédé et décrit dans leurs détails tous les appareils employés. Comme faisant suite à la préparation de la résine, il indique la fabrication des nombreux produits qui en dérivent, spécialement des résinates et des vernis.

Les encres d'imprimerie étant de plus en plus préparées avec les huiles de résine, il convenait que cette branche de l'industrie trouvât une place dans cet ouvrage et y fût minutieusement étudiée.

La préparation des encres d'imprimerie à base de noir de fumée n'avait été traitée, jusqu'ici, que dans des publications éparses ; on a consacré à ce sujet une partie notable de ce travail.

Étant donnée la place prise par la machine à écrire, son usage de plus en plus répandu, M. Schweizer a cru devoir consacrer un chapitre aux encres employées à l'imprégnation des bandes, ainsi qu'à la préparation du papier à décalquer.

Cette œuvre comprend donc d'une façon générale tout ce qui se rattache aux résines ; les intéressés pourront y puiser des renseignements utiles et sûrs, et M. Muraour, en la traduisant, a rendu un grand service au public français.



## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Création d'un diplôme de chimiste-expert.** — M. le professeur Cazeneuve, député, et plusieurs de ses collègues avaient présenté à la Chambre des députés une proposition de loi tendant à la création d'un diplôme officiel de chimiste-expert.

Sur le rapport favorable de M. Cazeneuve, rapporteur, qui était, en cela, d'accord avec le gouvernement, la Chambre a adopté sans discussion, dans sa séance du 6 avril 1906, la proposition de loi qui lui était soumise et qui est ainsi conçue :

ARTICLE UNIQUE. — *Il est institué un diplôme de chimiste-expert, qui sera accordé par les Facultés mixtes de médecine et de pharmacie et par les Ecoles supérieures de pharmacie des Universités.*

*Ce diplôme sera délivré à la suite d'études et d'examens organisés dans ces Facultés et Ecoles suivant un règlement rendu après avis du Conseil supérieur de l'Instruction publique, lequel déterminera les catégories d'élèves, déjà pourvus de titres officiels, aptes à poursuivre ces études.*

*Un décret rendu en la forme des règlements d'administration publique, après avis du Conseil supérieur de l'Instruction publique, déterminera le tarif des droits d'inscription, de travaux pratiques, d'examens et de diplômes à percevoir.*

Le diplôme projeté est un diplôme d'Etat, et non un diplôme d'Université.

Dans la pensée de ceux qui ont pris l'initiative de cette proposition de loi, le diplôme en question serait créé de manière à faciliter, surtout en province, le recrutement des chimistes-experts destinés à assurer l'application de la loi sur les fraudes. Ils ont pensé qu'un certain nombre de pharmaciens, déjà merveilleusement préparés par leurs études, seraient heureux de prolonger leur scolarité, après l'obtention de leur diplôme pharmaceutique, de manière à devenir titulaires du diplôme nouveau de chimiste expert, qui leur permettrait de se faire inscrire sur la liste d'experts formée spécialement dans les tribunaux en vue de l'application de la loi sur les fraudes.

Les pharmaciens ne seront pas seuls admis à obtenir le diplôme d'expert-chimiste ; il y aura d'autres catégories d'aspirants, mais, d'après la loi, si celle-ci n'est pas modifiée sur ce point par le Sénat, nul ne pourra prétendre au dit diplôme s'il n'est déjà pourvu d'un titre officiel quelconque ; la loi ne détermine pas les titres officiels dont la possession sera exigée pour devenir candidat au diplôme de chimiste-expert, et elle laisse au Conseil supérieur de l'Instruction publique le soin de faire cette détermination. On ne peut qu'approuver cette disposition en vertu de laquelle il devient impossible de devenir expert si l'on n'est pas préparé à jouer ce rôle important par des études préliminaires couronnées par un titre officiel.

Quelques chimistes, admis par les tribunaux comme experts, ont manifesté la crainte d'être rayés des listes des tribunaux lorsque le nouveau diplôme serait créé. Nous devons calmer leurs appréhensions qui ne se réaliseront certainement pas. Voici, d'ailleurs, ce que dit à ce sujet M. Cazeneuve dans son rapport : « Le diplôme dont nous demandons la création n'a nullement la prétention d'instituer un

« monopole en faveur d'une catégorie de chimistes. En dehors des  
« chimistes-experts diplômés, des chimistes de carrière, des pharma-  
« ciens de première classe, des docteurs en médecine, des ingénieurs  
« et le corps enseignant de nos Universités pourront être requis par  
« les prévenus et même par les juges, qui resteront libres de faire  
« appel à leurs lumières. Le passé et les travaux chimiques de ces  
« hommes de science pourront suffire à inspirer confiance et à déter-  
« miner leur choix comme experts. C'est un véritable enseignement  
« professionnel que nous voulons créer, indispensable pour que la loi  
« sur les fraudes ne reste pas lettre morte. »

**Jubilé de Perkin.** — Des savants et des industriels anglais ont décidé de fêter le jubilé de Perkin, inventeur de la mauvéine, première matière colorante retirée du goudron de houille. Une souscription est ouverte pour lui offrir son portrait et pour faire exécuter son buste en marbre, destiné à être placé dans le local de la Société chimique de Londres. Un Comité français est constitué, sous la présidence d'honneur de M. Berthelot, pour recueillir les souscriptions, qui doivent être adressées à M. Brochet, secrétaire du Comité, 20, rue Vauquelin, Paris.

M. Quenessen, vice-président du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, qui siège au sein de ce Comité comme représentant du dit Syndicat, se chargera de transmettre à qui de droit les souscriptions qui lui seront adressées.

Les souscripteurs peuvent également envoyer leur obole au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne.

**Distinction honorifique.** — MM. Padé et Millet, chimistes à Paris, membres du Syndicat des chimistes, viennent d'être nommés *Chevaliers du Mérite agricole*; nous leur adressons nos sincères félicitations.

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michélet, 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>.

**ON DEMANDE UN CHIMISTE** bien au courant des analyses de minerais de zinc, autant que possible ayant travaillé dans un laboratoire de métallurgie. — Adresser offres et références au Bureau des *Annales de chimie analytique* aux initiales S. L. et indiquer les prétentions.

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### NOTE SUR LE BEURRE DE KARITÉ,

PAR M. FERDINAND JEAN.

Depuis quelque temps, il est importé en Angleterre des quantités assez considérables de graines et de beurre de karité, qui sont utilisés industriellement et qui servent aussi à la fabrication d'une graisse alimentaire, dont le débouché principal paraît être la fraude des beurres, du saindoux et du beurre de cacao. C'est là une nouvelle falsification qui compliquera encore l'analyse des matières grasses alimentaires et qu'il convient de signaler à l'attention des chimistes.

Ayant reçu une certaine quantité de graines et de beurre de karité préparé par les indigènes, nous en avons fait l'étude chimique.

Le beurre de fulware ou karité s'extrait de la graine de l'arbre à beurre *Bassia butyracea*, arbre qui est originaire de l'Himalaya et qui se trouve en abondance sur le littoral des deux mers baignant la zone tropicale de l'Afrique.

Les graines de ce *Bassia* sont rondes, de la grosseur d'une petite noix ; l'enveloppe intérieure est lisse, de couleur acajou, et recouvre une amande grisâtre, oléagineuse. 100 de ces graines sont constituées par 28gr.5 de coques et 71gr.5 d'amandes.

L'analyse de l'amande nous a fourni :

Eau . . . . .	10,05 p. 100
Matière grasse. . . . .	35,49 —
Extractif soluble dans l'eau.	26,44, dont 3,2 de tannin
Cendres. . . . .	2,50 p. 100
Matières cellulosiques. . . . .	22,52 —

Le tourteau, épuisé de la matière grasse, renferme 1,75 p. 100 d'azote et 1,7 p. 100 de cendres.

Le beurre extrait des graines de karité est blanc et fournit une pâte onctueuse, légèrement odorante et à saveur astringente. Il est possible d'épurer ce beurre par un traitement analogue à celui qui est employé pour transformer le koprah en beurre de coco alimentaire, épuration qui donne un déchet moindre qu'avec le koprah, parce que le beurre de karité ne renferme que des traces d'acides solubles et volatils.

La matière extraite par l'éther de pétrole des graines de karité a fourni les indices suivants :

JUN 1906

Déviatiou à l'oléoréfractomètre (temp. 45°, échelle OB) . . . . .	+ 22°
Point de fusion . . . . .	30°
Indice de saponification . . . . .	175-176 KOH
» de Reicher M.-W. . . . .	2,6 N/10
Acides gras volatils solubles (en acide butyrique) . . . . .	0,211
Acides gras volatils insolubles (en acide butyrique) . . . . .	1,05

$$(1) \text{ Rapport : } \frac{\text{acides insolubles}}{\text{acides solubles}} \times 100 = 497.$$

A la distillation, d'après le procédé Muntz et Coudon, il se sépare des acides concrets abondants et volumineux, très différents de ceux qu'on observe avec le beurre de coco.

Le beurre de karité, préparé au pays d'origine par pression des amandes broyées avec l'eau, nous a fourni les résultats suivants :

Oleoréfractomètre . . . . .	+ 18°
Point de fusion . . . . .	30°
Titre des acides gras . . . . .	54°5
Acides libres . . . . .	0,009 KOH
Indice de saponification . . . . .	0,175 KOH
Acides volatils (R. M.-W.) . . . . .	1,49 N/10
Indice d'iode . . . . .	19,75 p. 100
Acides solubles . . . . .	traces
Acides gras (méthode Renard) . . . . .	11,09
Point de fusion . . . . .	67°8
Acides gras des sels de potassium . . . . .	3,855
Point de fusion . . . . .	65°4

Indice Mougnaud :

Acides volatils solubles . . . . .	2,2
Acides volatils insolubles . . . . .	0,5

$$\text{Rapport : } \frac{\text{acides volatils insolubles}}{\text{acides volatils solubles}} \times 100 = 22,7$$

Le beurre de karité, ne contenant ni acide caprylique, ni acide caproïque, ne fournit pas d'indices argentiques, ce qui le différencie du coco.

Acide gras insoluble (indice Hehner) . . . . .	91,2 p. 100
Rendement en acides concrets . . . . .	69,28 —
Rendement en acides liquides . . . . .	21,92 —
Rendement en glycérine . . . . .	8,846 —
Saponification ; 100 acides gras . . . . .	210 de savon dur.

D'après ces données analytiques, on voit qu'une addition de

(1) Méthode Muntz et Coudon.

beurre de karité au beurre de vache a pour effet de reporter à droite la déviation de l'oléoréfractomètre, d'abaisser le chiffre de saponification, l'indice Reichert et l'indice argentique, d'élever l'indice Hehner et d'élever les rapports dans la méthode de Muntz et Coudon et Mougnaud.

Un beurre fraudé par addition de karité nous a donné à l'analyse les résultats suivants :

Densité à 100°. . . . .	865,3
Oléoréfractomètre . . . . .	— 22°
Indice Crismer (alcool à 8195) . . . . .	96°
Indice de saponification . . . . .	212 KOH

Méthode de Muntz et Coudon :

Acides volatils solubles (en acide butyrique) . . . . .	4,665
Acides volatils insolubles (en acide butyrique). . . . .	0,94

Rapport = 20

On peut s'attendre à ce que les fraudeurs emploient le beurre de karité dans les mélanges de coco, oléo, saindoux et huiles qui sont spécialement préparés en vue de la falsification du beurre de vache. Cette addition de karité, ayant pour effet de modifier les principaux indices des graisses employées pour la fraude, rendra encore plus difficile la recherche des falsifications dans les beurres, dans les saindoux et dans le beurre de cacao ; c'est pourquoi il nous a paru intéressant de signaler le beurre de karité à l'attention des chimistes analystes.

---

### **Méthode de détermination des matières étrangères contenues dans les cacaos et les chocolats,**

PAR MM. F. BORDAS ET TOUPLAIN.

Dans l'étude que nous avons faite de l'utilisation des centrifugeurs à grande vitesse pour l'analyse rapide des matières alimentaires, telles que lait, chocolats, cacaos, etc., nous avons constaté que, même avec de semblables vitesses, les éléments en suspension dans les liquides se déposent dans les tubes des centrifugeurs suivant l'ordre des densités.

La chose est surtout évidente pour les matières insolubles composant les chocolats et cacaos. On peut, en effet, distinguer, dans la partie insoluble du dépôt, des séries bien délimitées, de couleurs différentes.

Nous avons donc songé à utiliser cette remarque, de façon à pouvoir séparer méthodiquement, non-seulement les différents éléments qui composent les chocolats, mais encore les déchets

qui s'y trouvent : germes, cosses, etc., et les matières étrangères qui y sont souvent mélangées frauduleusement.

Jusqu'à présent, cet examen était très difficile lorsqu'il s'agissait de séparer des germes et des cosses ; il était presque impossible alors de déceler avec certitude la présence de petites quantités de matières organiques étrangères, telles que les tourteaux de graines oléagineuses.

L'examen microscopique direct était long et souvent infructueux, et il ne fallait guère songer à une évaluation même très approximative de la quantité de matières étrangères incorporées au chocolat ou au cacao.

Les produits qu'il convient de séparer éventuellement du chocolat sont, d'abord, les matières siliceuses et ocreuses, les amidons, les tourteaux d'arachides et autres, les germes et les coques du cacao et enfin l'amande même du cacao.

Voici comment on peut facilement pratiquer cette séparation :

Le procédé consiste à préparer une série de liquides de densité variant de 1340 à 1600, dans lesquels se précipitent ou surnagent les poudres qui y sont mélangées.

En s'adressant au tétrachlorure de carbone et en diminuant la densité au degré voulu à l'aide de la benzine, on obtient une série de liquides de densité connue, qui permettent de résoudre le problème.

Il est nécessaire, bien entendu, de débarrasser, par exemple, le chocolat ou le cacao de sa matière grasse, ainsi que des matières solubles dans l'eau ; il faut opérer avec l'insoluble convenablement pulvérisé et séché ; on facilite la précipitation en utilisant le centrifugeur.

On conçoit, sans qu'il soit nécessaire d'insister, que, par de simples décantations, on puisse séparer les parties surnageantes de celles qui sont précipitées au fond du tube centrifugeur.

On recueille le produit sur un filtre ; on pèse après avoir au préalable procédé à un examen microscopique.

Voici quelques chiffres obtenus :

Pour les densités de :	Insolubles des :	Caractères.
1340	Tourteaux d'arachides	Précipite
1435	»	Surnage
1400	Germes de cacao	Précipite
1440	»	Surnage
1440	Cacao pur	Précipite
1500	»	Surnage
1500	Coques	Précipite
1530	»	Surnage
1510	Fécules de pommes de terre	Précipite
1525	»	Surnage
1600	Matières ocreuses ou minérales	Précipite

On voit donc que, en partant d'un liquide d'une densité de 1440, on peut séparer les tourteaux d'arachides et les germes, du cacao, des coques, des féculs et matières minérales, de même qu'avec un liquide d'une densité de 1500 on peut séparer le cacao des coques, de la fécule et des matières minérales, et ainsi de suite.

Cette technique très simple peut s'appliquer à la séparation d'autres produits alimentaires réduits en poudre, tels que cafés, poivres, épices, etc.

---

### **Dosage de la matière albuminoïde du lait,**

Par MM. TRILLAT et SAUTON.

La nouvelle méthode de dosage que nous présentons est basée sur la propriété, déjà mise en évidence par l'un de nous (1), que possède l'aldéhyde formique d'insolubiliser, sans en faire varier le poids, les matières albuminoïdes du lait. Ces substances formolées, précipitées à l'état de poudre, offrent à l'action des acides et des alcalis une résistance remarquable, qui permet de les purifier complètement par le lavage, sans crainte de les redissoudre partiellement.

Après avoir étudié les conditions dans lesquelles ce dosage devait s'effectuer, nous avons soumis notre méthode à une série d'essais de contrôle, destinés à faire la preuve de son exactitude. Voici le résumé de notre travail :

*Mode opératoire.* — 5 cc. de lait, étendus à 25 cc. avec de l'eau distillée, sont portés à l'ébullition pendant 5 minutes ; le liquide est ensuite additionné de 5 gouttes de formol commercial (il est important de remarquer que cette addition ne doit être faite qu'*après l'ébullition du lait*). On laisse bouillir encore pendant 2 à 3 minutes ; on abandonne au repos pendant 5 minutes, puis on traite le liquide par 5 cc. d'acide acétique à 1 pour 100 ; on agite. Il se forme un précipité pulvérulent, qu'on recueille sur un filtre taré, dès que le liquide surnageant est parfaitement limpide. Après avoir lavé à l'eau distillée, on introduit le filtre et son contenu dans un appareil à épuisement, où l'on extrait la matière grasse par l'acétone, qui permet un dégraissage plus rapide que l'éther. On dessèche à l'étuve à 75°-80°, et l'on pèse. L'opération totale s'effectue en moins de 2 heures. La matière grasse peut être dosée en évaporant l'acétone.

Le mouillage, l'écémage, la stérilisation et l'aigrissement du

(1) *Comptes rendus*, 1<sup>er</sup> mai et 1<sup>er</sup> août 1892 ; *id.*, 14 mars 1904.

lait n'ont aucune influence sur la bonne marche du dosage. La méthode a été également appliquée au lait de brebis, de chèvre, et d'ânesse, au petit-lait de vache et au lait colostrale (1). A titre d'exemple, voici quelques résultats se rapportant à 1 litre de lait.

	Matière albuminoïde		Matière albuminoïde
Lait de vache.....	39,109	Lait de chèvre.....	36,64
Même lait mouillé au 1/10.	34,330	Lait d'ânesse.....	21,03
» à 5 p. 100.	49,500	Lait colostrale (vache)....	41
Lait de brebis....	55,520	Petit-lait.....	4,50

La méthode est applicable au lait conservé au bichromate de potasse.

*Contrôle de la méthode.* — Nous avons porté toute notre attention sur le contrôle de cette méthode en établissant : 1<sup>o</sup> que toute la matière albuminoïde est séparée; 2<sup>o</sup> qu'elle possède bien la composition élémentaire de la caséine; 3<sup>o</sup> enfin qu'elle n'a subi aucune variation de poids.

I. La complète séparation des matières albuminoïdes est démontrée : (a) par l'absence de toute trace de précipité dans les eaux du filtratum lorsqu'on y ajoute les réactifs les plus sensibles; (b) la recherche de l'azote dans le résidu de l'évaporation des eaux du filtratum a donné un résultat négatif; (c) le dosage de l'azote dans le lait concorde avec celui du précipité.

II. La composition élémentaire de la matière albuminoïde insolubilisée correspond bien à celle donnée par les auteurs qui se sont le plus attachés à sa purification. Nous avons aussi cherché à l'identifier avec la caséine purifiée d'après le procédé indiqué par Hammarsten.

	Matière albuminoïde insolubilisée.	Composition de la caséine d'après :			
		Dumas.	Volcker.	Hammarsten.	
Carbone . . . .	52,88	53,50	53,43	52,96	
Hydrogène . . .	6,95	7,05	7,12	7,05	
Azote . . . . .	15,80	15,77	15,36	15,65	
Oxygène . . . .	22,820	23,68	21,92	22,713	
Phosphore . . .	0,710			0,74	0,847
Soufre . . . . .	0,830			1,11	0,780
Cendre . . . . .	impondérable			0,32	impondérable
	100,00	100,00	100,00	100,00	

III. La théorie s'accorde avec la pratique pour démontrer que

(1) Nous étudions à part un procédé de dosage du lait de femme basé sur le même principe.



la matière albuminoïde, à la suite de son insolubilisation sous l'action de la formaldéhyde, ne varie pas apparemment de poids et que cette variation est inférieure aux erreurs de pesées.

(a) La comparaison des poids moléculaires de la matière albuminoïde et de l'aldéhyde formique indique suffisamment que le poids du résidu aldéhydique fixé est insignifiant, par rapport à celui de la molécule albuminoïde combinée et ne peut entraîner qu'une augmentation de poids négligeable.

(b) L'insolubilisation de la caséine, exposée sous une cloche contenant des traces de trioxyméthylène, se produit sans variation apparente de poids.

(c) Inversement, le titre d'une solution de formaldéhyde ne change pas sensiblement en y laissant insolubiliser de la caséine. Le poids de la matière albuminoïde insolubilisée reste toujours le même lorsqu'on fait varier dans le dosage d'un même lait les proportions de formol. (Trouvé, par exemple, des chiffres de caséine variant par litre entre 38 et 38,2 pour un même lait formolé de  $\frac{1}{1000}$  à 100 pour 100.)

On peut donc conclure de l'ensemble de ces résultats que la matière albuminoïde du lait est entièrement séparée et que sa transformation, sous l'influence de l'aldéhyde formique, ne fait pas varier sensiblement ni son poids, ni sa composition élémentaire. Nous pensons que cette méthode, ainsi contrôlée, présente des garanties d'exactitude suffisantes pour légitimer son emploi. A ce titre, elle pourra contribuer à faire disparaître la pratique défectueuse qui consiste à évaluer par différence l'élément le plus important du lait.

---

### **Dosage du sucre cristallisable, du sucre réel et de l'amidon dans les chocolats,**

PAR M. H. PELLET.

M. Lucien Robin, chimiste au Laboratoire municipal de Paris, a publié un travail sur ce sujet dans les *Annales de chimie analytique* du 15 mai 1906 (page 171). Nous croyons devoir présenter quelques observations sur le procédé qu'il emploie.

1° Pour la mise en dissolution des sucres, M. Lucien Robin fait peser 12 gr. de chocolat, puis il mesure 115 cc. d'eau distillée, avec lesquels il traite à plusieurs reprises le chocolat broyé dans un mortier, et enfin il ajoute 5 cc. de sous-acétate de plomb, ce qui porte le volume total à 120 cc. Le tout est agité avec le résidu, puis filtré, et l'on opère les dosages sur le filtratum.

Il nous semble qu'il y a là plusieurs causes d'erreur.

La première consiste en ce que, le chocolat contenant de 50 à 60 p. 100 de sucre, cela fait de 6 à 7 gr. en matières solubles sur 12 gr. pris pour l'analyse. Or, ces substances, entrant en dissolution, augmentent sensiblement le volume total de l'eau employée (1).

D'autre part, il y a toujours un peu d'humidité qui augmente le volume (1 à 5 p. 100 d'eau).

En général, pour ce genre d'analyses, nous préférons connaître le volume exact occupé par le dépôt et en tenir compte. Comme il est probable que le volume occupé par la substance insoluble des chocolats ordinaires ne peut pas varier beaucoup, on arrive, après un certain nombre d'analyses, à connaître la moyenne. C'est ce qui se passe pour une série de dosages de sucre dans les produits de sucrerie laissant des résidus insolubles (betteraves, écumes, etc.).

La seconde observation est relative à l'emploi du *sous-acétate de plomb*.

M. L. Robin dit que le chocolat peut contenir jusqu'à 4 gr. p. 100 de matières réductrices provenant soit de l'inversion du saccharose, soit de l'emploi de sucres impurs.

Or, aujourd'hui il est admis par tous ceux qui s'occupent des analyses de produits sucrés contenant des réducteurs qu'il ne faut plus employer ce réactif, qui précipite plus ou moins de lévulose et modifie le pouvoir rotatoire du lévulose restant.

C'est pourquoi, dans les analyses de cannes, les réducteurs sont dosés directement sur la solution, sans aucun réactif, par la pesée de l'oxyde de cuivre calciné suivant toutes nos indications, qui sont généralement adoptées dans les pays sucriers. Cependant l'acétate neutre de plomb peut être employé dans les liquides qu'il décolore suffisamment (jus de cannes, sirops etc.); pour les liquides teintés, la polarisation directe est faite sur le liquide décoloré par le chlorure de chaux, suivant les indications de M. Zamaron et en tenant compte des observations de M. H. Pellet et Ch. Fribourg, qui paraîtront dans le prochain *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie*.

Nous nous sommes assuré que, pour le chocolat ordinaire, l'*acétate neutre de plomb* suffit pour déféquer le liquide provenant du traitement de 10 ou 12 gr. de chocolat par l'eau. Il suffit, en général, de prendre une quantité de solution contenant

(1) 6 gr. de sucre passant en dissolution augmentent le volume d'environ 3cc.6 à 3cc.7.

300 gr. d'acétate neutre de plomb par litre d'eau, quantité égale à la moitié de la quantité de sous-acétate neutre de plomb reconnue nécessaire ; cela non pas parce que l'acétate neutre est plus énergique, mais parce qu'il ne précipite pas tout ce que précipite le sous-acétate de plomb.

Un volume de 3 à 4 cc. d'acétate neutre suffit donc pour déféquer la solution aqueuse de 10 à 12 gr. de chocolat ; cependant, comme un excès ne nuit pas, on peut employer 5 cc. d'acétate neutre de plomb pour 10 à 12 gr. de chocolat. (Dans le liquide filtré qu'on obtient par ce traitement, le sous-acétate de plomb donne un léger louche).

Nous voyons également que, dans les calculs indiqués par M. Robin, il y a 2 gr.89 p. 100 de sucre inverti et qu'ensuite, par une série de calculs, on arrive à trouver 0 gr.83 p. 100 de sucre inverti et 1 gr.98 p. 100 de glucose.

Nous croyons qu'il est préférable de mentionner tout simplement le sucre réducteur total trouvé, sans spécifier de quoi il se compose, car le moindre écart dans les observations polarimétriques est susceptible de donner des résultats qui peuvent n'être pas toujours exacts pour le calcul des différents sucres réducteurs, d'autant plus que la température influence fortement le pouvoir rotatoire du lévulose.

C'est du reste l'opinion de M. Robin, qui dit qu'on pourrait admettre, dans le cas présent et d'autres analogues, que tout le sucre réducteur est du sucre inverti et l'exprimer comme tel.

Au sujet du dosage de l'amidon, M. L. Robin indique la saccharification par l'action de 10 cc. d'acide chlorhydrique, pour 80 cc. d'eau, sur le précipité lavé et égoutté, et ce durant trois heures au moins à l'ébullition. Ce procédé est bien connu. Nous l'avons indiqué nous-même il y a plus de 20 ans, mais avec quelques modifications qui le rendent plus pratique. D'abord, nous préférons l'emploi de l'acide sulfurique, et nous avons reconnu que 8 gr. d'acide sulfurique pour 100 cc. d'eau suffisent pour obtenir en trois heures la saccharification complète de 1 gr. d'amidon. En outre, nous avons indiqué, pour le chauffage, l'emploi du bain-marie bouillant, au lieu de l'ébullition directe. Cette façon de procéder présente plusieurs avantages : d'abord, on peut mettre plusieurs essais à la fois dans un bain-marie ; ensuite, le chauffage n'a pas besoin d'être surveillé comme avec le chauffage direct à la flamme.

Nous avons également muni tous nos ballons d'un réfrigérant.

Par conséquent nous proposons, pour l'analyse des chocolats :

1<sup>o</sup> De déterminer le volume moyen occupé par le résidu inso-

luble d'un poids connu de chocolat et d'en tenir compte dans l'analyse, soit en augmentant le volume total de la solution, soit en pesant un poids proportionnel moindre de chocolat pour faire 100, 120 ou 200 cc. (c'est ce qui se fait pour le dosage du sucre dans la betterave, etc.) (1).

En cas de chocolats présentant une composition très anormale (quantité de cendres, produits sucrés, etc.), il sera toujours facile de déterminer le volume occupé par le résidu insoluble pour en tenir compte.

Nous préférons cela à la méthode proposée par M. Alex. Leys (*Annales de chimie analytique*, 1903, page 491), qui exige 2 dosages au polarimètre et qui calcule l'influence du résidu insoluble d'après la différence entre 2 observations faites avec des poids de 5 et de 10 gr.

Cette méthode est celle du D<sup>r</sup> Scheibler, qui date de 30 ans, pour la détermination de l'influence du précipité plombique dans les solutions sucrées.

2<sup>o</sup> De supprimer l'emploi du sous-acétate de plomb et de remplacer ce réactif par l'acétate neutre de plomb en quantité suffisante.

3<sup>o</sup> De calculer les sucres réducteurs en sucre inverti, sans faire aucune distinction.

4<sup>o</sup> D'employer la saccharification chlorhydrique ou sulfurique pour le dosage de l'amidon, mais en remplaçant l'ébullition par le chauffage au bain-marie, que nous conseillons depuis 20 ans pour le chauffage régulier des liquides dans un grand nombre de circonstances, telles que : la saccharification de l'amidon; la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque; le chauffage des liquides dans lesquels on dose les sulfates, la chaux par l'oxalate, etc., etc.; la solubilité des superphosphates de chaux dans l'oxalate ou le citrate d'ammoniaque; la réduction de la liqueur cuivrique par les solutions contenant des réducteurs, etc., etc.. On peut ainsi avoir partout le même chauffage à l'intérieur, en ayant soin de placer un témoin dans lequel plonge un thermomètre; de plus, on peut chauffer à la fois plusieurs ballons, sans avoir à surveiller ni la flamme ni le degré d'ébullition.

---

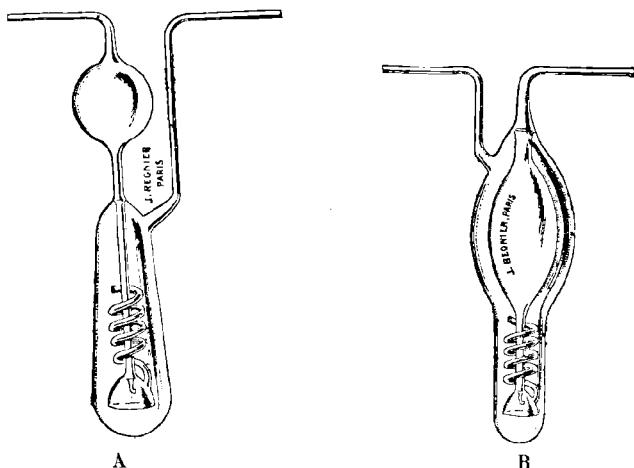
(1) Le volume occupé par 10 gr. de cacao normal est d'environ 7cc.8. Si l'on en admet une moyenne de 40 p. 100 dans le chocolat, en pesant 12 gr. de matière pour l'analyse, on aurait à tenir compte de 3cc 7.

## Modification du laveur de Maquenne,

Par M. A. VILLIERS.

Cette légère modification à l'ingénieux appareil de Maquenne est destinée au lavage des gaz se dégageant avec un très faible débit :

Cette modification consiste presque uniquement dans l'addition d'une boule extérieure A ou intérieure B, destinée à prévenir les effets d'une absorption avant l'arrivée du gaz, et rendant, par suite, l'appareil applicable au dosage du carbone et de l'hydrogène en tube fermé.



La forme B est préférable à la forme A lorsque le laveur est destiné à être pesé et que la distance verticale, entre le plateau et le point de suspension, n'est pas très grande.

## Composition des gisements de phosphate de chaux des Etats-Unis,

Par M. P. JUMEAU (*Suite*) (4).

B) *Dépôts de phosphate en plaquettes, ou « Plate-Rock »*. — A l'est de la chaîne de dépôts de *Hard-Rock*, sous la forme d'une bande de même direction que celle-ci, se trouvent localisés la presque totalité des gisements de *Plate-Rock*.

Tous les dépôts, à une ou deux exceptions près, se trouvent entre le lac Orange et le lac Weir, répartis dans le comté de

(4) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 167.

Marion. Les terrains dans lesquels ils sont disséminés forment une bande de 48 kilomètres de longueur sur environ 4 à 5 kilomètres de largeur moyenne.

Les gisements de *Plate-Rock* constituent une formation particulière; ils sont principalement composés de nodules, de graviers de dimensions variables, de fragments plus ou moins volumineux, généralement de la grosseur du poing; quant aux plaques, elles ne forment qu'une petite proportion de la masse. On y trouve de nombreux débris d'ossements, et quantité de dents de squales et d'autres animaux. L'ensemble offre un aspect tout particulier, qu'on ne rencontre nulle part ailleurs en Floride.

Les gisements de *Plate-Rock* ont été exploités de 1893 à 1895, à Sparr, à Belleview, et surtout à Anthony; les expéditions ont été d'environ 25 à 30.000 tonnes jusqu'à l'arrêt des mines, occasionné par un changement introduit dans les habitudes commerciales: l'élévation de la garantie du titre en phosphate et la diminution du titre en fer et alumine.

La moyenne du minage de 12 000 tonnes de phosphate lavé a donné, à l'exploitation d'Anthony, le résultat suivant: phosphate de chaux 76,55, fer et alumine 3,38 p. 100 sec.

ANALYSES DE PLATE-ROCK

Exploitations	Phosphate de chaux	Oxyde de fer et alumine
Anthony. . . . .	75,41 p. 100	3,45 p. 100
— . . . . .	76,38 —	3,22 —
— . . . . .	77,64 —	3,25 —
— . . . . .	76,80 —	3,25 —
— . . . . .	75,13 —	3,59 —
— . . . . .	77,48 —	3,20 —
— . . . . .	75,04 —	3,71 —
Sparr . . . . .	75,96 —	3,80 —
— . . . . .	77,08 —	3,59 —

Au début du minage en Floride, il était d'usage de vendre en garantissant 75 p. 100 minimum de phosphate de chaux, et 4 p. 100 maximum de fer et alumine; les mineurs de *Hard-Rock* portèrent bientôt la garantie à 77 p. 100 de phosphate et 3 p. 100 de fer et alumine; les installations et les méthodes de minage en usage dans la région des *Plate-Rock* ne permettant pas d'accepter cette innovation, le minage cessa partout.

Ces dépôts seront certainement repris un jour, lorsque les gisements de *Hard-Rock* ne pourront plus assurer le tonnage actuellement produit. Dès maintenant, on pourrait facilement livrer, avec une installation convenable, des produits titrant 77 p. 100 de

phosphate de chaux et 3 p.100 de fer et alumine, et satisfaire ainsi aux exigences actuelles, mais il faudrait écouler 30 p.100 environ de la production à un titre inférieur. Comme ce dernier serait cependant supérieur aux chiffres de l'ancienne garantie, il nous semble que la reprise du minage dans la région des *Plate-Rock*, étant donné le cours actuel du phosphate de chaux, est tout indiquée.

Les analyses ci-dessous résument les expériences que nous avons faites sur cette intéressante question :

	I	II	III
	Production	Production criblée	Criblures
Phosphate de chaux . .	77,94	78,87	75,96
Fer et alumine . . . .	3,05	2,96	3,27
Silice et insolubles . .	4,45	3,70	6,10
Pour tonnes . . . .	400	68,20	31,80
Autre essai :			
Phosphate de chaux . .	77,40	78,12	75,72
Fer et alumine . . . .	3,00	2,87	3,30
Silice et insolubles . .	5,10	3,90	6,55
Pour tonnes . . . .	400	69,09	30,01

Voici maintenant une analyse d'ossements recueillis dans différents dépôts de la région des *Plate-Rock* :

OSSEMENTS	
Humidité à 100° . . . .	1,920
Perte au rouge sombre.	1,640
Silice . . . . .	0,240
Acide phosphorique . .	38,266
Fer et alumine . . . .	4,340
CaO-FI-CO <sup>2</sup> et non dosés	53,594
	<u>100,000</u>

Phosphate de chaux : 83,540 p. 100 ; sec : 86,62 p. 100

C) *Dépôts de composite*. — Comme l'indique leur nom, ces dépôts sont formés de différentes variétés de roches : phosphate en blocs (*boulders*), graviers, plaquettes et phosphate mou.

L'exploitation de ces gisements est facile ; l'ensemble n'est pas très compact et les gros blocs font presque toujours défaut.

Les dépôts de cette formation sont, en dehors de la région des *hard-rock* proprement dits, et au nord-ouest, autour de Luraville, dans le comté de Suwannee, et près de Mapa, qui est plus au sud, plus bas encore, autour de Steinhatchee, dans le comté de Lafayette, enfin, dans le comté d'Alachua, autour de Trenton et de Levyville, dans le comté de Levy.

Nous avons dit que les dépôts de Luraville ne sont pas exploités actuellement; ceux de Trenton sont aussi momentanément abandonnés. Les uns comme les autres renferment, à côté de poches de phosphate de bonne qualité, des dépôts contenant trop de fer et d'alumine; enfin, certaines parties sont formées d'un phosphate de fer et d'alumine renfermant une petite quantité de chaux.

Les analyses suivantes donnent la composition de dépôts de bonne qualité et celles de poches renfermant des proportions élevées d'oxyde de fer et d'alumine (II, III, IV) :

	I	II	III	IV
Phosphate de chaux . . . . .	77,08	71,77	53,04	»
Fer et alumine. . . . .	2,75	9,84	25,65	21,21
Silice . . . . .	4,20	10,20	»	47,26
Acide phosphorique . . . . .	»	»	»	23,32

Comme pour les *plate-rock*, l'exploitation des *composite* sera reprise un jour.

D) *Dépôts de phosphate mou, ou « Soft phosphate »*. — Le *soft phosphate* ou phosphate tendre a la consistance et l'aspect du blanc de Meudon; sa couleur est généralement crème ou blanche.

Il forme des dépôts de peu d'importance au nord-ouest d'Ocala, dans le comté de Marion, et au sud de Richmond, dans le comté de Pasco. De 1892 à 1897, il a été miné et expédié, pour la consommation intérieure des Etats-Unis, environ 30.000 tonnes de *soft phosphate*; depuis cette dernière date, le minage a cessé.

Le titre de ce produit est des plus variables: la teneur en phosphate de chaux varie de 50 à 65 p. 100, et la proportion de fer et d'alumine est de 5 à 10 p. 100 et même davantage. Le bas titre du produit n'en permet pas l'exportation.

N'étaient les prix de transport, beaucoup trop élevés, et l'indolence de l'indigène, ces phosphates tendres pourraient être utilisés avec avantage par l'agriculture locale. En fait, le *soft phosphate*, simplement pulvérisé et utilisé en cet état, s'assimile très facilement dans les terres sablonneuses de la Floride.

#### ANALYSES DE SOFT PHOSPHATE.

Silice . . . . .	34,57	20,30	50,65	23,40
Fer et alumine . . . . .	5,21	2,21	4,71	6,46
Phosphate de chaux . . . . .	51,06	63,95	82,67	63,95

#### IMPORTANCE ET TITRE DES RÉSIDUS.

Si le phosphate tendre forme des dépôts de peu d'importance, par contre il entre pour une proportion assez considérable dans



la gangue qui englobe toutes les formations de *Hard-Rock* : *plate-rock, composite, hard-rock proprement dit*.

Si nous prenons un gisement de richesse moyenne (*hard-rock*, par exemple), nous voyons qu'après enlèvement des matières stériles qui recouvrent le dépôt, la matière phosphatée brute, envoyée aux appareils laveurs, rend seulement 20 à 25 p. 100 de roches de phosphate de chaux du titre voulu (77 p. 100 minimum) et que le reste, c'est à-dire 75 à 80 p. 100, est éliminé sous forme de boues entraînées par les eaux de lavage.

Ces boues sont formées de silice en grains très fins, d'argile, et de phosphate tendre ou *soft désagrégé*.

Ces boues ont la composition suivante :

	I	II
Silice. . . . .	58,95	60,10
Fer et alumine . . . . .	41,70	44,20
Phosphate de chaux . . . . .	27,92	26,80
Non dosés. . . . .	4,43	4,90
	100,00	100,00

Il résulte de ces chiffres qu'à peine la moitié du phosphate de chaux est recueillie et que plus de 4.000.000 de tonnes de phosphate de chaux se trouvent actuellement dans les résidus entassés autour des usines en Floride. Ce que nous disions touchant l'emploi du *soft* pour l'agriculture locale s'applique également à ces résidus.

BOUE PRISE AU BORD D'UN BASSIN.

Silice. . . . .	33,85
Phosphate de chaux . . . . .	36,86
Fer et alumine . . . . .	47,96
Non dosés . . . . .	44,33
	100,00

E) *Cailloux de phosphate, ou « Pebbles »*. — Les différentes variétés de *hard-rock* que nous venons d'examiner sont situées entre le 28°30' et le 30°30' latitude nord, sur la côte ouest de la Floride, c'est-à-dire à proximité du golfe du Mexique. Il faut aller plus au sud pour trouver la région des *pebbles* ; celle-ci s'étend du 28° au 27° latitude nord, couvrant une partie des comtés de De Polk, de De Soto, de Manatee et d'Hillsborough.

Les gisements sont de deux sortes : *pebbles de rivière* (ou *river pebbles*) et *pebbles de terre* (*land pebbles*), selon qu'ils occupent le lit des rivières ou qu'on les trouve à l'intérieur des terres.

Les *land pebbles* titrent généralement 65 à 73 p. 100 de phosphate de chaux et sont vendus sous la garantie 68-70 p. 100 ; leur teneur en fer et alumine varie de 2 à 3,5 p. 100.

ANALYSES DE LAND PEBBLES.

	Chargement	Echantillon choisi
Silice . . . . .	7,02	4,54
Alumine et oxyde de fer. . . . .	2,89	3,70
Chaux. . . . .	46,30	49,86
Acide phosphorique * . . . . .	33,07	35,88
* Correspondant à phosphate de chaux.	72,20	78,33

Les phosphates de rivière sont moins riches que ceux de terre; on les vend généralement sur garantie de 58 à 63 p.100. Dans les deux variétés, on trouve beaucoup de dents et d'os fossiles.

ANALYSES DE PHOSPHATE « RIVER PEBBLES ».

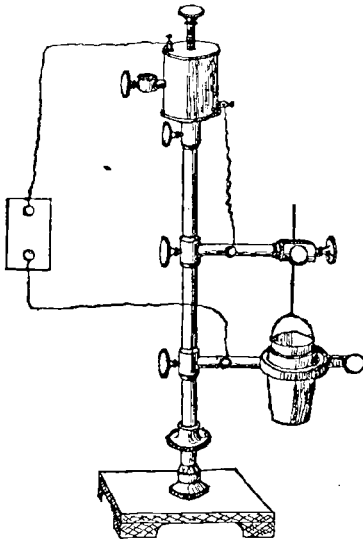
Silice . . . . .	11,98	»
Fer et alumine . . . . .	3,06	2,59
Chaux. . . . .	44,77	41,30
Acide phosphorique * . . . . .	29,77	27,98
* Correspondant à phosphate de chaux.	64,99	61,09

(A suivre).

**Nouveau rhéostat pour analyses électrolytiques,**

Par M. G. PASCALIS.

Les rhéostats à résistance en fils métalliques qu'on utilise pour les analyses électrolytiques sont encombrants lorsqu'on désire les avoir sensibles, et ils sont altérables sous l'action des gaz et des vapeurs qui souillent l'atmosphère des laboratoires. Le dispositif suivant, que nous avons réalisé dans des études suivies avec M. Grévy, ne présente pas ces inconvénients. Il est peu encombrant, son volume étant celui d'un cylindre de 50 à 60 mm. de diamètre sur 89 à 100 mm. de hauteur; il n'est pas altérable; enfin, il est sensible, puisqu'il permet de diviser un ampère par 1/10 lorsqu'il est monté directement en circuit sous quatre volts. Comme généralement, en analyse électrolyti-



que, on emploie trois accumulateurs montés en tension, c'est-à-dire un courant de six volts, il s'ensuit que, sur l'électrolyte lui-même, l'action et le degré de sensibilité de l'appareil restent sensiblement les mêmes qu'en court-circuit sous quatre volts, les deux volts supplémentaires compensant à peu près l'augmentation de résistance due à l'introduction de l'électrolyte dans le circuit.

Le réglage s'obtient par la rotation d'un bouton en ébonite, qui permet de faire varier le courant de 0 à 1 ampère par dixièmes sous un voltage de 4 à 6 volts, suivant que l'électrolyte est ou non dans le circuit.

L'appareil peut se placer sur la tige même du support d'électrolyse, comme le montre la figure.

---

### **Sixième Congrès international de chimie appliquée, tenu à Rome du 25 avril au 3 mai 1906.**

Nous laissons à d'autres le soin de dire le succès qu'a obtenu le Congrès de Rome, le nombre des adhérents de toutes nationalités qui ont assisté aux travaux des onze sections, etc.

Nous résumerons ce que nous avons pu recueillir dans la section 5 (sucrierie) et qui est susceptible d'intéresser les lecteurs des *Annales de chimie analytique*.

Avant d'aborder ce sujet, disons qu'au banquet qui a clôturé le Congrès, de nombreux discours ont été prononcés par les représentants des diverses nationalités. Les délégués chinois et japonais ont eu un vif succès.

Avant de parler des travaux de la section 5, nous rappellerons les réunions qui ont eu lieu le jour même de l'ouverture du Congrès.

Nous voulons parler : 1<sup>o</sup> de la réunion de la Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyses, présidée par M. Lunge ; cette Commission fera paraître prochainement le résumé de ses travaux ; 2<sup>o</sup> de la réunion de la Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyses des denrées alimentaires.

Cette Commission, instituée par le cinquième Congrès international de chimie appliquée, à Berlin en 1903, se propose de venir en aide à la Commission internationale des analyses instituée à la suite du quatrième Congrès international de chimie appliquée, à Paris, en 1900, et à la Commission internationale pour l'étude des mesures à prendre contre la falsification des denrées alimentaires instituée par le sixième Congrès international d'hygiène et de démographie, à Vienne, en 1887.

Elle s'est attachée, jusqu'à présent, à recueillir les documents relatifs aux décisions prises dans les Congrès internationaux de chimie appliquée et aux conventions adoptées dans les divers pays concernant les denrées alimentaires, à résumer ces documents et à les communiquer à ses membres et à ses collaborateurs. Cette publication est annexée au *Bulletin du service de surveillance de la fabrication et du commerce en gros des denrées alimentaires* (Ministère de l'Agriculture, Belgique); les tirages à part forment déjà un volume de 364 pages.

Le mandat de cette Commission vient d'être prorogé par le Congrès de Rome, pour lui permettre d'achever la réunion des documents concernant les méthodes d'analyse, de procéder ensuite à des études comparatives et d'élaborer des projets de conventions internationales.

Le Congrès a émis le vœu de voir la dite Commission investie d'un caractère officiel par les gouvernements des divers pays.

Elle ne comptait ci-devant que treize membres. Elle vient de s'adjoindre onze membres nouveaux.

En voici la composition actuelle, sauf approbation par la Commission permanente internationale des Congrès :

*Président*, J.-B. André (Bruxelles); *Vice-Présidents*, prof. Dr K. von Buchka (Berlin); prof. Dr Piutti (Naples); *Membres*, Dr C. Chicote (Madrid); prof. E. Chuard (Lausanne); prof. Dr Kreiss (Bâle); Ch. Girard (Paris); prof. A. Gautier (Paris); Dr Trillat (Paris); Prof. Dr E. Ludwig (Vienne); Dr Mansfeld (Vienne); Dr H. Mastbaum (Lisbonne); prof. Dr S. Minovici (Bucarest); prof. Dr Paterno (Rome); R. Schoepp (Maestricht); prof. Dr Wysmann (Leyde); Dr P. Smolensky (Saint-Petersbourg); Dr Thorpe (Londres); Dr Wiley (Washington); prof. Dr Thoms (Berlin); (prof. Dr Kerp (Berlin); prof. Dr Dobreff (Sofia); prof. Dr Ruiz-Huidobro (Buenos-Aires); prof. Dr Lavalley (Buenos-Aires).

RÉUNION DE LA COMMISSION INTERNATIONALE DES ANALYSES  
D'ENGRAIS ARTIFICIELS ET DES FOURRAGES.

Cette réunion s'est tenue le 25 avril, à 3 heures de l'après-midi, sous la présidence de M. le Dr Lunge, de Zurich, M. le Président, Dr Ritter von Grueber, étant absent par suite d'indisposition.

La Commission a examiné plusieurs questions.

C'est d'abord celle du dosage du chlorate et du perchlorate de soude dans les nitrates de soude.

Il n'a été fait aucune objection à la méthode de MM. H. Pellet et Ch. Fribourg, présentée au cinquième Congrès de Berlin en 1903.

En l'absence de M. Sidersky, la question du dosage de la potasse n'a pas été longuement discutée ; néanmoins, nous avons demandé que la Commission prenne le plus tôt possible une décision en ce qui concerne le coefficient pour passer du platine pesé à la potasse. Il y a deux coefficients, lequel doit-on adopter ?

Si, d'autre part, il y a une table internationale des poids atomiques, il semble qu'il suffit, jusqu'à preuve du contraire, d'admettre le rapport entre les poids atomiques du platine et de la potasse.

La Commission n'a pas admis notre proposition, et elle a décidé d'attendre un rapport qui permettra à un prochain Congrès d'être fixé sur ce point.

Les adversaires de notre proposition laissent entendre que pratiquement le platine obtenu ne correspond pas au poids de potasse calculé avec les poids atomiques.

Cette discussion peut durer longtemps, et cependant il y a des produits qui sont l'objet de transactions internationales importantes et qui ont alors une valeur différente suivant le mode adopté.

Il n'y a pas eu de discussion sur le procédé Woy pour la détermination de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Nous dirons à ce propos que, dans la section 4, M. L. Graftiau a présenté un travail sur le dosage rapide de l'acide phosphorique par la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque. Nous reviendrons sur ce point lorsqu'il aura paru. Néanmoins, ayant eu le plaisir de voir M. Graftiau, nous avons pu savoir qu'il était parvenu à régulariser les détails de la méthode pour obtenir des résultats parfaitement constants.

Cela nous a été très agréable, car on sait que, de notre côté, nous avons beaucoup étudié cette question et que nous avons également indiqué qu'on peut arriver à de très bons résultats par la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque pour tous les cas.

M. le Dr Lunge a signalé quelques modifications de détail à apporter à la méthode généralement employée pour le dosage du soufre dans les pyrites calcinées ou non, sur laquelle nous reviendrons (Voir les *Annales de chimie analytique* du 15 mai 1906, page 182).

M. le professeur Menozzi a présenté une méthode pour le dosage de la cellulose dans les fourrages, et il a demandé que cette méthode soit expérimentée par divers collègues. Plusieurs ont

adhéré à la proposition, et il sera rendu compte des résultats obtenus sur un même échantillon préparé par M. Menozzi.

Nous passons aux travaux de la cinquième section.

Nous ne parlerons que de ceux qui peuvent présenter un intérêt pour les lecteurs des *Annales de chimie analytique*.

M. Trillat a présenté le résumé de ses travaux sur la caramélisation du sucre, travaux que, du reste, plusieurs d'entre nous ont pu entendre au Congrès spécial de chimie et de technique sucrière de Liège (1905).

#### UNIFICATION DES ÉCHELLES SACCHARIMÉTRIQUES, PAR M. FR. DUPONT.

M. Dupont a exposé les avantages du poids normal de 20 gr. pour l'unification des échelles saccharimétriques, avantages qui sont les suivants : 1° ce poids est intermédiaire entre le poids allemand, auquel on fait le reproche d'être trop élevé, et le poids français ; 2° le pouvoir rotatoire spécifique du sucre en concentration de 20 gr. p. 100 cc. se rapproche sensiblement de son pouvoir rotatoire maximum, tandis qu'à la concentration de 26 gr., il est déjà notablement plus faible ; 3° le poids de 10 gr. a l'avantage de faire partie des unités métriques ; 4° le chiffre rond et simple de 20 gr. permet, dans beaucoup de cas, de supprimer les calculs et d'éviter la consultation des tables pour calculer la richesse saccharine, ce qui procure une économie de temps et évite les erreurs ; 5° il y a moins de chances d'erreur en pesant 20 gr. qu'en pesant 16 gr. 29 ou 26 gr. 01 ; 6° la meilleure méthode pour vérifier le point 100 d'un saccharimètre est évidemment de se servir d'une plaque de quartz correspondante. Il sera aussi facile de faire des plaques de quartz titrant 100°, 75°, 50° ou 25°, pour l'échelle de 20 gr., que celles à poids normaux de 16 gr. 29 et de 26 gr. ; 7° enfin, un avantage signalé qui résulterait de l'adoption du nouveau poids normal, c'est le remaniement qu'elle entraînerait de toutes les tables dont on se sert dans l'industrie sucrière, pour calculer le sucre pour 100 et la pureté, le salin, etc.

La discussion a été très courte, et tout le monde a été d'accord en votant l'adoption des conclusions du rapport de M. Dupont. Il est, en effet, absolument indispensable que, dans un délai relativement court, on ait adopté universellement le poids de 20 gr. pour éviter toute discussion à propos des analyses internationales des produits de la sucrerie. Il est à souhaiter que les gouvernements eux-mêmes se mettent d'accord à cet égard.

EMPLOI DE DIVERS INDICATEURS POUR RECONNAÎTRE ET DOSER  
L'ALCALINITÉ DES PRODUITS DE SUCRERIE, PAR M. FELICE GARELLI  
ET M<sup>LE</sup> B<sup>CE</sup> NEPPI.

Les conclusions de ce rapport sont absolument conformes à celles qu'a soutenues depuis longtemps M. Pellet, qui a profité de cette occasion pour rappeler que le rôle acide du sucre ne lui avait pas échappé, ayant démontré qu'une solution sucrée contenant du carbonate de soude et portée à l'ébullition dégage de l'acide carbonique; que le sucre déplace l'acide sulfureux des sulfites, même en solution légèrement alcaline et sous l'influence de l'ébullition; que ces réactions expliquent maintenant plusieurs phénomènes remarquables et peu ou mal expliqués, et sur lesquels il serait trop long de s'étendre en ce moment.

M. Vivien demande que l'on fasse connaître à nouveau la préparation du papier neutre de tournesol sensible, qui donne les meilleurs résultats et qui doit être seul employé, la teinture de tournesol ne donnant pas des indications aussi nettes et aussi précises.

SUR LA DÉTERMINATION DU POUVOIR GERMINATIF DE LA GRAINE  
DE BETTERAVE, PAR M. C. NEUMANN.

L'auteur a donné les prescriptions suivantes pour opérer pratiquement la germination de la graine de betteraves. On prélève en divers endroits d'un échantillon un nouvel échantillon de 30 gr., dans lequel on détermine les matières étrangères; puis on pèse 20 gr., qu'on dispose sur un papier blanc et qu'on trie en graines grosses, moyennes et petites; on établit le nombre de grains de chacune de ces catégories, puis le nombre total, et enfin le poids de 100 grains; on prélève 300 grains, proportionnellement au nombre de grains dans chaque catégorie et on les fait tremper pendant quatre heures à la température ordinaire, avec une petite quantité d'eau distillée; on les dispose entre des doubles de papier à filtrer dans une caisse de bois dont le lit est fait de sable et de sciure de bois; au-dessous, de même qu'au-dessus du lit de grains, on met une feuille double de papier à filtrer; on arrose pendant un ou deux jours à l'eau distillée, et on laisse sans chauffer le local du laboratoire, à la température ordinaire, sauf dans le cas de fortes gelées; la germination se fait du sixième, quelquefois du neuvième au quatorzième jour; on sépare les grains germés de ceux qui ne le sont pas et on les porte dans un autre double de papier. Les germes doivent être détachés auparavant de la graine au moyen d'une aiguille, afin

d'éviter que la graine ne donne une nouvelle plante et soit, par suite, comptée deux fois.

M. Pellet a rappelé que, personnellement, il a eu l'occasion de constater qu'en envoyant un même échantillon de graines à plusieurs stations expérimentales, les résultats ont été tout à fait différents, par suite de la méthode suivie pour déterminer la germination des graines (germoir Noble, essais sur papier humide, essais en étuve, essais sur couches artificielles, etc.).

M. Pellet a demandé : 1<sup>o</sup> qu'on adopte, comme support uniforme, la terre et plus particulièrement, si l'on veut, la terre de jardin ou la terre dite de bruyère ; 2<sup>o</sup> que les essais soient exécutés à l'air et à la lumière, et non dans des étuves plus ou moins chauffées, et à une température de 15 à 25°. On pourrait adopter la température moyenne de 18 à 22° et adopter également une disposition pour maintenir l'humidité (des dispositifs ont déjà été signalés par plusieurs chimistes, et notamment par M. Pagnoul).

#### DOSAGE DU SUCRE DANS LA BETTERAVE, PAR M. H. PELLET.

L'auteur a exprimé le vœu suivant : 1<sup>o</sup> la seule méthode pratique pour le dosage direct du sucre dans la betterave est la méthode aqueuse à froid ou à chaud, d'après les principes qu'il a établis, quelles que soient les modifications de détail qui aient été apportées à ce procédé ; 2<sup>o</sup> il a demandé que la méthode par digestion alcoolique soit complètement supprimée ; 4<sup>o</sup> que la méthode par extraction alcoolique ne soit appliquée que dans des cas tout à fait particuliers, avec contrôle autant que possible par la méthode aqueuse à froid ou à chaud et, tout au moins, en observant toutes les précautions qui ont été formulées pour obtenir, avec ce procédé délicat, des résultats exacts ; 3<sup>o</sup> que, pour toutes les analyses de betteraves faites pour suivre la marche du sucre pendant la végétation, la méthode aqueuse soit seule usitée dans tous les pays ; 5<sup>o</sup> que la méthode aqueuse à chaud (ou à froid) soit la seule méthode usitée pour la détermination du sucre dans les racines, cossettes fraîches, cossettes épuisées, etc., en utilisant les appareils divers connus pour la division de ces dernières, c'est-à-dire la presse *Sans-Pareille*, à l'exclusion d'autres appareils analogues qui, d'après les expériences faites en Allemagne, ne donnent pas les résultats voulus, notamment lorsqu'on veut opérer par la méthode à froid.

Ces conclusions ont été votées à l'unanimité sans discussion.

Il y a donc lieu d'espérer que le vote sera ratifié à Berne, en août 1906, par la Commission internationale des analyses des produits de sucrerie.



EMPLOI DE L'ACÉTATE DE PLOMB TRIBASIQUE SEC  
POUR LA DÉFÉCATION DES SUCRES, PAR LE DR W. HORNE.

Ce chimiste pense que, par l'emploi de ce réactif, on évite l'influence du précipité plombique. M. Horne a trouvé que, par la méthode ordinaire, on avait de 0 à 0,5 de sucre en plus que par l'emploi du sous-acétate solide, la différence variant suivant la qualité des sucres. M. Pellet a rappelé que les essais divers ont surtout démontré que le précipité plombique entraîne du sucre et qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte. M. Pellet pense aussi que, si l'on a des polarisations trop fortes avec la méthode ordinaire, c'est qu'on ajoute un excès de réactif, qui précipite le lévulose, l'orientation étant ainsi portée à droite. M. Pellet estime qu'il faudrait opérer pour les sucres de canne comme pour la mélasse de canne, c'est-à-dire supprimer le sous-acétate de plomb, employer l'acétate neutre, le chlorure de chaux, suivant Zamaron, et la polarisation Clerget, car il y a des sucres bruts de canne très chargés en réducteurs. M. Pellet se propose de faire des essais dans ce sens et d'en porter les résultats à la connaissance de la Commission internationale des analyses à Berne, pour que la question soit discutée selon le désir de M. Horne.

(A suivre).

H. PELLET.

**Recherche des composés sulfurés dans  
l'huile d'olives.**

Nous recevons de M. Halphen la lettre suivante :

« Paris, 12 mai 1906,

« Monsieur,

« Je lis, dans le numéro du 13 mai 1906 des *Annales de chimie analytique*, la description d'un procédé donné par l'*Industria quimica* de 1905, pour rechercher les composés sulfurés dans l'huile d'olives.

« Ce procédé, qui ne porte aucun nom d'auteur, est *absolument identique* avec celui que j'ai fait connaître l'année dernière et que les *Annales de chimie analytique* ont décrit dans le numéro de septembre 1905.

« Il importe donc d'affirmer ici que ce procédé n'a pas été décrit par moi d'après des travaux espagnols dont je n'aurais pas parlé, mais que, vraisemblablement, le contraire s'est produit.

« Vous m'obligeriez en signalant ce fait à vos lecteurs.

« Avec mes remerciements, je vous adresse l'assurance de mes meilleurs sentiments.

« HALPHEN ».

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Nouveau procédé de recherche du fluor dans les substances alimentaires.** — MM. J. VILLE et E. DERRIEU (*Bull. de la Soc. chimique de Paris* du 20 mars 1906, p. 259). — Ce procédé est basé sur la modification que le fluorure de sodium imprime au spectre d'absorption de la méthémoglobine, et qui se manifeste par la disparition de ce spectre et son remplacement par un nouveau spectre caractérisé par une bande très nette et bien délimitée dans le rouge-orangé, située assez à droite de la bande, dans le rouge de la méthémoglobine et bien plus foncée que cette dernière. Ce phénomène est corrélatif à la formation d'une combinaison particulière, la méthémoglobine fluorée, que les auteurs ont obtenu à l'état cristallin (1). Les auteurs désignent la bande d'absorption caractéristique de cette combinaison fluorée sous le nom de *bande Menzies*. Menzies a, en effet, signalé cette bande sans en connaître exactement la nature.

*Mode opératoire.* — Pour préparer le sang-réactif, on prend du sang défibriné, auquel on ajoute quatre fois son volume d'une solution d'oxalate de potasse au 1/1000; il se forme une laque; on filtre, et, dans 50 cc. du filtratum, on ajoute une petite pincée de ferricyanure de potassium.

Le réactif ainsi préparé est employé à raison de 1 cc. à 1 cc.5 pour 25 cc. de liquide en expérience.

*Recherche dans les vins.* — Il faut éliminer l'alcool, les matières colorantes et les tannins. Ces dernières substances ne peuvent s'éliminer au moyen du sous-acétate de plomb ou du noir animal; les auteurs utilisent, à cet effet, le bioxyde de manganèse précipité pur et l'albumine d'œuf.

*Vins rouges.* — On concentre 100 cc. de vin à moitié ou au tiers; on laisse refroidir; on ramène au volume primitif en ajoutant de l'eau; on prend 50 cc. de ce liquide; on agite avec 1 gr. de bioxyde de manganèse précipité pur, et l'on filtre; à 25 cc. de filtratum on ajoute environ 0 gr.10 de bioxyde de manganèse, et, en agitant, on verse 1 cc. à 1 cc.5 de sang-réactif; après filtration, on examine le liquide au spectroscopé. Les auteurs ont ainsi, avec des vins additionnés de 0 gr.08 à 0 gr.10 de fluorure de sodium par litre, observé la bande de Menzies très nette et visible pendant 1 heure environ.

On rend le phénomène optique plus persistant et plus intense en opérant de la manière suivante: on traite 100 cc. de vin privé d'alcool par 2 gr. de bioxyde précipité; on agite et l'on filtre; on prend

(1) *Comptes rendus*, t. CXL, p. 1195.

50 cc. environ du filtratum ; on y ajoute 5 cc. d'une solution d'albumine d'œuf (blanc d'œuf dissous dans deux fois son volume d'une solution d'oxalate de potasse à 1 p. 100 et filtré) ; on agite ; on chauffe à l'ébullition, afin de coaguler l'excès d'albumine, et, après refroidissement, on filtre ; à 25 cc. de filtratum on ajoute 1 cc. de sang-réactif, et l'on examine au spectroscope. Dans ces conditions, avec des doses de 0,08 à 0,10 de fluorure par litre, la bande en est très nette et garde son intensité pendant environ 2 heures ; elle s'atténue ensuite, mais est encore visible au bout de 24 heures.

Si la dose de fluorure de sodium n'est que de 0gr.03 à 0gr.05 par litre, on n'emploie que 0cc.05 de réactif et l'on examine au spectroscope en plaçant le liquide dans un tube assez large (tube de Violette pour essai de sucre).

Les vins additionnés de fluoborates ou de flousilicates alcalins se comportent comme des vins qui contiennent des fluorures.

*Vins blancs.* — Prendre 100 cc. de vin blanc privé d'alcool ; ajouter 10 cc. de solution de blanc d'œuf au 1/3 ; faire bouillir ; refroidir ; filtrer ; prélever 50 cc. de filtratum ; agiter avec 1 gr. de bioxyde de manganèse et filtrer ; recueillir 25 cc. de liquide filtré, auxquels on ajoute 1 cc. à 1cc.5 de sang-réactif ; observer au spectroscope sous une épaisseur de 15 millim. environ.

*Bières.* — On concentre 50 cc. de bière à moitié ; on laisse refroidir ; on ramène au volume primitif ; à 25 cc. de ce liquide on ajoute 1 cc. à 1cc.5 de sang-réactif, et l'on examine au spectroscope.

*Lait.* — A 50 cc. de lait on ajoute goutte à goutte et en agitant 4 cc. environ d'une solution d'acide oxalique à 5 p. 100 ; on chauffe pendant quelques instants au bain-marie ; on laisse refroidir et l'on filtre ; à 25 cc. de liquide filtré on ajoute 1 cc. à 1cc.5 de sang-réactif et l'on examine au spectroscope.

*Beurres et graisses.* — On fait fondre la matière grasse en présence d'un peu d'eau, et l'on fait la réaction sur le liquide aqueux filtré.

*Viande.* — Couper la viande en menus fragments ; l'arroser d'eau distillée et chauffer lentement jusqu'à l'ébullition ; refroidir, puis filtrer ; faire la réaction sur ce liquide filtré.

---

**Dosage du cadmium.** — M. BAUBIGNY (*Comptes rendus* du 5 mars 1906, p. 577, et du 26 mars 1906, p. 792). — L'auteur a constaté que le sulfure de cadmium peut, lorsqu'on opère dans des conditions déterminées, être calciné en présence du filtre qui a servi à le recueillir et qu'en transformant après incinération le sulfure en sulfate, on a, par la pesée de ce dernier sel, la base d'un excellent procédé de dosage.

Voici comment il opère :

La solution acide (2 p. 100 de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  en volume ( $D = 1,84$ )) de sulfate de cadmium, chauffée à  $85-90^\circ$ , est traitée par  $\text{H}^2\text{S}$ ; on laisse le liquide se refroidir lentement; lorsqu'elle est tombée à  $50-55^\circ$ , on arrête le courant de  $\text{H}^2\text{S}$ , et on laisse refroidir complètement. Le sulfure de cadmium ainsi obtenu est dense; il se recueille et se lave facilement.

Le filtre contenant le sulfure, rassemblé et lavé, est essoré, puis tassé avec son contenu dans un creuset de Saxe, qu'on place sur une capsule en porcelaine à fond plat, reposant elle-même sur un fourneau Wiessnegg à flamme éclairante; on chauffe doucement; lorsque la dessiccation est complète, on élève peu à peu la température, de manière à décomposer le papier du filtre; on chauffe ensuite plus fortement, de manière à amener le fond du creuset à  $500^\circ$ , et l'on achève ainsi l'incinération; on transforme alors en sulfate; pour cela, on fait dissoudre le produit calciné dans  $\text{HCl}$ ; on ajoute quelques gouttes de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; on évapore, puis on chauffe à  $400-450^\circ$ ; on obtient ainsi du sulfate de cadmium anhydre, qui est très stable et qu'on pèse.

---

**Le haricot à acide cyanhydrique.** — M. GUIGNARD (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 5 mars 1906). — M. Guignard rapporte que, dans ces derniers temps, il est arrivé des Indes en Europe, pour la nourriture du bétail, des quantités considérables de graines fournies par une espèce spéciale de haricots, le *Phaseolus lunatus*. Originaire de l'Amérique du Sud et probablement du Brésil, cette plante s'est répandue dans la plupart des contrées tropicales du globe où elle a fourni de nombreuses variétés, souvent prises pour des espèces distinctes, sous les noms de *Ph. inamensis*, *Ph. amazonicus*, *Ph. capensis*, *Ph. tunkinensis*, etc., etc.

Au nombre de ces variétés ou races, figurent notamment les haricots de Lima et de Siéva, qui sont abondamment cultivés pour l'alimentation de l'homme dans les deux Amériques, et ceux du Cap, qui entrent aussi dans l'alimentation en Afrique et à Madagascar.

A l'état sauvage ou spontané, la plante a donné lieu à de nombreux empoisonnements, dus à l'acide cyanhydrique et survenus dans plusieurs pays, soit sur les animaux, soit sur l'homme.

M. Guignard a reçu de Paris, de Lyon, de Marseille et d'autres villes, plusieurs échantillons de graines analogues, portant, outre les noms ci-dessus indiqués, ceux de *fèves de Birmanie*, *haricots nains des Indes*, etc., et sur la nature desquelles on désire être renseigné.

Tous ces échantillons lui ont donné de l'acide cyanhydrique. En étendant ses observations à d'autres variétés très améliorées par la culture, telles que les haricots de Lima, de Siéva, du Cap,

il y a constaté aussi la présence du principe cyanogénétique, la *phaseolunatine*, qui est un glucoside et qui, malgré de grandes différences dans les caractères extérieurs de ces graines par rapport aux variétés plus proches de l'espèce sauvage, trahissait manifestement leur descendance commune.

Les *fèves* ou *haricots de Java* du commerce offrent des teintes très diverses ; on en distingue souvent une quinzaine dans un même échantillon. On y trouve le noir, le violet-brun, le rouge-violet, le violet-rose, le marron, le grenat foncé, l'acajou plus ou moins clair, le havane, le chamois foncé ou clair, le blanc. La plupart des graines sont uniformément colorées ; un certain nombre présentent des stries blanches sur fond noir ou violacé, ou des stries noires ou violacées sur fond plus clair et de teinte variable. Ces graines mesurent en moyenne 15 millim. de longueur sur 10 millim. de largeur ; presque toutes sont plus plates que les variétés du haricot européen ordinaire. Un caractère très important, que M. Guignard a rencontré dans les innombrables échantillons qu'il a reçus, même dans ceux qui étaient améliorés par la culture, consiste en ce que l'une des moitiés est plus large que l'autre, la plus étroite étant celle qui loge la radicule embryonnaire.

Il existe également dans le commerce d'autres graines de l'Inde, que M. Guignard a reçues sous le nom de *haricots de Birmanie*. Il en est de deux sortes : les unes multicolores, les autres complètement blanches. Elles sont plus petites et plus renflées que les précédentes.

Toutes ces variétés de *Ph. lunatus*, quelles que soient leurs formes et leur origine géographique, sans excepter celles qui sont améliorées par la culture depuis plusieurs années, fournissent de l'acide cyanhydrique. La quantité du principe toxique varie considérablement suivant les échantillons. Il en est qui fournissent, pour 100 gr. de graines, deux ou trois fois plus d'acide cyanhydrique qu'il n'en faut pour tuer un homme.

La coloration des graines ne peut fournir d'indications certaines sur leur toxicité relative. On a cru, par exemple, que les graines blanches sont toujours moins dangereuses que celles qui sont colorées. Or, dans plusieurs cas, M. Guignard a constaté qu'elles donnaient tout autant d'acide cyanhydrique que les graines colorées et même les graines noires, avec lesquelles elles se trouvent souvent mélangées dans les échantillons de même origine.

Le danger de plusieurs sortes de ces haricots dans l'alimentation des animaux est d'autant plus à craindre qu'on les utilise ordinairement à l'état cru, et alors, le principe cyanogénétique se dédouble dans le tube digestif. Si ce danger n'est plus le même quand ils ont été soumis à la cuisson, il importe pourtant de ne

pas oublier les accidents mortels survenus chez l'homme après l'ingestion des graines cuites.

Comme conclusion pratique de ses recherches, M. Guignard estime qu'il est utile de mettre entre toutes les mains un moyen pratique de reconnaître la présence de l'acide cyanhydrique; le procédé qu'il propose consiste dans l'emploi d'un papier, qu'il appelle *papier picro-sodé* et qui a la propriété de se colorer en rouge en présence de l'acide cyanhydrique.

Pour préparer ce papier, on prend du papier buvard, qu'on trempe dans une solution aqueuse d'acide picrique au centième; après dessiccation, le papier est trempé dans une solution de carbonate de soude au dixième, et on le laisse sécher. Une bande de ce papier, exposée aux vapeurs d'acide cyanhydrique, se colore plus ou moins rapidement; la coloration est due à la formation d'acide isopurpurique. Avec 2/100.000 d'acide cyanhydrique, la coloration se produit au bout de vingt-quatre heures.

Pour appliquer cette réaction à la recherche de l'acide cyanhydrique dans les haricots, on en prend plusieurs, qu'on pulvérise; on introduit la pulpe dans un ballon avec de l'eau, et l'on suspend une bande de papier dans le ballon.

---

**Dosage de petites quantités d'aldéhyde benzoïque.** — M. HERISSEY (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 janvier 1906). — L'auteur a pensé qu'on pouvait doser l'aldéhyde benzoïque en utilisant la réaction de cette aldéhyde sur la phénylhydrazine, réaction qui donne lieu à une phénylhydrazone insoluble, et il a fait des essais ayant pour but de rechercher si la réaction se faisait quantitativement. Ses premiers essais ont porté sur des solutions aqueuses d'aldéhyde benzoïque obtenues en agitant un excès de cette aldéhyde avec de l'eau distillée et en filtrant sur un filtre mouillé; il a pris une quantité déterminée de cette solution, qu'il a additionnée d'un égal volume d'une solution de phénylhydrazine, préparée d'après la formule suivante :

Phénylhydrazine fraîchement distillée . . . . .	1 cc.
Acide acétique cristallisable. . . . .	0cc.5
Eau distillée, quantité suffisante pour avoir. . . . .	100 cc.

Au bout de vingt-quatre heures, à la température du laboratoire, il s'était formé un précipité de phénylhydrazone que l'auteur a recueilli dans un creuset de Gooch, qu'il a lavé à l'eau froide et séché dans le vide sulfurique (la dessiccation à l'étuve altère la phénylhydrazone).

En opérant ainsi, l'auteur a constaté que plusieurs essais, faits dans des conditions rigoureusement identiques, ont donné les mêmes résultats numériques, mais ces résultats étaient plus élevés lorsqu'on laissait en contact pendant plusieurs jours la

solution d'aldéhyde benzoïque avec la solution de phénylhydrazine ; il a reconnu ainsi que la réaction n'est pas complète au bout de vingt-quatre heures ; il a opéré à chaud, en maintenant le mélange des deux solutions pendant vingt minutes à la température du bain-marie bouillant ; en procédant ainsi et après avoir filtré le mélange, il ne s'est plus produit aucun précipité au sein du filtratum.

Afin de s'assurer que la réaction se faisait ainsi quantitativement, il fallait partir d'un poids déterminé d'aldéhyde benzoïque et voir si le poids de phénylhydrazone obtenu était égal à celui que la théorie permet de calculer ; il se présentait, à ce point de vue, une difficulté résultant de ce que l'aldéhyde benzoïque est très oxydable à l'air, ce qui empêche d'obtenir des pesées précises de petites quantités. M. Hérissey a opéré en utilisant l'amygdaline, purifiée par recristallisation dans l'alcool faible, qui fournit un poids d'aldéhyde benzoïque facile à déterminer par le calcul ; il a pris un poids connu de ce glucoside, qu'il a mis en contact avec de l'eau contenant une quantité d'émulsine suffisante pour le dédoubler en deux ou trois jours à une température de 15 à 20 degrés ; au bout de ce temps, il a distillé et il a additionné le distillatum d'un large excès de la solution de phénylhydrazine préparée d'après la formule ci-dessus ; il a maintenu le mélange pendant vingt minutes à la température du bain-marie bouillant ; au bout de douze heures, il a recueilli le précipité de phénylhydrazone dans un creuset de Gooch ; il a lavé à l'eau froide et desséché dans le vide sulfurique.

D'après la formule de dédoublement de l'amygdaline par l'émulsine, 100 parties de glucoside anhydre donnent 23.19 parties d'aldéhyde benzoïque ; en combinant cette formule avec celle de la formation de la phénylhydrazone, on constate que 100 parties d'amygdaline anhydre fournissent 42.88 parties de phénylhydrazone. Le poids d'aldéhyde benzoïque correspondant au poids de phénylhydrazone est obtenu en multipliant ce dernier par le coefficient 0.54081.

En appliquant ces données aux résultats qu'il a obtenus, M. Hérissey a constaté que ses chiffres se rapprochaient beaucoup des chiffres théoriques ; les légers écarts constatés résultent vraisemblablement, soit d'un dédoublement incomplet de l'amygdaline, soit d'une perte d'aldéhyde benzoïque pendant la distillation.

Il est bon de pratiquer le dosage de l'aldéhyde benzoïque sur des quantités de produit pouvant donner lieu à des pesées de 10 à 25 centigr. de phénylhydrazone et de suivre la marche indiquée ci-dessus à propos de l'amygdaline.

M. Hérissey a appliqué cette méthode au dosage de l'aldéhyde benzoïque dans la sambunigrine et dans la prunolaurasine ; il en

a trouvé 34.82 p. 100 dans la sambunigrine et 35.45 p. 100 dans la prunolaurasine, au lieu de 35.93 qu'indique la théorie.

M. Hérissey se propose de rechercher si d'autres composés, tels que la semicarbazide, pourraient remplacer la phénylhydrazine pour le dosage de l'aldéhyde benzoïque.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Sensibilité du réactif de Bettendorf pour la recherche de l'arsenic.** — M. R. LOBELLO (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1905, p. 445). — Les corps à l'état pur, sur lesquels l'auteur a opéré, sont  $\text{SO}^2\text{H}^2$  concentré,  $\text{HCl}$  concentré, l'acide acétique, la glycérine, le sulfate de magnésie, le phosphate bisodique, le sulfate sodique et le tartrate d'antimoine et de potasse. A la quantité de ces corps que la Pharmacopée officielle italienne recommande d'employer, il a ajouté une solution aqueuse titrée d'anhydride arsénieux, à des doses décroissantes, de manière à obtenir la sensibilité maxima.

Le réactif de Bettendorf se prépare en dissolvant 5 parties de chlorure stanneux cristallisé dans une partie d' $\text{HCl}$  fumant, et en saturant ensuite par  $\text{HCl}$  gazeux ; cette méthode n'est pas assez simple, et elle a été remplacée par celle décrite dans la nouvelle Pharmacopée italienne : 20 gr. d'étain sont dissous à chaud dans 65 parties d' $\text{HCl}$  concentré ; on remplace l'eau évaporée, et l'on sature la solution froide de gaz chlorhydrique sec. On atteint la sensibilité exigée en préparant le réactif par la méthode de Warnecke, qui consiste à introduire, dans un ballon bouché à l'émeri, 1.000 gr. de chlorure stanneux cristallisé pur avec 1.000 gr. d' $\text{HCl}$  fumant pur (densité 1.49) ; on agite, et l'on abandonne jusqu'à dissolution, puis on ajoute de l' $\text{HCl}$  de même densité pour parfaire le volume de 2 litres. La solution ainsi obtenue est filtrée sur du coton de verre ou de l'amiante et se conserve en flacons bouchés à l'émeri.

La sensibilité de 0,01 p. 1.000 s'obtient pour  $\text{HCl}$ , même en employant le réactif et l'acide à parties égales, tandis que, pour  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , on peut employer 3cc. du réactif ; le brunissement qui se produit au contact du réactif de Bettendorf avec les composés de l'arsenic, dû à l'arsenic qui se sépare, apparaît bien, à la limite minima, en comparant l'essai avec la même quantité de réactif ou mieux avec un essai exécuté sur un échantillon pur de la substance à examiner.

Pour le magistère de bismuth, la Pharmacopée italienne prescrit d'opérer sur la solution chlorhydrique du résidu de la calci-



nation du magistère, mais, comme la solution est jaunâtre, on ne peut pas très bien voir la réaction de l'arsenic. Pour cette raison, il est préférable d'opérer comme suit : agiter fortement et à plusieurs reprises, pendant 15 à 20 minutes, 1 gr. de magistère de bismuth pulvérisé avec 6cc. d'ammoniaque à 10 p.100 et 10cc. d'eau distillée, filtrer, et à 1cc. du liquide ajouter 5cc. du réactif.

Si l'arsenic à rechercher est contenu comme impureté dans les substances à l'état d'arséniate, le temps nécessaire pour atteindre la sensibilité susdite est évidemment moindre. C. F.

**Nouveau minéral de thorium, la thorianite.** — MM. WYNDHAM, R. DUSTAN et BLAKE (*Chemical News*, II, 1905, p. 13). — La thorianite a été trouvée à l'île Ceylan, et la densité des différents spécimens trouvés varie entre 8 et 9,7. Ces différences tiennent probablement à ce que le minéral contient de nombreuses cavités qui sont partiellement remplies d'une matière jaune d'ocre et aussi à ce qu'il renferme du zircon.

Le minéral se réduit facilement en poudre et se dissout promptement dans  $AzO^3H$  concentré ou dans  $SO^3H^2$  dilué, en dégageant un gaz principalement constitué par de l'hélium.

La thorianite est peu attaquée par HCl.

Elle est associée avec de nombreux minéraux, et il est difficile de la séparer complètement; cependant on peut dire qu'elle affecte la forme de petits cristaux cubiques.

La couleur est généralement d'un gris-noir ou d'un noir-brun; la cassure est conchoïdale.

La dureté se rapproche de 7, ce qui la distingue de l'uraninite, qui est de 5,5.

La thorianite est infusible au chalumeau; elle décrépète, et si l'on maintient une température suffisamment élevée, elle devient fortement incandescente.

La thorianite possède un pouvoir de radio-activité considérable.

*Analyses de la thorianite.*

	I	II	III
PARTIE SOLUBLE DANS $AzO^3H$ :			
Oxyde de thorium .	72,24 p. 100	76,22 p. 100	78,86 p. 100
» uraneux .	11,19 »	12,33 »	6,03 »
» uranique .	— »	— »	9,07 »
» de cérium .	6,39 »	8,04 »	1,02 »
Oxydes de lanthane et de didyme . . .	0,51 »		
Oxyde d'yttrium .	— »	— »	— »
» de plomb .	2,25 »	2,87 »	2,59 »
» de fer .	1,92 »	0,35 »	0,46 »
Chaux . . . .	— »	— »	1,13 »

Helium. . . . .	—	»	—	»	0,39	»
Oxyde de titane . . .	—	»	—	»	—	»
Acide phosphorique . .	--	»	—	»	traces	»
PARTIE INSOLUBLE						
DANS $AzO^3H$ :						
Oxyde de zirconium . .	3,68	»	—	}	0,20	»
Silice . . . . .	1,34	»	0,12			
RÉSIDU INATTAQUÉ						
PAR FUSION AVEC LE BI-						
SULFATE DE POTASSIUM . . . . .						
	0,41	»	—	»	—	»

Pour faire l'analyse d'un semblable minerai, on opère de la manière suivante : 2 gr. de minerai finement pulvérisé sont dissous dans 15 cc. environ d' $AzO^3H$  ( $D = 1,4$ ), et, après complète dissolution, on dilue et l'on filtre. Les résidus insolubles dans les analyses I et III étaient très faibles, et ils ont été traités par HFl pour déterminer la silice. Dans l'analyse I, le résidu, qui consiste principalement en zircon, a été fondu avec du bisulfate de potassium pour doser la zircon, et le résidu a été traité par HFl pour la silice.

Le filtratum acide, séparé de l'insoluble, a été dilué à 300 cc. et additionné de 5 cc. d'HCl. Le plomb a été séparé par  $H^2S$ , et le filtratum, après avoir été débarrassé d' $H^2S$  par ébullition, a été additionné d'eau de brome, destinée à enlever les dernières traces de ce gaz. La solution acide, dont le volume est d'environ 350 cc. a été portée à l'ébullition et additionnée d'un excès d'oxalate d'ammoniaque ; le précipité d'oxalate, après un repos pendant une nuit, a été recueilli sur un filtre.

Le filtratum a été évaporé à siccité et traité par l'acide nitrique pour détruire l'acide oxalique ; le résidu a été redissous dans l'eau ; il contient la chaux, le manganèse, le fer et l'uranium, qu'on détermine par les méthodes habituelles.

Le précipité contenant les oxalates de thorium et de cérium, après dessiccation, est décomposé par  $AzO^3H$ , et les métaux sont transformés en nitrates. On dilue cette solution à 250 cc., et l'on ajoute à celle-ci, rendue seulement faiblement acide, de l'hyposulfite de sodium ; on fait bouillir, on filtre ; on redissout le précipité à l'aide d'HCl ; on recommence le traitement à l'hyposulfite pour être sûr de la séparation complète du cérium. Aux filtratums réunis, on ajoute de l'ammoniaque, et le précipité d'hydrate d'oxyde de cérium, contenant un peu de thorine et tout l'yttrium, s'il y en avait dans le minerai, est redissous dans HCl, et la trace de thorine est reprécipitée comme plus haut.

Les précipités de thorine réunis sont redissous dans HCl, et la thorine est précipitée par l'ammoniaque ; après lavage, séchage et calcination, elle est pesée comme  $ThO^2$ .

Le filtratum d'où la précipitation du cérium a été faite con-

tient de la chaux ; si celle-ci est très abondante dans le minéral, on la sépare par l'oxalate d'ammoniaque.

S'il existait de l'yttrium, celui-ci serait séparé par la méthode au sulfate de potasse

Le cérium est séparé des autres terres (lanthane et didyme) de la manière suivante : les oxydes, dissous dans HCl, sont précipités par la potasse ; le précipité est lavé par décantation, puis on ajoute un peu de solution de potasse, et l'on fait passer dans le mélange un courant de chlore jusqu'à saturation. L'oxyde cérique hydraté, de couleur jaune, est séparé par filtration, redissous et reprécipité, lavé, puis pesé comme  $CeO^2$ .

On fait bouillir le filtratum, qui contient le lanthane et le didyme, afin d'enlever le chlore, et, après acidification par HCl, les deux oxydes sont précipités par l'ammoniaque.

L'uranium peut être déterminé séparément sur 2 gr. de minéral par la méthode d'Hillebrand, c'est-à-dire par titrage avec le permanganate de potasse.

Pour le dosage de l'hélium, 40 gr. de minéral sont attaqués par un mélange d'une partie de  $SO^2H^2$  et cinq parties d'eau, et cela à la température de  $100^0$  ; les gaz dégagés sont réunis dans une burette à gaz remplie de mercure ; il faut une journée et même deux jours pour être certain que tout le gaz est bien dégagé.

H. C.

---

**Eau oxygénée.** — M. H. RUMPEL (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 109). — L'acidité libre de l'eau oxygénée est très variable. Une série d'essais, portant sur une période de trois ans, a donné, comme limites, de 0cc 2 à 2cc.8 d'alcali normal pour 100 cc. d'eau oxygénée. On doit retrancher, dans chaque dosage, 0 cc. 1 de solution alcaline correspondant à la saturation de l'eau oxygénée la plus pure.

A. D.

---

**Méthode volumétrique rapide pour le dosage de l'acide phosphorique.** — MM. B. HIRT et W. STEEL (*Chemical News*, 1905, II, p. 113). — Reconnaissant la nécessité d'une méthode rapide et exacte pour la détermination de l'acide phosphorique dans les matières fertilisantes ou phosphatées, les auteurs ont adopté la méthode suivante, qui n'exige pas de réactif coûteux et qui est une modification de celle du Dr Littmann.

*Réactifs employés.* — 1<sup>o</sup> Solution de soude caustique (approximativement normale) ;

2<sup>o</sup> Solution de soude caustique *spéciale*, préparée par dilution à 1.000 cc. exactement de 35cc.22 de soude normale. Lorsque l'on emploie 0gr.25 de substance à essayer, chaque cent. cube de cette solution représente 1 p. 100 de  $P^2O^5$  ;

3° Solution d'acide sulfurique, correspondant exactement avec la solution *spéciale* de soude ;

4° Solution de citrate de sodium à 25 p. 100 ;

5° Mélange acide A, composé d'acide sulfurique concentré 250 cc. ; d'acide nitrique 150 cc., et d'eau 100 cc. ;

6° Mélange acide B, composé d'acide sulfurique concentré 60 cc. ; d'acide nitrique 100 cc., et d'eau 140 cc.

Tous ces réactifs doivent être exempts d'anhydride carbonique.

7° Solution de citrate de sodium préparée comme suit : 110 gr. de soude caustique sont placés dans un récipient de 1.500 cc. environ ; 192 gr. d'acide citrique pur cristallisé sont ajoutés dans environ 300 cc. d'eau ; une très violente réaction se produit et la température s'élève ; on ajoute un peu d'eau, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes, afin de chasser toute trace d'acide carbonique.

Comme la quantité de soude employée n'est pas suffisante pour la neutralisation complète de l'acide citrique, la solution reste acide ; le récipient qui la contient est recouvert, et on l'abandonne au refroidissement ; on ajoute 2 cc. d'une solution de phénolphtaléine et, en agitant constamment, on neutralise à l'aide d'une solution de soude caustique exempte de  $\text{CO}^2$  ; on amène à 1.032 cc. ( $D = 1.151$ ) avec de l'eau, et l'on conserve dans une fiole bien bouchée. L'addition à cette solution de 1 cc. d'éther évite son altération.

*Mode opératoire.* — I. *Dosage de l'anhydride phosphorique soluble dans l'eau.* — 2 gr. de l'échantillon sont lavés sur un filtre avec 200 cc. d'eau. Pour prévenir la précipitation du phosphate de chaux dans la solution, on ajoute environ 1 cc. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  à 10 p. 100, lorsque le volume de l'eau de lavage a atteint 50 cc. environ. Le léger précipité de sulfate de chaux peut être négligé. 25 cc. des eaux de lavage sont titrés directement en suivant la marche ci-dessous indiquée au dosage de l'acide phosphorique total.

II. *Dosage de l'anhydride phosphorique insoluble dans l'eau et dans le citrate d'ammonium.* — Le résidu obtenu après le lavage à l'eau et aussi après traitement par une solution de citrate d'ammoniaque neutre ( $D = 1,09$ ) est calciné jusqu'à ce qu'il devienne blanc et traité ensuite par 5 cc. du mélange acide B ; on chauffe jusqu'à apparition des vapeurs blanches de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  ; on fait un volume de 100 cc. avec de l'eau, et 25 cc., correspondant à 0gr.50 de l'échantillon, sont titrés d'après la marche ci-après.

III. *Dosage de l'anhydride phosphorique total.* — 2 gr. de l'échantillon sont pesés exactement. En l'absence de matière organique, on les traite par 5 cc. du mélange acide A. Lorsqu'il existe de la matière organique, les 2 gr. de substance sont placés dans une capsule de porcelaine et chauffés au moufle pendant quelques minutes pour brûler toute la matière organique : il n'est pas

nécessaire de faire une incinération complète, le charbon libre ne gênant point.

On place la substance calcinée dans un petit bécher; on ajoute 5 cc. du mélange acide A; on couvre le bécher, et l'on chauffe pendant quelques minutes au bain de sable; on retire le couvercle du bécher, et l'on continue le chauffage jusqu'à apparition des fumées blanches de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; on laisse refroidir; on dilue avec de l'eau; on refroidit de nouveau, et l'on transvase dans une fiole jaugée de 200 cc., en employant 150 cc. environ d'eau; on ajoute 30 à 40 cc. d'alcool absolu, puis on amène à 200 cc. avec de l'eau, et l'on filtre. 25 cc., correspondant à 0gr.25 de l'échantillon, sont titrés comme ci-dessous.

*Titrage.* — Cette opération, exigeant des soins spéciaux, doit être conduite exactement de la manière suivante :

A la solution obtenue comme plus haut, on ajoute *trois gouttes* d'une solution de méthyl-orange (il ne faut pas mettre trop d'indicateur); on ajoute approximativement une quantité de soude titrée normale pour obtenir presque la neutralité, et l'on arrive à celle-ci avec de la soude N/10. Si la neutralité a été dépassée, on revient en arrière avec une solution de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  N 10. On ajoute alors 10 cc. de la solution de citrate de soude et 0cc.25 de phénolphtaléine; on titre avec la *solution de soude spéciale* jusqu'à apparition de la teinte rosée. La lecture de la burette donne directement le pourcentage de  $\text{P}^2\text{O}^5$ .

A défaut de la *solution spéciale de soude*, on pourrait employer une solution N/10 de soude, mais cela n'est pas à recommander, car, la première étant beaucoup plus diluée, on a beaucoup moins de chances d'erreurs; néanmoins, si l'on emploie la soude N/10, le facteur se rapportant à 0gr.25 de substance est 2.84 pour obtenir le pourcentage de  $\text{P}^2\text{O}^5$ . Le facteur pour 1 gr. serait 0,71.

Voici quelques résultats obtenus avec cette méthode, comparativement avec la méthode gravimétrique.

	Pourcentage d'anhydride phosphorique.	
	Volumétrie.	Gravimétrie.
1. Superphosphate (non azoté) . . . . .	23,61	23,59
2. Superphosphate (azoté). . . . .	21,65	21,53
3. Mélange de superphosphate et de poudre d'os . . . . .	23,20	23,31
4. Poudre d'os . . . . .	22,12	22,51
5. Poudre d'os . . . . .	23,84	25,92
6. Guano . . . . .	38,81	38,83

Les échantillons 1 à 5 ont été déterminés gravimétriquement par la méthode au phosphate ammoniaco-magnésien en présence du citrate d'ammoniaque.

L'échantillon 6 a été déterminé gravimétriquement par la méthode officielle américaine au molybdate. H. C.

**Caféine et acétanilide.** — M. W.-A. PUCHNER (*Chemist and Druggist*, 1905, II, p. 469). — Pour séparer ces deux corps, on peut traiter le mélange par l'iode, qui précipite la caféine à l'état d'iodure de caféine. Le précipité est décomposé par le sulfite de soude, et la caféine est extraite par le chloroforme. Une série d'expériences a démontré que :

1° La caféine séchée à 95° étant dissoute dans l'eau ou le chloroforme, la solution, évaporée à la température ordinaire à l'air libre, puis séchée sur  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , donne le poids primitif de la caféine.

2° Il en est de même si la solution chloroformique est évaporée dans une capsule plate à 50-60° ou si le chloroforme est distillé et le résidu séché à 95°.

3° Si la solution est évaporée à 95° dans une capsule plate et séchée, il y a perte appréciable de caféine.

4° Une solution chloroformique d'acétanilide peut être évaporée sans perte à la température ordinaire ; mais, à 50-60°, il y a déjà perte sensible, et, à 250°, il y a volatilisation très nette, même dans un vase à goulot étroit.

A. D.

---

**Moyen de différencier la codéine et la dionine.**

— M. RODIONON (*Pharm. Zeit.*, 1905, p. 561). — Pour différencier la dionine et la codéine, on a recours au réactif de Wagner (solution d'iode obtenue à l'aide de l'iodure de potassium) ; on prend 2 cc. d'une solution de codéine à 1 p. 100, qu'on additionne de 10 gouttes de réactif de Wagner ; il se produit immédiatement un précipité rouge-brun ; si l'on agite fortement, le précipité ne change pas de couleur.

Avec la dionine, en opérant de la même façon, on obtient un précipité de même couleur, mais ce précipité, par une vive agitation, prend une couleur brun-orangé et remonte à la surface du liquide.

Ces réactions se produisent en milieu neutre, sulfurique ou chlorhydrique.

---

**Recherche des huiles soufflées dans les mélanges avec l'huile minérale.**

— M. J. MARCUSSON (*Mittheil. kgl. Mater. prüf. Amst.*, 1905, p. 45). — Pour la recherche des huiles soufflées (c'est-à-dire d'huiles comme le colza, etc., épaissies par insufflation d'air à haute température) dans un mélange, on commence par examiner la solubilité des acides gras dans l'éther de pétrole.

Un autre procédé consiste dans la détermination de l'indice Reichert-Meißl, qui indique la présence des acides volatils formés par l'oxydation qui détermine une transposition moléculaire et une décomposition.

Dans certains cas, la viscosité du mélange d'huiles et la teneur en huile minérale, dosée d'après le procédé de Spitz et Henig, indiqueront la présence d'huiles souillées. Quant à déterminer si c'est du colza ou du coton insufflé (ce sont les seules huiles à envisager dans les produits de graissage), on ne peut y arriver ni par les constantes, comme l'indice d'iode ou le poids moléculaire des acides gras, ni par les réactions chromatiques (Halphen ou Milliau).

Pour leur distinction, on a recours à l'odeur des mélanges des huiles ainsi que des acides gras, à la consistance de ces derniers et à la façon dont se comportent à l'égard de l'éther les savons de plomb faits avec les acides gras.

**Beurre de Dika.** — M. J. LEWKOWITSCH (*The Analyst*, 1905, p. 394). — Le beurre de Dika (huile de Dika, graisse d'Oba, huile de manguiier sauvage) est retiré de l'amande de diverses espèces d'*Irvingia*, qui se trouvent sur la côte occidentale de l'Afrique, depuis Sierra-Leone jusqu'au Gabon. Les indigènes donnent à ces *Irvingia* les noms de *Utika*, *Dika*, *Dita* et *Oba*.

Les indigènes extraient la matière grasse des amandes des *Irvingia* en les faisant bouillir ; ces amandes donnent un rendement de 54,3 p.100 de beurre de Dika ; ce beurre ne contient pas plus de 3,35 p.100 d'acides gras libres.

Densité à 40° . . . . .	0.9140
Point de fusion . . . . .	38°9
Point de solidification . . . . .	29°4
Indice de saponification . . . . .	244.5
Indice d'iode . . . . .	5.2 p. 100
Indice Reichert-Wollny . . . . .	9.42 —
Matière non saponifiable . . . . .	0.73 —

Il n'y a pas d'acide stéarique dans les acides gras ; ces acides contiennent très peu d'oléine ; ils sont surtout constitués par de la laurine et de la myristine.

**Recherche de l'abrastol dans les aliments.** — M. H. LEFFMANN (*Chemiker Zeit.*, 1905, pp. 81-1086). — L'abrastol est un  $\beta$ -naphtholsulfonate ; il possède des propriétés antiseptiques énergiques et est employé parfois comme moyen de conservation des denrées alimentaires. L'auteur indique une méthode facile de recherche, basée sur la réaction que fournit l'abrastol avec le nitrate acide de mercure. On prépare le réactif en dissolvant du mercure dans le double de son poids d' $\text{AzO}^3\text{H}$  et en diluant de cinq volumes d'eau.

Pour la recherche de l'asaprol dans le lait, on opère sur 10cc. de lait, auxquels on ajoute environ 0cc.5 de réactif ; il se forme

une coloration jaune. Pour plus de sûreté, on peut faire un témoin avec du lait pur.

S'il s'agit de retrouver l'abrastol dans le vin, le jus de fruits, etc., on prend 25cc. du produit à examiner ; on ajoute quelques gouttes de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  dilué, et l'on extrait à l'aide d'un égal volume d'éther, d'éther de pétrole, de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone ; on décante le liquide extracteur ; on y ajoute quelques gouttes du réactif et l'on agite. En présence de l'abrastol, la liqueur contenant le mercure devient rapidement jaune et puis rouge.

L'éther et l'éther de pétrole sont les meilleurs dissolvants pour cette réaction.

L'acide sulfonique passe sans doute en solution. On n'obtient toutefois aucune réaction avec le résidu d'évaporation.

Les benzoates et salicylates ne donnent pas de réaction.

Cl.

**Composition moyenne de la cire d'abeilles.** — M. LIDUW (*Chemiker Zeitung Repertorium*, 1905). — L'auteur a déterminé la composition de 29 échantillons de cire, dont 19 provenaient de la Russie et 10 avaient une autre origine. Il a obtenu les chiffres suivants :

		Eau	Soluble dans l'eau	Poids spécif.	Point de fusion	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'éther
Russie	Max.	1,63	0,31	0,9640	63,7	23,4	100,5	79,1
	Min.	0,42	0,04	0,9410	60,5	47,5	88,4	65,9
	Moyn.	0,54	0,09	0,9589	62,5	21,5	93,5	73,3
Autre origine	Max.	1,09	1,20	0,9650	63,5	20,9	100,7	84,5
	Min.	0,02	0,02	0,9605	62,2	48,4	89,7	71,6
	Moyn.	0,49	0,19	0,9511	62,6	49,5	95,3	75,7

**Recherche du bacille de la fièvre typhoïde dans le sang.** — M. CONRADI (*Deutsche medicin. Wochenschrift*, 1906, p. 58). L'auteur opère de la manière suivante : il commence par rendre le sang incoagulable, le sang non coagulé étant, selon lui, dépourvu des propriétés bactéricides qui pourraient rendre infructueux les ensemencements ; à cet effet, il utilise les vents anticoagulantes de la bile et de la peptone ; il prend 90 cc. de



bile de bœuf fraîche, qu'il additionne de 10 parties de peptone sèche et de 10 cc. de glycérine; il stérilise ce mélange par un courant de vapeur, et il le conserve dans des tubes.

Il prélève le sang des typhiques soit par une piqûre du lobule de l'oreille, soit en ouvrant une veine, et il mélange immédiatement ce sang avec le liquide bile-peptone, dans la proportion de 1 partie de sang pour 3 parties de liquide; il porte à l'étuve à 37°; au bout de seize à dix-huit heures, il prend la moitié du mélange, qu'il étale sur la surface de plaques de gélose; si le premier ensemencement est négatif, il en fait un autre avec la deuxième portion du mélange sang-bile-peptone, qui a été maintenue à l'étuve pendant vingt-quatre à trente-six heures.

Par cette méthode, M. Conradi a décelé la présence du bacille typhique 22 fois sur 28 typhiques; 6 fois il a constaté la présence du bacille paratyphique.

Le nombre des bacilles contenus dans le sang n'est pas en rapport avec la gravité de la maladie.

---

**Recherche des matières colorantes de la houille dans les pâtes alimentaires.** — M. DE ARISTEGUI (*Revista de farmacia*, 1895, n° 7). — Les colorants de la houille sont employés frauduleusement pour remplacer le jaune d'œuf ou la substance colorante du safran dans la confection des pâtes alimentaires (vermicelles).

M. de Aristegui indique le moyen de découvrir des traces de jaune de naphthol dans les pâtes qui en renferment.

G. P.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**L'eau. — Etude microbiologique et chimique.** par J. OGIER et E. BONJEAN. — Cet important et intéressant travail fait partie du *Traité d'hygiène* publié sous la direction de MM. Brouardel et Mosny. Nous ne saurions trop en recommander la lecture à tous les chimistes qui s'occupent des analyses d'eau. Les auteurs montrent d'abord le rôle que joue l'eau dans l'alimentation; ils indiquent ensuite les conditions que doivent remplir les eaux destinées à l'alimentation. La question de l'analyse des eaux est ensuite traitée d'une manière méthodique et complète: mode de prélèvement des échantillons destinés aux examens bactériologique et micrographique, ainsi qu'à l'analyse chimique; examen des propriétés physiques et organoleptiques; examen bactériologique; examen micrographique; analyse chimique; renseignements géologiques, hydrographiques et sanitaires. Vient ensuite la question si délicate et si intéressante de la discussion des résultats et de leur interprétation.

Les auteurs étudient ensuite les diverses eaux employées comme boisson ; ils indiquent les procédés qu'on peut employer pour leur amélioration : purification d'ordre physique et d'ordre chimique (filtration, stérilisation, traitements chimiques). Tel est l'ensemble du beau volume de MM. Ogier et Bonjean.

---

**Du compte-goutte normal et de son application dans la pratique pharmaceutique**, par P. YVON. 1 brochure de 108 pages (Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris). — Nous publierons dans ce Recueil une analyse de cet intéressant travail.

---

**Nouvelles méthodes officielles d'analyse des engrais usitées en Italie**, par L. SICARD, chimiste chef de la station de recherches chimiques et d'analyses agricoles de l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier. — 1 brochure de 29 pages (Goulet et fils, éditeurs, Grand'rue, 5, Montpellier).

---

**Investigaciones sobre la existencia normal del arsenico en el organismo humano**, par M. GUILLERMO F. SCHAEFER. — Thèse présentée à la Faculté des sciences de Buenos-Aires.

---

#### ERRATA

Dans l'article de M. Cormimbœuf, n° d'avril, p. 133, dernière ligne du tableau, lire « *KBr* » au lieu de « *KCl* ».

P. 134, 13<sup>e</sup> ligne, lire « *1 p. 100 de KCl* » au lieu de « *0,1 p. 100 de KCl* ».

---

#### 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, 45, rue Turcotte, Paris 3<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 Michellet, 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>.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Sur l'attaque du platine par l'acide sulfurique,

PAR M. QUENNESSEN.

L'action de l'acide sulfurique sur le platine a donné lieu à de nombreux mémoires ; parmi les plus importants, on peut citer ceux de Scheurer-Kestner (1) et Conroy (2). Le premier admettait que la présence des produits nitreux hâte la dissolution du platine dans l'acide sulfurique ; le second, au contraire, leur attribuait une action retardatrice.

Tout récemment, M. Delépine (3) a signalé une attaque du métal notablement plus élevée que celle qu'indiquent les chiffres donnés par Scheurer-Kestner ; de plus, d'après ses observations, l'addition d'acide azotique à l'acide sulfurique n'influerait nullement sur la vitesse de l'attaque.

La question ne me paraissant pas plus résolue qu'auparavant, j'ai entrepris, avec l'acide sulfurique *pur*, un certain nombre de recherches dont les résultats jetteront un jour nouveau sur ce problème, qui a intéressé à un si haut point la grande industrie chimique.

Après avoir vérifié par le sulfate ferreux et aussi par la diphénylamine que l'acide sulfurique employé était entièrement exempt de produits nitreux, j'ai tout d'abord étudié l'action de l'acide sulfurique à 94 p. 100 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  sur le platine *du commerce*. Dans ce but, j'ai pris du métal servant à confectionner les vases à concentrer cet acide, et j'ai exagéré à dessein la température, en dépassant notablement le maximum de 288° atteint dans l'industrie pour obtenir l'acide à 94 p. 100 de monohydrate. J'ai répété les mêmes essais avec du platine *pur*, que j'avais spécialement préparé à cet effet.

D'autre part, afin d'écartier l'action sur le platine du sulfate acide de potassium utilisé par M. Delépine en vue d'élever le point d'ébullition, j'ai opéré en tube scellé entre 390 et 400°. Sainte-Claire Deville (4) a, du reste, indiqué que ce sel attaque

(1) SCHEURER-KESTNER, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, 1878, p. 1082 ; *Bull. Soc. chim.* [2], t. XXIV, 1875, p. 501 ; *Ibid.*, t. XXX, p. 28 ; *Comptes rendus*, t. XCI, 1880, p. 59.

(2) J. T. CONROY, *Journ. Soc. chim. Industry*, t. XXII, 1903, p. 465.

(3) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1905, p. 866-1013.

(4) Comité international des poids et mesures. Procès-verbaux de 1877, p. 168.

le platine au niveau de la zone d'air. Les résultats de ces divers essais, qui tous ont eu une durée égale à 9 heures vers 400°, ont été donnés en rapportant l'attaque à un décimètre carré de métal pendant une heure (50 centimètres carrés sur chaque face).

Avec le platine du *commerce*, la chauffe a été faite : 1° dans le vide ; 2° dans une atmosphère d'oxygène.

Dans le vide, l'attaque a été de 0gr.001 par décimètre-heure, et, dans l'oxygène, de 0gr.124 ; dans cette deuxième expérience, à l'ouverture du tube, j'ai, en outre, constaté un vide partiel correspondant à 35 millimètres de mercure pour le volume du tube que j'avais employé. Il y a donc eu une absorption d'oxygène.

Avec le platine *pur*, dans les mêmes conditions, les résultats ont été les suivants :

Dans le tube rempli d'oxygène, l'attaque n'a plus été que de 0gr.0227 par décimètre-heure, et, dans celui où le vide avait été fait, 0gr.0006.

Dans ces quatre essais, les lames de métal avaient été enroulées en spirale ; j'ai pu alors constater que, seules, les parties immergées dans l'acide avaient été attaquées, les surfaces restées en dehors du liquide ayant conservé tout leur brillant.

Le platine du *commerce* est fortement moiré, tandis que le métal *pur* n'est que décapé.

Ces faits établis, j'ai continué ces recherches exclusivement avec du platine *pur*, en présence d'acide à différents degrés de concentration et dans le vide seulement, l'intervention de l'oxygène ayant été nettement établi par les premiers essais.

Avec l'acide sulfurique contenant un excès d'anhydride (environ 2 p. 100), l'attaque a été de 0gr.0263 par décimètre-heure, sensiblement la même que celle du métal pur dans l'oxygène, et, à l'ouverture du tube, j'ai constaté nettement la présence d'acide sulfureux, ainsi que dans les *deux expériences suivantes*.

Avec de l'acide titrant 98,6 de  $\text{S}^{\text{O}}_2$  pour 100, l'attaque a été de 0gr.0076 par décimètre-heure, tandis qu'avec de l'acide à 96,75 p. 100, la perte n'a été que de 0gr.0014.

Dans cette dernière expérience, la température a été accidentellement, pendant une heure environ, portée à 450°.

En résumé, je peux conclure que, dans les premiers cas, avec un acide tel que celui livré au commerce par l'industrie, c'est l'oxygène de l'air qui intervient comme agent oxydant, tandis qu'avec l'acide sulfurique à titre élevé, en l'absence d'oxygène libre, c'est l'anhydride sulfurique en solution dans l'acide sul-

furique qui fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation, par suite d'un phénomène analogue à celui qui sert à la préparation de l'acide sulfureux avec les métaux communs; le mécanisme peut, en effet, se comprendre si l'on se reporte aux travaux de Dittmar (1) sur la dissociation de  $\text{SO}^*\text{H}^2$  en  $\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O}$  dans les acides sulfuriques à titre très élevé.

(Travail exécuté au laboratoire de chimie de l'École normale supérieure).

---

### **Différenciation des divers acides benzoïques pharmaceutiques,**

Par MM. CORMINBEUF et L. GROSMAN.

Le commerce livre à la pharmacie deux variétés d'acide benzoïque : l'acide benzoïque du benjoin et l'acide benzoïque synthétique. Le premier, comme son nom l'indique, est préparé par sublimation avec la résine de benjoin; le second provient de l'action de l'acide nitrique étendu sur le chlorure de benzyle, qui est lui-même produit par la réaction du chlore sur le toluène.

Ces deux acides ont une valeur marchande différente, et la substitution de l'acide synthétique à l'acide du benjoin est très fréquente. On peut différencier les deux produits à l'aide d'une réaction très simple, qui consiste à dissoudre à chaud quelques grammes du produit dans de l'eau additionnée de carbonate de soude; l'acide benzoïque *du benjoin* dégage une odeur aromatique très agréable et *sui generis*, tandis qu'avec l'acide benzoïque *synthétique* on obtient une odeur piquante toute différente, qui rappelle le persil. Malheureusement, il est facile de masquer cette dernière odeur soit en parfumant l'acide, par exemple avec de la vanilline, soit en le sublimant avec un peu de résine de benjoin, et, dans ces cas, l'odeur ne devient plus un caractère distinctif suffisant; il faut alors s'adresser à d'autres procédés de différenciation.

Les deux acides, quoique fabriqués par des procédés très différents, ont la même composition chimique; leurs constantes physiques sont aussi les mêmes, mais les impuretés qu'ils contiennent, eu égard à leur mode de fabrication, sont différentes: nous avons constaté que le produit synthétique conserve toujours une certaine proportion de chlore organique, non décelable, il est vrai, par le nitrate d'argent directement, mais parfait-

(1) DITTMAR, *Journ. of the Chemical Society* [2], t. VII, 1869, p. 446.

tement mis en évidence lorsque le composé est calciné en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. Nous avons basé sur ce caractère un procédé simple de différenciation des deux acides, et nous nous sommes arrêtés à l'essai suivant :

On prend 5 gr. de l'acide benzoïque à examiner, qu'on mélange intimement dans un mortier avec 5 gr. de carbonate de soude pur et sec, parfaitement exempt de chlorure ; le mélange, transvasé dans une capsule ou dans un creuset de platine, est chauffé jusqu'à combustion complète de la matière organique ; on laisse refroidir ; on traite par l'eau distillée chaude ; on filtre, et le filtratum, acidifié par  $AzO^3H$ , est additionné de nitrate d'argent.

L'acide benzoïque *du benjoin* ne donne qu'une réaction insignifiante de chlorure, tandis que l'acide *synthétique* donne une réaction nettement visible et caractéristique de chlorure, et, en s'aidant des caractères dus à l'odeur, on peut affirmer si l'acide est de l'acide de benjoin ou de l'acide synthétique, ou bien un mélange des deux acides.

---

### **Sur la formation des éthers-oxydes des glucoses et les causes d'erreurs qui peuvent en résulter dans la recherche et le dosage des sucres,**

Par Mlle TALON (1).

Nous avons étudié l'éthérification des hexoses avec formation de produits éthylés. Cette éthérification est une cause d'erreur importante dans l'analyse des sucres. Elle se produit en présence de l'alcool dans les mélanges contenant des matières sucrées, lorsqu'on se place dans les conditions d'acidité où l'on fait ordinairement le dosage du sucre de canne par interversion et même avec des quantités d'acide très faibles.

Avec le glucose, le produit de cette éthérification est l'éthylglucose, corps non réducteur. La formation de cet éther est progressive et paraît se produire dans les mêmes conditions que celle des éthers-sels.

L'éthérification peut atteindre une valeur voisine de 100 p. 100 lorsqu'on opère avec de l'alcool concentré.

Cette éthérification augmente avec le temps et avec la température.

A la température de l'ébullition, elle se produit très nettement

(1) Extrait d'une thèse soutenue devant l'École de pharmacie de Paris pour l'obtention du diplôme de docteur en pharmacie.

et de suite, mais, à la température ordinaire (environ 15°), elle est beaucoup plus lente.

En l'absence d'acide, il ne se produit rien. L'éthérification a lieu même avec des doses d'acides minéraux inférieures à celles qu'on emploie ordinairement pour obtenir l'interversion du sucre de canne, mais les acides organiques sont sans action.

L'éthérification cesse avec le sucre interverti pour un titre alcoolique de 40° et pour les titres inférieurs.

Au-dessus de 40°, la production des éthers éthyliques du glucose et du lévulose est une cause d'erreur dans les procédés d'analyse qualitative et quantitative des sucres fondés sur l'emploi de la liqueur cupropotassique et sur l'emploi du polarimètre. Cette erreur devient de plus en plus grande à mesure que le titre alcoolique s'élève.

Même pour un titre inférieur à 40°, la présence de l'alcool éthylique, qui ne change par les résultats obtenus par les méthodes fondées sur le pouvoir réducteur des sucres, apporte une cause d'erreur dans les méthodes polarimétriques.

On devra donc toujours éliminer l'alcool dans les analyses qualitatives et quantitatives des matières sucrées.

L'action de l'éther méthylique est de même ordre que celle de l'alcool éthylique.

La glycérine éthérifie le glucose et le lévulose dans des proportions comparables à celles qu'on obtient avec les alcools monoatomiques.

De même que pour les alcools précédents, l'éthérification par la glycérine cesse à partir d'une certaine dilution, et l'on peut admettre, en particulier, que la glycérine n'exerce aucune influence sur les dosages lorsqu'elle existe en petites proportions dans les liquides par suite de la fermentation alcoolique.

---

### **Dosage de l'acidité volatile des vins,**

Par M. A. HUBERT, Docteur ès sciences, directeur du Laboratoire œnologique de Béziers.

Divers procédés ont été préconisés pour le dosage des acides volatils des vins. Le premier en date, celui de Pasteur, présente l'inconvénient d'être long, de demander une surveillance relativement grande, enfin d'exiger un volume de vin qu'on n'a pas toujours à sa disposition.

Duclaux a indiqué une méthode qui offre plusieurs avantages sur la précédente, parce qu'il n'opère que sur 100 cc. de

vin, qu'il additionne de 10 cc. d'eau et dont il retire par distillation 100 cc. de liquide.

Ce distillatum devait, dans son esprit, renfermer la totalité des acides volatils ; j'ai appliqué cette méthode à des solutions d'acides acétique et propionique de concentration variant depuis 1 gr. jusqu'à 5 gr. par litre, et j'ai pu me rendre compte qu'on était loin de retirer ainsi la totalité des acides volatils ; le résultat est inférieur à la réalité, même si l'on a soin de le majorer de 10 p. 100.

Les méthodes Pasteur et Duclaux procèdent par titration directe des acides volatils ; mais on a reconnu qu'il était plus exact de suivre une marche indirecte en dosant, d'une part l'acidité totale, d'autre part l'acidité fixe, et l'acidité volatile par différence ; car les acétates, propionates, butyrates alcalins, qui se décomposent à chaud sous l'influence du tannin ou du bitartrate de potasse, viennent augmenter l'acidité du distillatum.

C'est pour ce motif qu'on a tout d'abord proposé d'évaporer une certaine quantité de vin au bain-marie et de doser l'acidité du résidu. Cette méthode ne donne pas de résultats constants et oblige, dans le cas de vins contenant de l'acide lactique, à chauffer de nouveau le résidu avec de l'eau pour redécomposer la lactide qui s'est formée pendant la dessiccation du vin.

Plusieurs auteurs ont, à leur tour, préconisé la distillation dans le vide.

Dernièrement (1), dans ce même journal, M. Roos indiquait un dispositif destiné à simplifier cette opération.

La méthode du vide a l'avantage de donner des résultats exacts, moyennant certaines précautions ; mais, malgré toutes les simplifications apportées, elle exige encore trop de surveillance et de manipulations.

Enfin, on a recommandé la distillation dans un courant de vapeur d'eau ; les résultats obtenus ainsi sont excellents, égaux à ceux donnés par la méthode du vide, mais obligent à l'emploi d'appareils dont le volume est un obstacle à l'exécution simultanée d'un nombre un peu élevé de dosages.

C'est pour remédier à ces défauts que M. Sellier a proposé un petit appareil très ingénieux, décrit dans ce Recueil (2). Ce procédé présente toutefois deux inconvénients.

La disposition du siphon empêche de faire plonger dans l'eau

(1) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 41.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 542.



bouillante le tube contenant le vin ; la distillation s'en trouve très sensiblement prolongée (de 50 p. 100 environ).

Enfin, bien que M. Sellier indique d'opérer sur 40 cc. de vin, une partie des bulles formées par le passage de la vapeur d'eau vient crever à l'orifice du tube, même si l'on n'emploie que 5 cc. de vin. Il en résulte souvent des pertes appréciables.

Dans ce même Recueil (1), M. Pozzi-Escot a indiqué une modification très heureuse du tube Sellier, qui permet cette fois de plonger l'appareil dans l'eau bouillante. Avec le tube Sellier, il faut plus de 40 minutes pour chasser tout l'acide acétique de 5 cc. d'une solution à 10 gr. par litre ; avec le tube Pozzi-Escot, il ne faut que 25 minutes à peine ; mais ce dernier présente le même inconvénient qui a été signalé pour le premier : les bulles passent dans le tube de distillation.

M'inspirant des deux appareils dont je viens de parler, j'ai fait établir celui qui figure dans cette note. La partie rétrécie B permet de maintenir une petite toile métallique en argent ou en platine L, de 15 millimètres de côté, à une certaine distance de l'orifice du tube. Les bulles viennent crever à cet endroit.

Dans une cinquantaine d'essais, suivis de très près, je n'ai jamais constaté la moindre perte par projection ; seule la volatilisation des acides se trouve un peu prolongée.

Divers essais, exécutés avec des solutions à 10 gr. par litre des acides acétique, propionique, valérianique et butyrique, m'ont permis de constater qu'en 35 minutes la *totalité* des acides avaient disparu, entraînés par la vapeur d'eau.

Lorsqu'on agit sur une solution d'acide lactique, il en passe des traces ; mais ce très léger inconvénient se retrouve avec les autres procédés, même avec la méthode du vide.

Le croquis ci contre donne les dimensions que j'ai reconnues comme les plus avantageuses et la forme du tube que je recommande.

Un anneau A en caoutchouc souple, dans lequel on introduit le tube, assure la fermeture hermétique de la fiole à large col, que je conseille de choisir en verre d'Iéna, qui est plus épais et plus résistant que celui de Bohême.

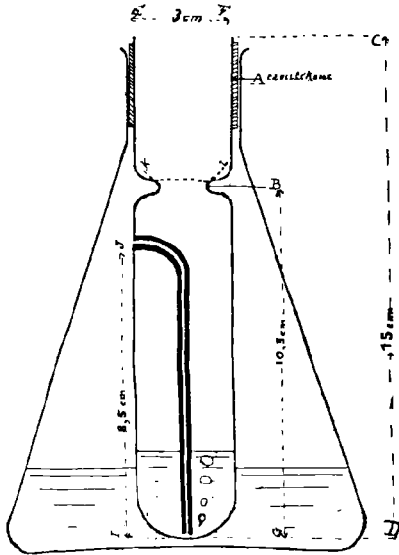
Voici comment on procède au dosage : on introduit dans la fiole environ 100 cc. d'eau distillée, puis on la bouche avec le tube garni de son anneau de caoutchouc ; on introduit dans le tube, au moyen d'une pipette, 5 ou 10 cc. de vin ; on met en place la petite toile métallique qui, pour des raisons d'économie,

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 240.

peut être simplement en argent, et l'on porte l'eau à une ébullition *modérée* au moyen d'un bec Bunsen.

Si l'on procède par séries, on peut placer les fioles côte à côte sur un grand bain de sable.

35 minutes, comptées depuis le moment où l'eau commence



à bouillir, suffisent pour chasser la totalité des acides volatils ; mais, comme il n'y a aucun inconvénient à prolonger l'ébullition, on peut s'abstenir de toute surveillance.

On retire alors la fiole du feu ; il se produit un vide par le refroidissement ; le résidu du vin se trouve aspiré et vient se mélanger à l'eau ; on rince 3 ou 4 fois l'intérieur du tube au moyen de la pissette à jet, puis on l'enlève ; un nouveau jet de pissette, à l'extérieur cette fois, achève

d'entraîner dans la fiole les traces de vin encore adhérentes à l'appareil.

Il ne reste plus qu'à ajouter dans la fiole même 3 gouttes de solution de phénolphtaléine à 5 p. 100 et à titrer à l'aide de la soude décime ; par différence avec l'acidité totale, on a l'acidité volatile libre.

Si l'on désire connaître l'acidité volatile totale, on procède de la façon suivante :

A 25 cc. de vin, on ajoute de 2 à 3 cc. d'acide phosphorique sirupeux ; on prélève 5 cc. de ce mélange pour en doser l'acidité totale, et 5 ou 10 autres centimètres cubes pour en doser l'acidité fixe au moyen de l'appareil décrit ci-dessus. Par différence, on obtient l'acidité volatile totale.

## **Sur le dosage du chlorure de sodium dans les jaunes d'œufs,**

Par MM. L. et J. GADAIS.

Plusieurs procédés de dosage du chlorure de sodium dans les jaunes d'œufs sont mis en œuvre par les différents chimistes s'occupant de cette question.

Certains incinèrent brutalement les jaunes et s'exposent ainsi à des pertes de chlorures ; d'autres, plus prudents, charbonnent et lessivent soigneusement le charbon pour entraîner les chlorures. Outre que cette seconde méthode expose encore, avec des jaunes boratés, à des pertes de chlorures, nous nous demandons si la lixiviation du charbon est complète et entraîne la totalité du chlorure de sodium.

Quoiqu'il en soit, ces deux méthodes donnent généralement des résultats faibles.

La méthode que nous employons est aussi simple que les deux premières, et elle donne exactement le pourcentage du chlorure de sodium contenu dans un échantillon de jaune boraté ou non.

On pèse dans une petite capsule de 70 millim. de diamètre 1 gr. de jaune ; on le couvre avec 12 gr. d'azotate de potassium pur ; après avoir ajouté 2 gouttes de soude N/10 exempte de chlorures, on chauffe très modérément ; à mesure que la température s'élève, le jaune, au contact de l'azotate, déflagre (pour éviter une trop vive déflagration exposant à des pertes de matière, il convient de chauffer sur un feu très doux). La matière organique se détruit ainsi petit à petit, et il reste finalement une matière saline fondue et limpide.

Après refroidissement, on remplit la capsule à moitié d'eau, et l'on fait fondre le culot salin à une douce chaleur.

On transvase le liquide dans un verre, en rinçant plusieurs fois la capsule à l'eau chaude, afin d'entraîner la totalité des chlorures.

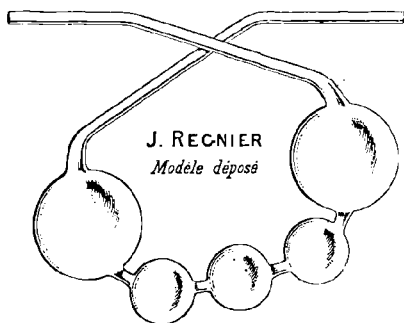
La liqueur contenue dans le verre étant alcaline, on la neutralise exactement avec l'acide azotique pur ; si, par hasard, on dépassait légèrement ce point, on ramènerait la liqueur acide à la neutralité en ajoutant une pincée de carbonate de chaux pur.

Il suffit alors de doser les chlorures à l'aide d'une liqueur titrée d'azotate d'argent N/10 avec le chromate jaune de potasse comme indicateur.

### Modification du tube de Liebig,

PAR M. R. VILLIERS.

Un grand nombre de modifications ont été apportées au tube Liebig, afin d'assurer le barbotage des gaz dans chaque boule ; mais ces modifications ont l'inconvénient d'augmenter la résistance



au passage des gaz, par suite du frottement qui se produit dans les tubes étroits interposés entre les boules ; en outre, dans un certain nombre de ces modifications, le gaz a encore à surmonter une pression correspondant à une série de colonnes verticales de liquide. La modification

très simple représentée par la figure ci-contre permet de réduire cette résistance au minimum.

Les boules sont soudées directement les unes aux autres comme dans le tube de Liebig primitif, mais leurs centres ne sont plus sur une ligne horizontale. Le volume de liquide introduit doit être tel que, lorsque le gaz traverse l'appareil, les deux extrémités des tubes d'entrée et de sortie prennent la position horizontale, les boules inférieures conservant cependant une obliquité suffisante pour rendre effectif le lavage dans chacune d'elles.

### Sixième Congrès international de chimie appliquée tenu à Rome du 25 avril au 3 mai 1906.

#### *Travaux de la V<sup>e</sup> Section (sucrierie).*

#### RELATIONS ENTRE LA RICHESSE DES BETTERAVES, LA PURETÉ DU JUS DE DIFFUSION ET LA PURETÉ DES MASSES CUITES.

M. F. Sachs a donné dans différents tableaux les relations existant entre la richesse des betteraves et la pureté des produits obtenus, tels que le jus de diffusion et les masses cuites pures de premier jet. Il a dressé ses tableaux d'après des résultats nombreux et pour des sucreries hollandaises et belges.

Il arrive à conclure que :

1<sup>o</sup> Le jus de diffusion est d'autant plus pur que la betterave est plus riche en sucre.

2<sup>o</sup> La masse cuite de premier jet (pure) est également d'autant plus pure que la teneur saccharine de la betterave est plus grande.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des divers tableaux présentés :

Richesse de la betterave p. 100	Pureté du jus de diffusion	Quot. d'impuretés du jus de diffusion
12	84.7	16.2
13	86.3	14.3
14	87.4	13.0
15	88.2	12.1
16	88.8	11.3
17	89.3	10.8

M. Pellet a fait observer qu'il avait déjà publié des tableaux analogues et fait ressortir les relations entre la richesse et la pureté des jus, sirops et masses cuites pures, et ce, à partir de betteraves n'ayant pas 9 p. 100 de sucre et pour d'autres ayant 18 p. 100 et plus de sucre. Pour la canne, le même fait a été signalé par lui, de même que pour la composition du non-sucre.

**DOSAGE DU SUCRE DANS LA CANNE A SUCRE ET LA BAGASSE,  
PAR M. H. PELLET.**

Le mode opératoire est le suivant : on pèse 20 à 30 gr. de matière divisée; on ajoute 300 à 500 cc. d'eau; on pèse le tout; on fait bouillir pendant 10 à 15 minutes, et l'on refroidit; on pèse de nouveau; on connaît ainsi l'eau ajoutée. La bagasse renfermant 45 à 55 p. 100 d'eau, on connaît ainsi la quantité d'eau totale. On dose le sucre dans le liquide après clarification, et l'on calcule p. 100 de matière. Ce procédé ne donne pas des résultats absolument exacts, parce que l'extraction par l'ébullition ne répartit pas le sucre d'une façon homogène dans le liquide. Pour obtenir des chiffres exacts, il faut employer l'appareil Zamaron, dans lequel l'extraction du sucre se fait méthodiquement par plusieurs traitements successifs à l'eau bouillante. Le procédé ordinaire peut être encore utilisé avec une petite modification : prendre 50 gr. de bagasse et ajouter au liquide décanté le petit jus obtenu en pressant la bagasse après traitement à l'eau bouillante.

DOSAGE DU LIGNEUX DANS LA CANNE A SUCRE,  
PAR M. H. PELLET.

Au moyen de l'appareil Zamaron, on lessive par l'eau bouillante et à plusieurs reprises 100 gr. de canne à sucre bien échantillonnée; on dessèche à l'étuve et l'on pèse.

COMPOSITION DES SUBSTANCES AZOTÉES DE LA MÉLASSE,  
PAR M. ANDRLICK.

Les substances azotées sont sous forme : 1° de matières azotées albuminoïdes; 2° d'ammoniaque; 3° de nitrates; 4° d'amides; 5° de bétanine; 6° de glutamine; 7° d'acide aspartique; 8° de substances azotées diverses.

Les substances azotées qui sont en plus grande quantité sont représentées par les glutamines et les aspartates. D'après M. Andrlick, ces substances seraient utilisables dans l'économie animale, comme les substances albuminoïdes; l'azote de ces substances aurait une valeur un peu inférieure à l'azote albuminoïdal, alors que, jusqu'ici, on les considérait comme sans influence quant à l'azote.

Un membre présent confirme ce que dit M. Andrlick, après des expériences directes dans lesquelles il a remplacé l'azote albuminoïdal par l'azote des mélasses compté comme azote nutritif. Il y a donc là une étude spéciale à continuer, très intéressante, afin de déterminer si réellement tout l'azote de la mélasse doit être compté comme azote albuminoïdal ou si cette valeur doit être réduite et dans quelle mesure.

M. Vivien profite de cette circonstance pour demander qu'on reprenne les études concernant la détermination de la valeur des hydrocarbonés. Il lui paraît impossible de confondre l'amidon, la fécule, avec le sucre cristallisable et d'autres substances hydrocarbonées genre cellulose, ceci afin de mieux calculer les équivalents nutritifs des rations.

LES BETTERAVES A SUCRE DE LA CAMPAGNE 1905-1906 RENFERMENT-  
ELLES, EN OUTRE DU SACCHAROSE, UN PRODUIT A POLARISATION  
ÉLEVÉE ? PAR M. NEUMANN, DE PRAGUE.

Cette question s'est posée à la suite d'expériences faites par M. Neumann, chimiste à Prague, sur différentes betteraves de la campagne 1905-1906 et provenant des sucreries de Bohême et de Moravie. Ce chimiste a constaté que, par l'inversion Clerget, le jus paraissait renfermer une substance polarisant à droite et qui

pouvait être assimilée à du raffinose, bien que cette assertion ne puisse être certifiée. Cette substance correspondrait à un excédent de polarisation de 0,30 à 0,55 p. 100 cc. de jus.

Il est certain que ces résultats sont curieux, mais on a déjà cru trouver des betteraves anormales, et, après examen approfondi, on a fini par reconnaître qu'il n'y avait pas de « plus sucre » dans les betteraves soupçonnées. Il est difficile de dire pourquoi M. Neumann a trouvé cette différence constante ou à peu près. Il se peut qu'il y ait eu une cause ayant modifié le pouvoir rotatoire du sucre après inversion.

#### LA COLORIMÉTRIE UNIVERSELLE, PAR M. E. BARBET.

Dans les analyses de produits de sucrerie, on a besoin de comparer les colorations soit dans la même usine, soit d'une usine à l'autre.

Il y a beaucoup de colorimètres, mais on n'a pas établi d'étalon pouvant servir de base à chacun d'eux. Il n'y a jusqu'ici que le colorimètre Josse qui ait permis de donner une indication précise de coloration. M. Josse a, en effet, décrit ce qu'il entendait par *colorie*. Cela est très utile pour les fabricants de sucre et les raffineurs.

M. Barbet a proposé l'emploi d'un type coloré en adoptant l'iode.

Un gramme d'iode en solution dans l'iodure de potassium et amené à 1 litre fournirait une coloration, sous 1 centimètre d'épaisseur =  $a$ , sensiblement 0 colorie 9 de l'instrument Josse.

On a fait remarquer que l'iode pouvait ne pas donner toujours la même teinte et ensuite que cela ne servirait que pour les teintes jaunes ou brunes, qui sont celles des produits de sucrerie ou de certaines réactions colorées fournies par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool impur. On a pensé que le chromatomètre de Houdart pourrait être essayé, cet instrument pouvant donner toutes les teintes et les variations d'intensité. La base étant les couleurs du spectre, il semble qu'on peut, au moyen de deux indications, représenter la teinte et son intensité. Cette question est donc à étudier, mais il est évident qu'une base universelle de colorimétrie s'impose.

#### LA SÉLECTION CHIMIQUE DE LA CANNE À SUCRE, PAR M. J. D. KOBUS.

Voici les conclusions de ce mémoire :

1<sup>o</sup> La composition du vesou des différentes tiges de la même plante de canne à sucre peut varier considérablement, même

quand ces tiges ont le même âge. On a constaté des différences de 8 p. 100 de sucre. Il y a donc lieu de baser la sélection de la canne, non sur l'analyse des tiges isolées, mais sur celle du vesou de toute une plante ;

2° La variabilité des différentes variétés de la canne à sucre diffère beaucoup et elle est moindre dans les variétés issues de graines, il y a peu d'années, que dans celles cultivées depuis longtemps ;

3° Le vesou des plantes pesantes est plus riche en sucre que celui des plantes légères, et les plantes dont le vesou est le plus riche en sucre sont les plus pesantes ;

4° Les descendants des plantes riches en sucre sont eux-mêmes plus riches en sucre et plus pesants que les descendants des cannes pauvres ou de celles d'une composition moyenne ;

5° On peut augmenter le succès de la sélection en choisissant chaque année les plantes les plus riches des descendants de canne qui, eux-mêmes déjà, étaient riches en sucre, En continuant de cette manière pendant cinq années, on est arrivé à une augmentation de 40 p. 100 de sucre, tandis qu'une sélection répétée de cannes pauvres, pendant la même période, donnait une diminution de 60 p. 100 de sucre.

6° Les descendants de cannes riches sont plus riches en sucre pendant au moins quatre générations et l'on a pu démontrer, par une série de 40 expériences, avec plus de 100.000 cannes, que la diminution de la teneur en sucre est insignifiante ;

7° La corrélation de la pesanteur d'une plante de canne à sucre avec la richesse en sucre du vesou simplifie considérablement la sélection. Il suffit de choisir 20 p. 100 des plus grandes souches d'un champ (ceux de 5 à 6 tiges et plus), et d'employer les boutures de la moitié la plus riche en sucre ;

8° La richesse en sucre du vesou des descendants de plantes riches se montre déjà à l'âge de 30 semaines, et il est possible d'effectuer la sélection à cette période. A l'âge de 20 semaines, il n'y avait pas de différence dans la composition des cannes riches et des cannes pauvres, quoique le vesou des mêmes cannes, à l'âge de 50 semaines, eût une composition respective de 14 et de 4 p. 100 de sucre ;

9° Il est très probable que la méthode de la sélection chimique, qui a donné de si beaux résultats avec la canne à sucre, aura le même succès avec d'autres plantes qui sont reproduites par boutures ou par tubercules, comme la pomme de terre.

La sélection des pommes de terre isolées, comme on l'a fait jusqu'ici, n'a pas donné les résultats voulus. Il faudra mainte-



nant baser la sélection sur la richesse en amidon de tous les tubercules d'une même plante.

Ce mémoire ne donne lieu à aucune discussion. M. Pellet dit seulement qu'il est d'accord avec l'auteur pour la plupart des conclusions de son travail.

**COMPOSITION DE LA CANNE A SUCRE ET DE SES DÉRIVÉS  
A LA LOUISIANE, PAR M. CH. BROWNE.**

Nous détachons les tableaux ci-après de cet intéressant travail.  
Une extraction faite par trois moulins donne :

	1 <sup>er</sup>	2 <sup>e</sup>	3 <sup>e</sup>
Extraction en jus 0/0 de canne (totale 72,13).	64.50	5.50	2.13
Brix . . . . .	15.36	14.60	14.60
Sucre 0/0 en poids . . . . .	12.93	11.41	11.30
Réducteurs . . . . .	1.54	1.29	1.23
Cendres . . . . .	0.37	0.58	0.77
Matières azotées. . . . .	0.48	0.50	0.58
Acides libres. . . . .	0.10	0.11	0.14
Acides combinés. . . . .	0.14	0.15	0.12
Pectine et gommés. . . . .	0.10	0.56	0.51
Pureté . . . . .	84.07	78.15	77.39
Rapport cendres : sucre . . . . .	11.91	11.30	10.88

**COMPOSITION DE LA MÉLASSE.**

Brix . . . . .	80.00	80.00	80.00
Sucre . . . . .	31.70	29.40	31.40
Dextrose . . . . .	13.00	13.60	15.00
Lévilose . . . . .	16.50	15.80	16.00
Cendres . . . . .	6.30	9.80	5.60

**COMPOSITION DES CENDRES DE MÉLASSES DE CANNES OBTENUES  
PAR DIVERS PROCÉDÉS.**

	Moulin et Diffusion et sulfitation	Diffusion et sulfitation	Défécateurs ordinaires	Carbo- natation
Potasse K <sup>2</sup> O . . . . .	49.48	52.20	51.48	50.16
Soude Na <sup>2</sup> O. . . . .	0.89	0.80	1.11	0.32
Chaux CaO. . . . .	6.47	6.78	6.58	8.53
Magnésie MgO . . . . .	4.29	3.09	3.99	2.66
Ox. de fer Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	0.35	0.33	0.15	0.47
Alumine Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	0.30	0.22	0.13	0.30
Silice SiO <sup>2</sup> . . . . .	4.12	4.59	2.83	4.10
Ac. phosp P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	3.71	3.80	2.12	0.91
Ac. sulfurique SO <sup>3</sup> . . . . .	10.79	6.72	10.94	11.18
Ac. carbonique CO <sup>2</sup> . . . . .	7.49	11.19	13.06	15.78
Chlore Cl . . . . .	14.00	11.95	9.10	4.59
	101.89	101.67	101.49	99.00
Déduction O pour Cl . . . . .	3.16	2.70	2.05	1.04
	98.73	98.97	99.44	97.96
Indéterminé. . . . .	1.27	1.03	0.56	2.04
	100.00	100.00	100.00	100.00

**Alcalinité**

cc. $\frac{\pi}{10}$ par gr. de cendres . . . . .	80.	93.	95.	109.
---	-----	-----	-----	------

**Composition des gisements de phosphate de chaux des Etats-Unis,**

PAR M. P. JUMEAU (*suite*) (1).

**2. — Gisements du Tennessee.**

A) *Roc brun.* — Le Tennessee produit actuellement à peu près un demi-million de tonnes de phosphate de chaux, soit 50 p. 100 de la production totale de la Floride. Si l'on considère le titre du produit, on voit que les deux Etats produisent à peu près la même quantité de roc de haut titre. En 1903, par exemple, la Floride a produit 462.903 tonnes de titre 77-80 p. 100 ; le Tennessee a produit 460.530 tonnes de titre égal.

Mais, tandis que la totalité du phosphate riche de la Floride est exportée en Europe, le Tennessee, au contraire, n'exporte que le quart de sa production en Europe (113.948 tonnes en 1903, 121.965 tonnes en 1904) ; les trois autres quarts sont consommés aux Etats-Unis. Le peu de faveur que ces phosphates trouvent sur le marché européen, malgré leur titre très élevé en phosphate de chaux, est dû à leur teneur trop élevée en oxyde de fer et en alumine.

**ANALYSES DE TENNESSEE (HAUT TITRE) (P. 100 SEC) (2).**

	I	II	III	IV
Phosphate de chaux . . . . .	79,78	78,23	78,86	79,41
Alumine et oxyde de fer . . . .	3,07	3,98	3,88	3,46

- I. Echantillon pris dans les tranchées de la Columbia.
- II. Echantillon pris en magasin (même Compagnie).
- III. Echantillon pris en magasin de la Blue Grass.
- IV. Même échantillon, concassé et criblé.

**ANALYSES DE TENNESSEE (HAUT TITRE).**

	I	II	III	IV	V
Insolubles (silice, etc.) . . . .	4,34	2,56	1,85	2,16	5,87
Acide phosphorique . . . . .	36,55	36,55	35,47	35,50	32,85
Phosphate de chaux . . . . .	79,80	79,80	77,45	77,50	71,73
Oxyde de fer et alumine . . . .	2,00	2,48	3,16	3,88	4,32
Carbonate de chaux . . . . .	13,27	12,05	11,46	14,29	9,93
Matières organiques, eau . . . .	3,62	3,11	6,08	3,17	7,95

- I, II, III, IV Produits séchés au soleil, emmagasinés.
- V. Phosphate sortant de la mine.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 167 et 211.

(2) Extrait d'un rapport de P. Jumeau sur les gisements de phosphate de Mont-Pleasant, Tennessee, février 1897.

EXPÉDITIONS.

Humidité . . . . .	3,73	2,75	3,08	1,10
Acide phosphorique. . . . .	35,49	35,04	35,89	34,70
Oxyde de fer et alumine . . . . .	3,39	3,99	3,45	3,55
Chaux. . . . .	46,22	»	»	46,66
Phosphate de chaux correspondant				
p. 100 sec . . . . .	80,06	78,64	80,82	76,59

Depuis 1896, le roc de haut titre est le seul qu'on trouve sur le marché ; il provient de Mont-Pleasant et des environs de cette petite ville, dans le comté de Maury. Ce phosphate est brun clair, poreux, et relativement léger.

B) *Phosphate bleu*. — Dans le comté de Hickman, voisin du précédent, sont des dépôts qui ont fourni environ 85.000 tonnes de phosphate de chaux, dont une très petite partie est venue en Europe. Le roc est bleu-grisâtre et de titre relativement bas ; depuis la découverte du roc de Mont-Pleasant, le minage a partout cessé.

Phosphate de chaux p. 100. . .	60 à 70
Oxyde de fer et alumine* . . .	2,5 à 5
Silice . . . . .	1,5 à 5

\* Une partie du fer existe dans ce phosphate sous forme de pyrite. Il est donc important de doser le fer sous ses différents états et de formuler en conséquence le bulletin d'analyse ; le fer présent sous forme de pyrite n'est pas attaqué dans la transformation du phosphate en superphosphate, et, dès lors, il n'y a pas à craindre de rétrogradation.

C) *Phosphate rose*. — A l'ouest du comté de Hickman, dans le comté de Perry, entre les rivières Buffalo et Tennessee, on a signalé des dépôts de phosphate de chaux qui ont été décrits sous le nom de *White phosphate* ou phosphates blancs. Les premières analyses n'étaient guère satisfaisantes et donnaient en moyenne : silice, 30 à 40 p. 100 ; phosphate de chaux, 30 à 50 p. 100.

Nous avons visité ces gisements il y a quelques années et reconnu que, si les roches qui affleurent sont souvent de titre inférieur, par contre l'intérieur des gisements est très riche ; les analyses ci-dessous montrent que parfois les affleurements le sont également (1).

(1) Ignorant la dénomination de *roc blanc* donnée à ces phosphates, nous les avons décrits dans plusieurs rapports sous le titre de *roc rose du Tennessee*, qui est le seul qui convienne réellement.

	I	II
Phosphate de chaux . . .	70,94	76,80
Oxyde de fer et alumine .	2,75	2,98
Silice et insolubles . . . .	9,85	5,17

I. Affleurement à Toms Creek.

II. Affleurement à Lick Creek.

En 1902, nous avons étudié ces gisements et nous avons pris des échantillons dans toute la longueur des différents tunnels de la mine établie à Toms Creek, seul point ayant été exploité jusqu'ici. Il avait été miné alors environ 4.000 tonnes de phosphate titrant 75 p. 100 de phosphate de chaux et de 4 à 6 p. 100 d'oxyde de fer et d'alumine. Les analyses ci-dessous montrent qu'il était possible d'obtenir de meilleurs résultats, mais l'installation de l'usine était défectueuse.

ANALYSES DE TENNESSEE (TOMS CREEK).

40 échantillons	Phosphate de chaux p. 100 sec	Alumine et oxyde de fer p. 100 sec	Silice p. 100 sec
Minimum. . .	77,73	1,85	1,42
Maximum. . .	80,15	2,82	2,82

La masse explorée, d'un tonnage de 15.000 tonnes (1) environ, a la composition moyenne suivante :

Acide phosphorique. . . . .	36,16 p. 100 sec	
Phosphate de chaux . . . . .	79,01	—
Alumine et oxyde de fer . .	2,20	—
Silice . . . . .	2,16	—
Carbonate de chaux. . . . .	3,55	—

Soumis au même traitement que les rocs de Floride (c'est-à-dire concassage, lavage, triage et séchage), le roc de *Toms Creek* nous a donné :

Phosphate de chaux p. 100 sec. . . . .	81,40	82,30
Alumine et oxyde de fer — . . . . .	1,70	4,59

Des recherches sur les collines au sud de *Toms Creek* et sur les deux rives de *Wildsore branch* ont montré, en nombre de points, du phosphate de chaux de même titre que celui de la mine de *Toms Creek*. Un échantillon choisi à ce dernier point a donné :

(1) Extrait d'un rapport de P. Jumeau sur le gisement de Toms Creek, Tennessee, août 1902.

phosphate de chaux p. 100, 88,30 ; oxyde de fer et alumine, 1,50 ; fluor, 2,24 (1).

Faute de moyens de transport, ces gisements ne sont pas exploités.

### 3. — Gisements de la Caroline.

La Caroline du sud a fourni jusqu'ici, en chiffres ronds, 11.000.000 de tonnes de phosphate de chaux, dont 7.000.000 en phosphate de terre et 4.000.000 en phosphate de rivière.

L'Europe a reçu environ le tiers de cette production, mais, depuis la découverte des phosphates de la Floride, l'importation a baissé d'année en année ; à l'heure actuelle, les importations sont tombées à 30.000 tonnes.

Les rocs de la Caroline sont de titre relativement bas ; la composition des dépôts est variable, ainsi que leurs caractères physiques.

Les analyses d'expéditions donnent généralement :

Acide phosphorique * . . . . .	25	à	28	p.100
Carbonate de chaux . . . . .	7		11	—
Silice. . . . .	8		12	—
Alumine et oxyde de fer . . . . .	2		4	—

\* Correspondant à phosphate de chaux : 55 à 61 p.100.

La totalité de la production en *Land Rock*, environ 250.000 tonnes annuellement, est consommée aux Etats-Unis.

Dans les rivières, l'extraction est devenue insignifiante ; les dépôts ont été *écrémés* ; le rendement est faible, et le roc ramené par les dragues est de bas titre.

Acide phosphorique * . . . . .	24,71	p.100	à	26,20	**
Silice et insolubles. . . . .	19,20			—	
Carbonate de chaux. . . . .	9,30			—	

\* Correspondant à 53,94 p. 100 de phosphate de chaux.

\*\* — 57,19 —

### 4. — Gisements divers.

Dans la Caroline du nord, en Pensylvanie, dans l'Arkansas, dans l'Alabama et dans quelques autres Etats, il a été miné, dans ces dix dernières années, environ 25.000 tonnes de phosphate, soit une production insignifiante pour ces différents pays.

(1) *Additional report on the Toms Creek's phosphate deposits*, by P. Jumeau, october 1902.

### 5. — Gisements du Wyoming.

Une découverte récente et très intéressante est celle de couches de phosphate gris-noir, en roches très dures et lourdes, de phosphate sableux et argileux, brun, dans les collines à proximité de Cokeville, comté de Uinta.

Les lits sont réguliers, tantôt plongeant de 70 ou 80° sur certaines collines, presque horizontaux sur d'autres. Au-dessus, et accompagnant les dépôts de phosphate, on rencontre d'abord un lit de *flint*, que les prospecteurs considèrent comme une bonne indication : en effet, il est rare qu'on ne trouve pas le phosphate à une trentaine de pieds de ce lit de flint.

Les couches de phosphate sont de titre différent ; la première titre généralement 70 p. 100 de phosphate de chaux, la seconde seulement 60 p. 100 ; quelques veines, trop distantes des premières, et de faible épaisseur (1/2 ou 1 pied), accompagnent souvent les premières, dont l'épaisseur est de 3 à 4 pieds, parfois davantage.

Il est difficile actuellement de dire ce que le Wyoming produira ; les contrées de la côte du Pacifique, la Californie notamment, pourront seules bénéficier de cette découverte, le Japon aussi peut-être, si les frais de transport le permettent.

### 6. — Dépôts de Porto-Rico.

Nous avons eu l'occasion d'analyser deux échantillons de guano de Porto-Rico, provenant d'un même dépôt, estimé contenir 140.000 tonnes.

Les analyses ci-dessous portent sur la poudre et les roches tendres, de couleur brun-clair, qui constituent en majeure partie le dépôt (I), et sur les roches dures, de couleur plus foncée, qu'on rencontre çà et là (II).

	I	II
Acide phosphorique * . . . . .	17,68	26,13
Oxyde de fer et alumine . . . . .	8,03	5,25
Silice et insolubles . . . . .	17,38	5,73
* Correspond à phosphate de chaux . . . . .	38,59	57,06

Ces dépôts sont actuellement exploités et fournissent à l'agriculture locale.

..

Si l'on considère les grands centres américains de production de phosphate de chaux, on remarque que le Canada com-

mença à produire en 1863 dans la province d'Ontario, puis en 1872 dans la province de Québec (c'est dans cette province, dans le comté d'Ottawa, que fut faite la première découverte d'apatite du Canada); mais, en raison des difficultés du minage dans des roches granitiques de nature très diverse (gneiss, pyroxène, feldspath, calcite, mica, pyrite, stéatite, graphite, scapolithe, quartzite, etc.) au milieu desquelles l'apatite est trouvée en poches ou en veines, la production n'a jamais atteint 30.000 tonnes par an (1).

Dans la Caroline du sud, la présence du phosphate autour de Charleston fut signalée en 1843, mais ce n'est qu'en 1867 qu'on commença à miner. Comme pour le Canada, le maximum de production fut atteint en 1889; mais, étant donnée la facilité du minage, cet Etat produisait alors 542.000 tonnes, contre à peine 28.000 au Canada.

Les phosphates du Canada et ceux de la Caroline étaient, pour la presque totalité, exportés en Europe; survint la mise en exploitation des pebbles de la Floride, en 1889, puis l'exploitation des phosphates riches du même Etat, en 1891; dès lors, le Canada cessa toute exploitation, et la production de la Caroline diminua très sensiblement; elle produit encore environ 250.000 tonnes, mais elle n'exporte presque plus; toute la production, à 50.000 tonnes près, est utilisée aux Etats-Unis.

Actuellement, sur les 850.000 tonnes importées annuellement en Europe de Floride et du Tennessee, la première vient en tête avec 85 p. 100 des importations.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**L'hydrure de calcium pour la préparation de l'hydrogène.** — M. G. JAUBERT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 26 mars 1906). M. Moissan a montré que le calcium métallique, divisé, absorbe à chaud une molécule d'hydrogène pour former l'hydrure de calcium  $\text{CaH}_2$ , qui, au contact de l'eau, se décompose avec dégagement d'hydrogène, de même que le carbure de calcium donne de l'acétylène.

1 kilogr. d'hydrure de calcium pur dégage 1.143 litres d'hydrogène. La fabrication industrielle de l'hydrure de calcium se

(1) Les échantillons choisis titraient jusqu'à 90 p. 100 et plus de phosphate de chaux. Les livraisons se faisaient sur garantie de 80, 75, 70, 65 et 60 p. 100. Le prix du 80 p. 100 a atteint jusqu'à 130 francs la tonne.

divise en deux phases : 1<sup>o</sup> la fabrication du calcium métallique, qu'on obtient par électrolyse du chlorure de calcium fondu. Pour en préparer 100 kilogr. en 24 heures, il faut une énergie électrique de 20 volts et 7.500 ampères ; 2<sup>o</sup> la fabrication de l'hydrure de calcium, qui consiste à chauffer le calcium dans des cornues horizontales, dans lesquelles circule de l'hydrogène gazeux que le calcium absorbe.

L'hydrure de calcium industriel se présente sous forme de morceaux irréguliers, poreux, blancs ou gris, très durs, insolubles dans les dissolvants ordinaires, auxquels M. Jaubert a donné le nom d'*hydrolithes*. Ces morceaux contiennent 90 p. 100 d'hydrure de calcium pur et peuvent dégager 1 mètre cube d'hydrogène par kilogr.

Cet hydrure de calcium est déjà employé pour le gonflement des ballons, soit qu'il s'agisse de gonfler à terre un ballon, soit qu'on ait l'intention de regonfler, en cours de route, sans atterrir, un ballon dont la force ascensionnelle est devenue insuffisante.

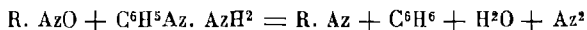
Avec l'hydrolithe, on pourra se dispenser, pour le gonflement des ballons militaires, du matériel encombrant qu'on est obligé d'employer sur le champ de bataille pour transporter l'hydrogène nécessaire à remplir les ballons.

---

**Dosage du nitrosophénol.** — M. L. LEMAIRE (*Bull. de la Soc. chimique du Nord de la France*, 1905, p. 64). — Le procédé qu'emploie l'auteur est celui qui fut indiqué par M. Clauser, comme méthode générale de dosage des composés renfermant le groupe nitroso.

Il est basé sur l'observation de Spitzer qu'en chauffant légèrement une solution de phénylhydrazine et d'un nitroso dans l'acide acétique cristallisable, il se dégage de l'azote en quantité correspondant à 2 Az pour 1 AzO.

La réaction peut s'exprimer schématiquement de la manière suivante :



*Mode opératoire.* — Le nitrosophénol nous était fourni sous la forme d'un produit brun, généralement assez humide et contenant des quantités variables d'impuretés minérales provenant des réactifs employés à sa préparation. Afin d'obtenir un échantillon aussi moyen que possible, le produit est mélangé au mortier ; on en prélève ensuite une prise d'essai de 2gr.5, qu'on broie, à l'aide d'un gros agitateur, dans la capsule qui a servi à la pesée ; on verse peu à peu l'acide acétique, de façon à faire une pâte ; on épuise le résidu, jusqu'à ce que le liquide d'épuisement soit incolore. Les liquides sont ensuite portés à 100cc. avec de l'acide acétique cristallisable.



On opère le dosage sur 20 cc., correspondant à 0gr.5 de matière.

L'auteur se sert d'un appareil formé par un ballon de verre de 200 cc. environ, fermé par un bouchon à 3 trous. Ce bouchon est traversé par : 1<sup>o</sup> un tube amenant un courant de CO<sup>2</sup>; 2<sup>o</sup> un entonnoir à brome, dont l'ouverture supérieure est fermée par un bouchon traversé par un tube. Ce tube communique, grâce à un T, avec la conduite d'arrivée de CO<sup>2</sup>; entre ce T et le ballon se trouve un robinet; grâce à ce dispositif, on peut soit faire passer le courant de CO<sup>2</sup> directement dans le ballon en fermant le robinet de l'entonnoir à brome et en ouvrant l'autre robinet, soit, au contraire, faire arriver le gaz à travers l'entonnoir à brome en ouvrant le premier robinet et fermant le deuxième; 3<sup>o</sup> un dernier tube partant du ballon et communiquant avec un réfrigérant ascendant destiné à condenser les vapeurs et à refroidir le gaz.

Ce réfrigérant est en communication avec un appareil Dupré destiné à recueillir l'azote et contenant une solution de potasse (1 p. de KOH pour 2 p. d'eau).

Il est bon d'intercaler un tube à mercure (celui de Maquenne, par exemple) entre le réfrigérant et l'absorbéur, afin d'éviter les rentrées de liquide dans l'appareil.

On introduit dans le ballon 20 cc. de la solution de nitrosophénol et 20 cc. d'acide acétique cristallisable; on fait passer le courant de CO<sup>2</sup> d'abord dans le ballon, puis dans la boule à brome, afin de chasser tout l'air qui s'y trouve; au bout d'un moment, on relie le réfrigérant à l'appareil contenant la potasse; on fait passer le gaz doucement, jusqu'à ce que tout l'air soit chassé, c'est-à-dire jusqu'à ce que le gaz soit absorbé entièrement; on introduit alors dans l'entonnoir à brome 2 cc. de phénylhydrazine mélangée à 40 cc. d'acide acétique, et l'on chauffe légèrement, jusqu'à ce que le gaz soit complètement absorbé. L'opération est conduite du reste comme un dosage d'azote ordinaire. On fait arriver le gaz dans l'éprouvette jaugée; on porte sur la cuve à cau, et on lit le volume gazeux.

Les résultats peuvent se calculer d'après la formule :

$$\text{AzO p. 100} = \frac{3000. d. V (b-w)}{760.28. (1 + \alpha p)}$$

- V. Volume d'azote obtenu.
- w. Tension de la vapeur d'eau + tension de la vapeur de benzine en millim. de mercure à la température t.
- p. Poids de la substance analysée.
- d. Densité absolue de l'azote.
- b. Pression atmosphérique.
- 3000. AzO (30) × 100 (pour rapporter à 100 gr.).
- 28. Az<sup>2</sup>.

Pour le nitrosophénol, cette formule peut s'exprimer ainsi, en

opérant sur 0,5 de substance et en ramenant le volume à 0° à l'aide des tables.

$$\begin{aligned} \text{AzO p. 100} &= 0,333 \times V^0 (b-w) \\ \text{AzO.C}^2\text{H}^2\text{OH p. 100} &= 1,449 \times V^0 (b-w) \end{aligned}$$

### **Dosage volumétrique de l'acide urique par l'iode.**

— M. RONCHÈSE (Extrait d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 7 mars 1906). — M. Ronchèse propose de doser volumétriquement l'acide urique en utilisant la propriété que possède ce corps d'être oxydé par l'iode et en opérant dans un milieu rendu alcalin par le borate de soude, le bicarbonate de potasse ou le bicarbonate d'ammoniaque, c'est-à-dire par un corps n'exerçant aucune action sur l'iode.

Dans les essais qu'il a faits, M. Ronchèse s'est servi d'acide urique cristallisé, livré comme pur par le commerce et repurifié par plusieurs cristallisations dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , suivies de précipitations par l'eau distillée. Des poids variables d'acide urique ont été dissous dans l'eau à la faveur d'un léger excès de soude ; ces solutions, légèrement acidifiées par l'acide acétique, ont été additionnées de borate de soude, jusqu'à réaction franchement alcaline ; on y a ajouté alors goutte à goutte une solution décimale d'iode, jusqu'à coloration bleue de l'empois d'amidon ajouté comme indicateur. Ces divers essais ont prouvé que, en admettant que 1 cc. de solution décimale d'iode corresponde à 0gr. 0084 d'acide urique, les chiffres obtenus sont à peu près les mêmes, quel que soit le degré de dilution des solutions d'acide urique.

Pour appliquer à l'urine ce procédé de dosage, il est indispensable de séparer préalablement l'acide urique d'avec les substances qui pourraient réagir sur l'iode. La précipitation sous forme d'urate d'ammoniaque est le mode de séparation qui a paru le plus commode à M. Ronchèse. Hopkin avait proposé de précipiter l'acide urique à l'état d'urate d'ammoniaque en additionnant 100 cc. d'urine de 100 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque et laissant en contact pendant deux heures. M. Ronchèse a obtenu une précipitation maxima dans le minimum de temps en ajoutant à 100 cc. de la solution d'acide urique 15 cc. d'ammoniaque et 15 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque. Même dans les conditions les plus favorables, il reste toujours, dans les 120 cc. de liquide, une quantité d'acide urique voisine de 0gr. 001.

Voici donc comment opère M. Ronchèse : il prend 100 cc. d'urine, qu'il additionne de 15 cc. d'ammoniaque et de 15 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque ; après un contact d'une demi-heure, il filtre et il lave le précipité sur le filtre avec une solution aqueuse contenant 150 cc. d'ammoniaque et 150 gr. de chlorhydrate

d'ammoniaque par litre d'eau ; il met le précipité en suspension dans 300 cc. d'eau ; il le dissout en ajoutant de l'acide acétique dilué ; il ajoute alors soit un mélange de bicarbonate de potasse et de borate de soude jusqu'à réaction franchement alcaline, soit 20 cc. d'une solution saturée de ces deux sels ; il ajoute ensuite goutte à goutte une solution décimale d'iode, jusqu'à ce qu'une décoloration moins rapide de l'iode indique la fin prochaine de la réaction ; à ce moment, il ajoute quelques cc. d'eau amidonnée, et la liqueur d'iode est ajoutée ensuite jusqu'à coloration bleue du liquide.

Soit  $n$  le nombre de cc. de solution décimale d'iode versés, la quantité d'acide urique par litre est

$$(n \times 0,084) + 0,01$$

M. Ronchèse a comparé les résultats obtenus par cette méthode avec ceux donnés par le dosage à l'aide du procédé de Salkowsky-Ludwig, et les chiffres sont à peu près concordants.

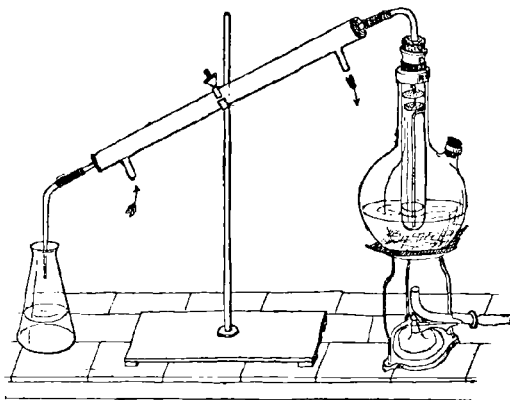
M. Ronchèse a dosé l'acide urique sur des urines albumineuses, contenant de 0gr. 30 à 2 gr. d'albumine par litre et sur une urine rendue fortement albumineuse par addition de blanc d'œuf ; il a opéré avant et après coagulation de l'albumine, et il a obtenu des résultats ne différant que dans des limites très faibles (0gr. 01 en plus ou en moins).

---

**Dosage de l'acidité volatile du vin.** — M. R. SAUNIER (*L'Œophile* de mai 1906, p. 147). — L'auteur effectue la distillation

du vin dans un appareil spécial représenté dans la figure ci-contre.

On place dans le ballon extérieur 200 à 300 cc. d'eau distillée neutre, et, dans le tube intérieur, 10 cc. de vin ; on porte ensuite à l'ébullition ; la vapeur vient barboter



barboter dans le vin et entraîne les acides volatils ; un brise-mousse mobile, composé de deux disques métalliques perforés et étamés, reliés par une tige centrale, empêche le vin d'être entraîné. De cette manière, on n'a pas besoin d'ajouter de tannin au vin. Il

y a intérêt à éviter cette addition, car le tannin pur du commerce donne un dégagement d'acides volatils qui n'est pas négligeable.

Au lieu de mettre de l'eau dans le ballon extérieur, on peut mettre une solution de chlorure de calcium bouillant à 120° : on recueille 40 à 50 cc. de distillatum, dont on détermine l'acidité

---

**Réaction de Schlagdenhauffen pour caractériser la magnésie.** — M. GRIMBERT (Extrait d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 7 février 1906). — En 1878, M. Schlagdenhauffen a proposé de caractériser les sels de magnésie par la coloration rougeâtre qu'ils donnent avec l'hypoiodite de soude ; pour préparer cet hypoiodite, on ajoute de l'iode dans une solution de soude à 2 p. 100 jusqu'à ce que le liquide se colore en jaune d'or.

Ce réactif est instable et se transforme en iodure et en iodate de sodium ; on doit donc le préparer au moment du besoin.

Il est plus simple, d'après M. Grimberty, de verser dans la solution magnésienne, d'abord de l'iodure de potassium, puis goutte à goutte un hypochlorite. Les doses de ces deux corps varient suivant la teneur de la solution en magnésie. L'iodure de potassium peut être ajouté en excès sans inconvénient, mais il n'en est pas de même de l'hypochlorite, un excès de ce corps pouvant faire disparaître le précipité.

Pour les recherches courantes, on prend 10 cc. de la solution à essayer, qu'on additionne de 5 cc. de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 et de 2 à 3 gouttes d'hypochlorite de soude ; s'il y a de la magnésie, on obtient un précipité floconneux, rouge brun, semblable au sesquioxyde de fer.

Il est indispensable d'opérer en milieu neutre ou légèrement alcalin, la moindre trace d'acide empêchant la précipitation. Un grand excès d'alcali produit le même résultat, ce qui fait que la réaction de Schlagdenhauffen ne peut être considérée comme suffisamment sensible.

M. Grimberty a tenté de rechercher si le procédé obtenu était de l'hypoiodite de magnésium, mais il s'est trouvé en présence d'un corps très instable qui, par des lavages à l'eau distillée à froid, se décompose en iodure et iodate de magnésium, et finalement on n'a plus que de l'hydrate de magnésie.

La réaction de Schlagdenhauffen ne se produit ni avec les sels de lithine, ni avec les bases terreuses ; elle peut être utilisée comme réaction de contrôle, mais elle est moins sensible que celle qui consiste à précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Méthode simple pour le dosage approximatif de l'acide borique.**—MM. CECIL H. CRIBB et F. W. F. ARNAUD. (*The Analyst*, 1906, page 147). — Cette méthode est basée sur la coloration produite par l'acide borique sur un papier de curcuma préparé comme suit : on prend 2 parties de curcuma et 2 parties d'acide tartrique, qu'on fait digérer à chaud dans 100 volumes d'alcool à 80°, jusqu'à ce que l'acide tartrique soit dissous; la teinture ainsi obtenue sert à tremper du papier non collé, assez épais, qu'on fait sécher à l'abri de la lumière.

Un papier ainsi préparé donne, dans des solutions concentrées d'acide borique, une coloration rose foncé, qui est encore apparente lorsque la solution contient 2,5 pour 100.000 d'acide borique.

Pour obtenir les meilleurs résultats, il est cependant nécessaire d'observer quelques précautions: le papier doit être conservé à l'abri de la lumière; l'addition d'HCl à la solution à essayer donne une sensibilité plus grande, mais on ne doit pas dépasser la proportion de 2 p. 100, si l'on veut éviter que le papier réactif charbonne.

Voici la manière d'opérer:

*Lait.* — Prendre 5 cc. de lait et les mélanger avec 1 cc. d'alcali normal; évaporer à siccité, puis incinérer; ajouter aux cendres, qui n'ont pas besoin d'être complètement blanches, 1 cc. d'acide normal, puis amener aux volumes de 5, 10, 20, 30 cc. ou plus en ajoutant une solution à 2 p. 100 d'HCl; tremper dans la solution une bande du papier réactif mesurant 5 centim. de longueur sur 1 centim. de largeur; faire sécher la bande à l'obscurité et à une température modérée; si le papier donne une couleur rose foncé, on dilue la solution jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de coloration.

Pour être certain du degré de sensibilité du papier, on fait les mêmes essais en prenant un lait exempt d'acide borique et en l'additionnant d'un volume connu d'une solution à 10 p. 100 de cet acide et opérant comme plus haut.

*Beurre et crème.* — On opère comme ci-dessus, mais la solution des cendres provenant de 1 gr. de beurre contenant 0,5 p. 100 d'acide borique doit être diluée mille fois, et celle provenant de 1 gr. de crème contenant 0gr.25 p. 100 d'acide borique ne doit être diluée que 500 fois. Il est nécessaire de faire comparative-ment des essais avec un beurre ou une crème types, auxquels on a ajouté une proportion déterminée d'acide borique.

H. C.

**Analyse des manchons à incandescence.** — T. B. STILLMAN (*The Analyst*, 1906, p. 126). — L'essai se conduit comme suit : cinq manchons sont brûlés à la manière ordinaire, puis on les brise en petits fragments ; on pèse et on les attaque par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dans une capsule de platine ; l'acide est évaporé ; on répète cette digestion et l'évaporation au moins quatre fois. Lorsque la masse est refroidie, on la traite par l'eau froide ; la solution obtenue est filtrée si cela est nécessaire ; s'il reste un résidu insoluble, on le fond avec du bisulfate de potasse ; on dissout le produit obtenu dans l'eau, et l'on ajoute cette deuxième solution à la première ; on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque ajouté en très léger excès, et le précipité, réuni sur un filtre, est lavé avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque ; le filtratum contient la chaux et la magnésie, qu'on peut séparer par les méthodes usuelles, après avoir chassé  $\text{H}_2\text{S}$  par l'ébullition, et après filtration pour enlever le soufre.

Le précipité contient les hydrates d'oxydes de cérium, de thorium, de lanthane, de zircon, d'aluminium, de didyme et d'yttrium ; on le dissout dans  $\text{HCl}$  dilué avec de l'eau ; on porte la solution à l'ébullition, et l'on ajoute à celle-ci une solution diluée d'hyposulfite de soude ; on fait bouillir pendant une heure, puis on laisse déposer pendant douze heures au moins ; au bout de ce temps, on filtre le précipité ; on a alors un précipité A et un filtratum B.

**Précipité A.** — Celui-ci contient les oxydes de thorium, de zirconium et d'aluminium ; on le dissout dans  $\text{HCl}$  ; on filtre afin de séparer l'insoluble ; celui-ci est fondu avec du bisulfate de potasse ; après refroidissement, on traite le produit de la fusion par l'eau froide ; on précipite celle-ci par l'ammoniaque ; on sépare par le filtre le précipité, qu'on redissout dans  $\text{HCl}$  ; cette dernière solution est réunie à la première ; on ajoute au mélange des deux solutions chlorhydriques une grande quantité d'acide oxalique ; on porte à l'ébullition pendant 5 minutes ; on laisse au repos pendant douze heures au moins et l'on filtre :

<p><i>Précipité.</i> — Est lavé avec de l'eau froide, séché, calciné et pesé comme <math>\text{ThO}_2</math>. Il ne donne aucun spectre d'absorption.</p>	<p><i>Filtratum.</i> — Est traité avec un excès de soude caustique, puis porté à l'ébullition pendant dix minutes ; on filtre et on lave avec de l'eau chaude.</p>	
<p style="text-align: center;"><math>\text{ThO}_2</math></p>	<p><i>Précipité.</i> — Séché, calciné et pesé à l'état de <math>\text{ZrO}_2</math>. Il ne donne aucun spectre d'absorption.</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{ZrO}_2</math></p>	<p><i>Filtratum.</i> — Acidifié avec <math>\text{HCl}</math> ; puis précipité par l'ammoniaque ; on fait bouillir ; on filtre ; on lave et l'on pèse à l'état de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>. Aucun spectre d'absorption.</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></p>

*Filtratum B.* — Celui-ci contient les oxydes de cérium, d'yttrium, de lanthane, de didyme et un peu de thorium. La solution est précipitée par l'ammoniaque; on lave le précipité sur le filtre avec de l'eau froide; on le redissout dans HCl, et la solution est traitée par une solution diluée d'hyposulfite de soude, qui donne un précipité s'il existe de la thorine. Celui-ci, redissous dans HCl, est ajouté à la solution du précipité A. Le filtratum est précipité par l'ammoniaque; le précipité, réuni sur un filtre, est lavé à l'eau froide; il est ensuite redissous dans  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; on enlève l'excès de ce dernier par évaporation et calcination; le résidu obtenu est dissous dans l'eau froide. Cette solution est maintenant traitée avec une solution saturée de sulfate de potasse, et le précipité, réuni sur un filtre après un repos de quatre heures, est lavé avec une solution de sulfate de potasse.

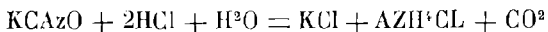
<p><i>Précipité.</i> — Est dissous dans HCl dilué; on ajoute de l'acide oxalique; on filtre; on sèche et l'on calcine. Le résidu est dissous dans HCl; on précipite avec la soude caustique; on sature la solution de chlore gazeux; on filtre et on lave bien.</p>		<p><i>Filtratum.</i> — On ajoute une solution diluée de soude caustique; on filtre; le précipité est lavé, séché et pesé à l'état de <math>\text{Y}^2\text{O}^3</math>. Il ne donne pas de spectre d'absorption.</p>	
<p><i>Précipité.</i> — Est séché, calciné et pesé comme <math>\text{CeO}^2</math>. Il ne donne pas de spectre d'absorption.</p>	<p><i>Filtratum.</i> — On l'acidifie avec HCl; on fait bouillir; on précipite par l'acide oxalique; on filtre; on lave; on sèche et l'on calcine. Le résidu, dissous dans l'acide nitrique, est divisé en deux parties.</p>		
	<p>Essai du didyme au moyen du spectroscope. Une bande noire montre que le didyme est présent.</p>	<p>On ajoute de l'acétate d'ammoniaque, et l'on filtre; le précipité est traité par de l'iode métallique. Le lanthane donne une coloration bleue, mais pas de spectre.</p>	
$\text{CeO}^2$	$\text{D}1^2\text{O}^4$	$\text{L}^2\text{O}^3$	$\text{Y}^2\text{O}^3$

H. C.

**Dosage volumétrique des cyanates.** — A. CUMMING ET ORME MASSON (*Chemical News*, 1906, p. 5). — Un volume connu de la solution est d'abord titré à froid avec un acide titré, en employant comme indicateur le rouge congo ou le méthylorange; le chiffre trouvé par ce premier titrage donne la quantité de carbonates, ce composé étant toujours contenu dans les solutions de cyanate :

On ajoute ensuite un excès d'acide titré; le liquide étant porté

à l'ébullition pendant quelques minutes, le cyanate est détruit suivant l'équation suivante :



Le liquide est refroidi, et l'excès d'acide est déterminé à l'aide d'une solution alcaline ; la quantité d'acide employé permet de déterminer la proportion de cyanate. Comme contrôle, on peut doser l'ammoniaque formée, en faisant bouillir le liquide pendant quelque temps avec un excès de solution titrée alcaline et titrant ensuite l'excès de celle-ci. Cette méthode donne de bons résultats ; s'il existe du cyanure, on le détermine au moyen d'une solution de nitrate d'argent.

Les ferrocyanures en petites quantités ne modifient pas les résultats.

Les solutions titrées à employer doivent être diluées, car autrement les solutions acides concentrées agissent à froid sur le cyanate et rendent le titrage direct très incertain.

H. C.

---

**Dosage de l'acide phosphorique des superphosphates soluble dans le citrate.** — OTTO SEIB (*Zeitschrift für analytische Chemie*, juin 1905). — En Belgique, les superphosphates sont presque toujours vendus d'après leur teneur en acide phosphorique soluble dans le citrate. La méthode officielle de Petermann est trop longue pour les usines. D'après l'auteur, on obtient, par le procédé suivant, des résultats qui concordent à peu de chose près avec ceux que donne la méthode de Petermann.

On mélange avec précaution, dans un vase de Bohême, 20 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré avec 80 cc. d'eau ; on triture 2 gr. 5 de superphosphate dans un petit mortier avec 10 cc. de ce mélange ; on verse le liquide dans un ballon de 250 cc. ; on répète ce traitement 3 fois, et l'on entraîne le superphosphate avec le reste de l'acide sulfurique ; on agite pendant 1/2 heure dans un appareil à agitateur, on refroidit ensuite le ballon ; on complète au trait avec de l'eau distillée ; on filtre, et l'on dose l'acide phosphorique à la manière ordinaire par la mixture magnésienne dans 50 cc. du filtratum.

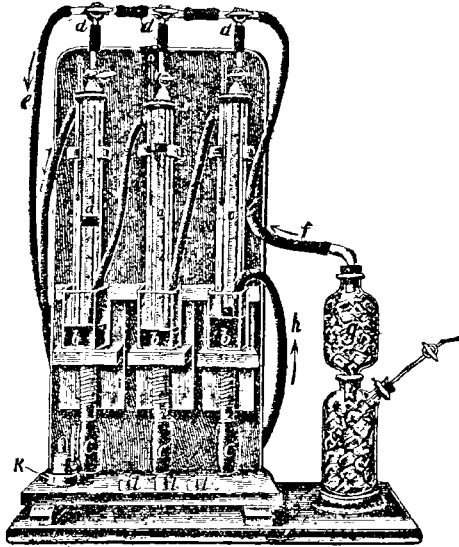
C. F.

---

**Appareil pour déterminer l'absorption de l'ammoniaque par la terre.** — MM. WOHLTMANN et PH. SCHNEIDER (*Chemiker Zeit.*, 1905, p. 810). — Cet appareil a pour but de montrer la propriété que possède la terre d'absorber le gaz ammoniac. Avec une petite modification, l'appareil peut servir pour le dosage des gaz et en particulier du gaz ammoniac absorbé par la terre.



A cet effet, on se sert de 3 tubes A. et l'on peut faire 3 analyses à la fois. Ces 3 tubes sont construits de telle façon que chacun présente un tube intérieur gradué, entouré d'une enveloppe en verre qui sert comme réfrigérant et fixé en haut et en bas par des bouchons en caoutchouc. A la partie supérieure, les tubes gradués portent des robinets en verre; dans le bas, ils sont ouverts et trempent dans le mercure des vases B. Les bouchons d'en haut sont pourvus de thermomètres placés entre les enveloppes et les tubes gradués.



Les tubes sont fixés sur une planchette verticale; les vases à mercure peuvent être manœuvrés dans le sens vertical, grâce aux vis en bois C.

A la partie supérieure, chaque tube est pourvu d'un autre robinet, relié au tube par un caoutchouc: ces 3 robinets à 3 voies D communiquent entre eux par des tubes en caoutchouc. Le caoutchouc E conduit à la trompe à vide, au moyen de laquelle on peut remplir avec du mercure l'intérieur des tubes gradués A. Par le caoutchouc F, on introduit le gaz ammoniac provenant de la distillation d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque; ce gaz passe d'abord en G sur la chaux pour être desséché. L'excès d'ammoniaque est éliminé par E. Par le caoutchouc H, arrive dans les enveloppes un courant d'eau froide, qui sort par le caoutchouc I. Le mortier en acier K sert à faire des petits blocs de terre L cylindriques et du poids de 5 gr.

Avant de se servir de l'appareil, on prépare d'abord les petits blocs; on les dessèche dans l'étuve à 110° et on les conserve dans un dessiccateur. On remplit les tubes gradués avec du mercure, afin de chasser complètement l'air; en tournant les robinets d'une certaine façon, le mercure est chassé par le gaz ammoniac, et le niveau intérieur et extérieur du mercure est amené au zéro au moyen des vis C, après avoir obtenu la température d'observation de 15° par les réfrigérants.

Au moyen d'une pince à creuset, on introduit avec précaution

les petits blocs à la partie inférieure des tubes remplis de gaz ammoniac. Suivant la force d'absorption des terres employées, le mercure monte plus ou moins dans les tubes.

Si l'on introduit dans les tubes différentes sortes de terres, par exemple des terres sableuses, glaisuses et ferrugineuses, on voit facilement la différence d'activité de l'absorption : dans les terres sableuses, le mercure ne monte pas ; dans les terres glaisuses, le mercure monte un peu, et, dans les terres ferrugineuses et végétales, on observe une ascension très prononcée du mercure.

L. G.

---

**Dosage du mercure et de l'iode dans les savons antiseptiques.** — M. A. SEIDELL (*Journ. amer. chem. Society*, 1906, p. 73). — Une quantité pesée du savon est dissoute dans environ 100 cc. d'alcool à 95° ; cette solution est acidifiée avec 3 à 4 cc. d'HCl concentré et chauffé ; on ajoute de l'eau à diverses reprises et par petites portions, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution limpide ; on agite, et les substances non dissoutes sont séparées par le filtre. On fait passer pendant une heure dans le filtratum un courant d'H<sup>2</sup>S ; le précipité de sulfure de mercure, filtré sur un creuset de Gooch, est séché, puis pesé. On ne peut pas, pour cette filtration, employer la succion tant que le sulfure n'a pas été lavé plusieurs fois avec de l'alcool à 95°, car, tant que celui-ci contient des matières grasses, il passe facilement au travers du filtre. Le filtratum et les eaux de lavage sont concentrés au bain-marie à environ la moitié du volume initial ; on ajoute de l'eau pour remplacer l'alcool chassé par évaporation, et la solution est refroidie ; les acides gras sont séparés par le filtre ; Le filtratum est transvasé dans un entonnoir à décantation ; l'iode est mis en liberté par l'addition de quelques gouttes d'acide nitreux et est séparé au moyen du chloroforme, puis titré avec une solution d'hyposulfite de soude.

L'acide nitreux est préparé par le traitement d'un mélange à parties égales d'amidon et d'acide arsénieux (10 gr. par exemple) avec 150 cc. d'AzO<sup>3</sup>H (D = 1,3) et recueillant le gaz dégagé dans 100 cc. de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>.

H. C.

---

**Réaction colorée permettant de distinguer la quinine de la quinidine.** — M. TRALAPATANO (*Bulletin de pharmacie et de chimie de Roumanie* de septembre et octobre 1905). — On sait que l'acide trichloracétique sert à précipiter les albumines dans l'urine ; il précipite également quelques bases organiques, entre autres la quinine et la quinidine, mais certains caractères permettent de distinguer l'un de l'autre ces deux alcaloïdes.

Si l'on prend de la quinine, qu'on la transforme en chlorhydrate et qu'on la dissout dans l'eau ; qu'on prenne 5 cc. de la

solution ainsi obtenue et qu'on les additionne de 5 cc. de solution aqueuse d'acide trichloracétique au cinquième, il se forme à froid un précipité blanc; si l'on filtre le précipité, qu'on le sèche, qu'on l'introduise dans un tube à essais et qu'on le chauffe dans un bain de paraffine à une température de 95 à 115°, une partie du précipité se décompose en chloroforme, qui se volatilise, et le reste se colore en rouge clair.

Avec la quinidine, le même précipité se forme, mais il reste blanc lorsqu'il est chauffé.

L'auteur a entrepris des recherches pour étudier l'action de l'acide trichloracétique sur d'autres bases organiques.

---

**Incendie causé par réaction chimique.** — M. R. NAMIAS (*Ann. Soc. chim. Milan*, 1905, p. 293). — La réaction énergique produite par la glycérine à 28°-30° B sur le permanganate de potasse en cristaux donne en quelques secondes une vive flamme. Ce fait ne se produit qu'avec la glycérine concentrée. Le permanganate donne, par réduction, une masse incandescente de bioxyde de manganèse. L'incandescence persiste assez longtemps. Un accident de ce genre a été constaté dans un magasin de droguerie dans lequel un transvasement de glycérine avait amené ce liquide en contact avec un baril en bois renfermant du permanganate de potasse. A. D.

---

**Essai de la pepsine.** — MM. W. B. COWIE et W. DICKSON (*Pharmac. Journal*, 1906, p. 221). — La réaction du biuret, qui consiste à ajouter du sulfate de cuivre et de l'hydrate de potasse à une solution de peptone, se produit avec une intensité qui varie avec la proportion de peptone. Sur cette réaction, les auteurs ont basé une méthode pour la détermination de la quantité de peptone produite par un échantillon de pepsine, lorsque cette dernière est mise en contact avec de l'albumine.

Une quantité d'albumine d'œufs coagulée représentant 1 gr. d'albumine sèche est triturée avec 10 cc. d'eau, et le mélange est transvasé dans une fiole jaugée de 100 cc. avec 10 cc. d'eau; la fiole et son contenu sont placés au bain-marie pendant 50 minutes; au bout de ce temps, on ramène à la température de 40°, et l'on ajoute au mélange 0gr.25 de la pepsine à examiner et 25 cc. d'HCl N/10; Ce mélange est maintenu à la température de 40° pendant 4 heures, en agitant au moins une fois toutes les demi-heures; au bout de ce temps de chauffe, on porte le mélange à l'ébullition; on refroidit, et l'on amène le volume du liquide à 100 cc. avec l'eau distillée; 10 cc. du liquide précédent sont traités dans un tube à essais avec 13 grammes de sulfate de zinc et 0cc.2 de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  dilué au quart; on chauffe à l'ébullition, puis on refroidit rapidement, et l'on filtre; 5 cc. du filtratum sont placés

dans un tube de Nessler; on y ajoute 15 cc. d'eau et 1 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 0,5 p. 100; le volume total du mélange est porté à 80 cc. avec une solution à 30 p. 100 de soude caustique; d'autre part, 75 cc. d'eau sont disposés dans un second tube, et une solution de permanganate de potasse (contenant 0gr 040 par litre) est versée jusqu'à ce que la coloration dans ce dernier tube soit de même intensité que celle du premier.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec deux échantillons de pepsine, en employant la méthode précédente :

Temps de digestion	Echantillon 1 cc. de $\text{KMnO}^4$ exigés	Echantillon 2 cc. de $\text{KMnO}^4$ exigés
Une heure . . . . .	4.0	2.1
Deux heures . . . . .	5.0	2.7
Trois heures . . . . .	5.5	3.5
Quatre heures . . . . .	6.0	3.7

H. C.

## BIBLIOGRAPHIE

**Les Nouveautés chimiques pour 1906**, par C. POULENC, docteur ès sciences. 1 vol. in-8<sup>o</sup> de 314 pages, avec 203 figures (J.-B. Baillièrre et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 fr. — M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons en particulier un nouveau dispositif pour la détermination du poids spécifique des substances en poudre, les appareils de détermination de la porosité des matériaux de construction, un nouveau pyromètre thermo-électrique.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouve décrits de nouveaux brûleurs à gaz, d'ingénieux régulateurs de température, un nouveau dispositif de fermeture pour réfrigérants, etc.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouve des appareils très simples pour le dosage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, pour la détermination de la viscosité des huiles minérales, pour le dosage de la bière, etc.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont classés les appareils

intéressant la bactériologie, où l'auteur décrit en particulier de nouveaux types d'autoclaves.

---

**Précis de chimie physique**, par M. Pozzi-Escot, professeur de chimie à l'École nationale d'Agriculture et de Médecine vétérinaire de Lima (Pérou). Un vol. de 234 pages (Jules Rousset, éditeur, Paris). Prix : 6 francs. — Nous avons donné le compte rendu du *Traité de Physico-Chimie* publié il y a un an par M. Pozzi-Escot. Le volume actuel est une mise au point élémentaire des données nouvelles de la chimie théorique, qui forment, à l'heure présente, le point de départ de toutes les applications de la chimie, qu'elles soient du domaine de la chimie industrielle ou de la biologie et de la médecine.

Ce volume est divisé en dix-sept chapitres. Ch. I : Etude chimique de la matière. Ch. II : Système des poids atomiques ; notations et formules chimiques. Ch. III : Etude de l'état gazeux. Ch. IV : Classification des éléments. Ch. V : Propriétés générales de l'état liquide. Ch. VI : Lois générales des phénomènes de dissolution, de fusion et de solidification. Ch. VII : Propriétés générales des dissolutions. Ch. VIII : Détermination pratique des poids moléculaires. Ch. IX : Propriétés générales de l'état solide. Ch. X : Influence de la composition et de la constitution sur la propriété des corps : stéréo-chimie et tantonimie. Ch. XI : Relations de la chimie avec la lumière. Ch. XII : Phénomènes thermo-chimiques. Ch. XIII : Mécanique chimique. Ch. XIV : Vues modernes sur les propriétés de la matière. Ch. XV : Lois fondamentales de l'électro-chimie. Ch. XVI : Applications électro-chimiques. Ch. XVII : Les applications de la théorie des ions.

Par la seule énumération des titres des chapitres que nous venons de donner, on voit la diversité des sujets traités ; on peut dire que le volume offre autant d'intérêt à l'étudiant en chimie ou en médecine qu'à ceux ayant déjà une instruction solidement établie.

---

**Les couleurs, les matières colorantes, les mordants en teinture**, par H. PÉCHEUX, professeur à l'École nationale d'Arts et Métiers d'Aix. 4 vol. in-16 de 98 pages, avec 20 figures (J.-B. Bailière et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, à Paris). Prix : 4 fr. 50. — M. Pécheux a étudié, dans ce petit volume de l'*Encyclopédie technologique et commerciale*, la fabrication, les propriétés, les modes d'emploi des principales matières colorantes.

Il a divisé cette étude en deux chapitres : les matières colorantes naturelles et les matières colorantes artificielles.

Les *matières colorantes naturelles* sont celles que la nature offre toutes préparées et qu'une simple opération physique ou chimique amène à un état de pureté suffisant pour qu'on puisse les utiliser. Ce chapitre se divise en trois paragraphes ; 1<sup>o</sup> les matières colorantes d'origine minérale (oxydes, sels, etc.) ; 2<sup>o</sup> les matières colorantes d'origine végétale (bois de teinture, graines) ; 3<sup>o</sup> les matières colorantes d'origine animale (sépia et cochenille).

Les *matières colorantes artificielles* sont celles que l'industrie élabore, par des moyens souvent assez longs et pénibles, à l'aide de réactions toujours délicates. M. Pécheux les a subdivisés en : 1<sup>o</sup> matières colorantes minérales (oxydes, sels, sulfures colorés) ; 2<sup>o</sup> matières colo-

rantes dérivées des matières organiques (de l'aniline, des phénols, de la naphthaline, etc.).

Deux tableaux permettent, à l'aide de réactifs simples, de se renseigner rapidement sur la nature d'une matière colorante organique.

L'étude des matières colorantes est précédée de considérations générales sur la nature physique ou chimique des couleurs.

Pour terminer, M. Pécheux a indiqué la méthode générale employée en teinture (indication des mordants, des apprêts, etc.).

---

**L'oxygène et l'ozone, les acides minéraux, l'ammoniaque, les vitriols, les aluns**, par H. PÉCHEUX, professeur à l'École d'Arts et Métiers d'Aix. 1 vol. in-16 de 96 pages (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 49, rue Hautefeuille, Paris). Prix 4 fr. 50. — L'oxygène joue, dans les grandes combustions industrielles (fours métallurgiques, fours chimiques, foyers de chaudières à vapeur), un rôle exclusif ; c'est le gaz comburant par excellence, indispensable par conséquent à toute oxydation, combustion accompagnée d'un dégagement de calories considérable, qu'on utilise ainsi au chauffage des matières qui doivent réagir les unes sur les autres (fours chimiques, fours métallurgiques), ou de l'eau devant être transformée en vapeur agissant ensuite par sa force élastique. Il permet également la combustion des matières éclairantes, dans les diverses lampes utilisées à l'éclairage (gaz, pétrole, acétylène, etc.). L'ozone présente des caractères physiques et chimiques intéressants, qui le rangent immédiatement après l'oxygène.

M. Pécheux a décrit les principaux modes actuels de préparation (laboratoires et industrie) de l'oxygène et l'ozone, leurs applications essentielles et les réactions permettant de juger de leur degré de pureté.

Il traite les *principaux acides minéraux* recevant des applications industrielles intéressantes, et donne leurs propriétés, leur préparation et leurs applications.

Le *gaz ammoniac*, la *solution aqueuse d'ammoniaque*, les *sels ammoniacaux* occupent, dans l'industrie chimique actuelle, une place importante par leurs applications dans les laboratoires et l'industrie.

L'ouvrage se termine par l'étude des *vitriols* et des *aluns*, produits chimiques utilisés couramment, les uns dans les laboratoires, comme réactifs, et en hygiène comme antiseptiques (vitriols), les autres (aluns) comme astringents, et mordants en teinture.

Ce volume fait partie de l'*Encyclopédie technologique et commerciale*.

---

**Les matières premières usuelles d'origine végétale indigènes et exotiques. — Origine botanique. distribution géographique. usages** (2<sup>e</sup> édition), par Em. PERROT, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, et H. FROUIN, dessinateur-géographe (Vigot frères, éditeurs, place de l'École-de Médecine, Paris). Prix : 4 fr. — Lorsque MM. Perrot et Frouin ont établi la première édition de ce travail, ils n'avaient d'autre but que de mettre entre les mains des élèves des cartes leur donnant une idée générale de la production économique

en ce qui touche les sciences pharmacologiques des principales régions du globe.

Dans cette deuxième édition, ils ont agrandi leur programme. On y trouve mentionnées la plupart des matières premières industrielles : matières grasses, matières tannantes, textiles, plantes à essence, etc. Leur recherche est considérablement facilitée par l'adjonction d'un texte rédigé sous forme de fiches rangées suivant l'ordre alphabétique. Chaque fiche contient, avec le nom de la substance, le nom spécifique de l'espèce botanique qui la produit, son emploi, sa distribution géographique et, pour les plus importantes d'entre elles, quelques indications sur le trafic dont elles sont l'objet. Chaque carte est numérotée, et chaque carré, limité par les méridiens et les lignes de latitude, peut être facilement trouvé à l'aide de lettres placées en direction verticale et de chiffres inscrits en direction horizontale suivant un mode communément adopté. Plus de 300 substances usuelles, indigènes et exotiques, sont ainsi définies dans le texte et réparties sur les cartes où leur recherche est des plus aisées.

Ce *Dictionnaire des matières premières*, avec les cartes qui l'accompagnent, rendra service, non-seulement aux étudiants des Écoles de pharmacie, de médecine, de commerce et des colonies, mais encore au public désireux de se renseigner sur l'origine des denrées dont le nom est constamment prononcé au cours des conversations journalières.

---

**Bulletin scientifique et industrielle de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse**, avril 1906. — Dans la première partie de ce *Bulletin*, consacré aux travaux scientifiques, on trouve des recherches sur la formation, la distribution et la circulation des principes odorants chez les plantes.

La deuxième partie, consacrée à la revue industrielle, renferme des notes sur les huiles essentielles des colonies et sur les produits exotiques.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

---

**Dosage des matières organiques par le permanganate de potasse**, par A. GARCIA (Institut d'hygiène de Lima). — Nous analyserons ce travail dans le prochain numéro de ce Recueil.

---

**L'acide salicyllique et la question des vins portugais au Brésil**. — En 1903, M. H. Pellet a publié un ouvrage spécial intitulé : *L'acide salicyllique ; propriétés, recherche et dosage ; de la présence normale de l'acide salicyllique dans le règne végétal ; la question des vins portugais*.

Cette brochure comportait 180 pages.

Le travail de M. Pellet avait pour but de démontrer que le procédé de dosage de l'acide salicyllique de H. Pellet et G. de Grobert était absolument irréprochable et que, bien appliqué, il permettait de doser des quantités infinitésimales d'acide salicyllique dans les vins et dans les produits alimentaires.

Il en résultait que, si l'on observait la réaction violacée à peu près

caractéristique de l'acide salicylique, en essayant des vins naturels, il était possible d'admettre que cette substance pouvait exister normalement dans certains produits végétaux. Cette idée germa à la fois au Portugal et en France, et ce sont MM. Mastbaum et Pellet qui, croyons-nous, ont pensé à la présence normale de l'acide salicylique dans les vins absolument naturels.

Peu de temps après, divers expérimentateurs, notamment MM. Windisch, A. Desmoulière, confirmèrent les expériences de MM. Mastbaum et Pellet, et successivement, en peu de mois, on publia un grand nombre de travaux démontrant qu'il y avait réellement de l'acide salicylique, non-seulement dans les vins naturels, mais encore dans des fruits divers.

Ceci étant bien admis, la question de la présence de l'acide salicylique dans les produits alimentaires, pour les pays dans lesquels la loi défend toute addition d'acide salicylique dans un but quelconque, n'est plus une simple question de recherche, mais une question de dosage.

Par conséquent, les experts ne peuvent plus se contenter de rechercher l'acide salicylique, mais doivent le doser.

On conçoit l'importance de cette détermination, puisque, sans dosage, on peut maintenant trouver de l'acide salicylique dans une foule de substances alimentaires, sans qu'elles aient reçu la moindre addition de ce corps.

C'est jusqu'ici le procédé de H. Pellet et de J. de Grobert qui a été préconisé pour le dosage.

Mais à quelle dose doit-on considérer qu'un vin, par exemple, est ou non additionné d'acide salicylique ? Les auteurs n'étaient pas d'accord ; les uns proposaient 5 milligr. par litre, les autres 10 milligr.

On s'est mis d'accord sur le chiffre de 10 milligr. par litre (ou kilo de substance, fraises, etc.). M. A. J. Ferreira da Silva, professeur de chimie et directeur du laboratoire municipal de Porto, a demandé à la section de bromatologie du 6<sup>e</sup> Congrès international de chimie appliquée tenu à Rome du 25 avril au 3 mai 1906 d'adopter la proposition qu'il a formulée ainsi :

Sur l'appréciation du salicylage des vins,

Considérant que Medicus, d'abord, en 1890, sur des vins allemands, et après lui, M. Ferreira da Silva, en 1900, sur des vins portugais du nord du Portugal, ont décelé une substance spéciale, colorant en violet par le perchlorure de fer, laquelle a été ensuite considérée comme acide salicylique naturel par MM. Mastbaum, Pellet, Desmoulière, Windisch, Spica, Paris, etc. ;

Attendu que cette substance ne se trouve dans les vins et autres produits naturels qu'à des doses minimes, ne dépassant pas 5 milligr. par litre ou par kilogramme, doses incapables d'exercer une action antiseptique appréciable, et toujours de beaucoup inférieures au chiffre minimum du salicylage, c'est-à-dire, de l'addition de l'acide à un vin ou autre produit alimentaire (soit 30 à 80 milligr. par litre) ;

Nous avons l'honneur de proposer le vœu suivant :

« Il n'y a pas lieu d'affirmer le salicylage ni de condamner des « vins et autres produits alimentaires, lorsque le dosage n'indiquera « pas une quantité d'acide salicylique supérieure à 10 milligr. par « litre ou kilogramme. »



MM. Mastbaum et Pellet ont appuyé cette proposition, qui a été présentée à la séance du 30 avril (section 8) et adoptée.

On voit de suite l'importance d'une semblable résolution, et, d'autre part, on s'explique parfaitement le différend qui s'était élevé en 1900 entre le gouvernement portugais et le gouvernement brésilien, au sujet de vins envoyés au Brésil et déclarés salicylés par les chimistes brésiliens, parce qu'ils renfermaient de l'acide salicylique (moins de 4 milligr. par litre). Ces vins n'ont pas été admis, ont été déclarés additionnés d'acide salicylique, parce qu'on ne pensait pas à la présence normale de l'acide salicylique dans les vins naturels.

Aujourd'hui, la conclusion des chimistes brésiliens serait tout à fait différente.

En outre, il a été également reconnu que l'acide salicylique n'est véritablement efficace pour la conservation des vins, par exemple, qu'à une dose de 3 à 8 gr. par hectolitre, ce qui correspond à une proportion de 30 à 80 milligr. par litre de vin. On est loin de la dose limite adoptée pour les vins naturels de 10 milligr. par litre.

De plus, pour la santé, on est bien d'accord que cette dose de 10 milligr. par litre ne peut être nuisible.

Si l'ouvrage de M. H. Pellet constituait déjà pour l'époque (1903) un travail assez complet sur l'état de la question du salicylage des vins, etc., que dirons-nous du remarquable travail qui a été fait par M. A. J. Ferreira da Silva, qui a obtenu l'autorisation du gouvernement portugais et pour son compte de traduire la brochure de M. Pellet, et qui en a profité pour mettre la question tout à fait à l'ordre du jour ?

En effet, notre très savant collègue vient de faire paraître un magnifique ouvrage de 520 pages, qui est un véritable monument consacré à la solution de la question.

Au texte initial de M. Pellet, M. A. J. Ferreira da Silva a ajouté une série de documents publiés au Portugal, au Brésil, en Allemagne, en France, en Italie, en Angleterre, aux Etats-Unis, etc.

Aussi, est-ce un ouvrage précieux pour tous ceux que la question du salicylage intéresse, notamment pour les experts.

Nous ne pouvons que féliciter M. A. J. Ferreira da Silva de son importante publication.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Circulaire du Gouvernement allemand concernant la fabrication des conserves de légumes.** — Le Gouvernement allemand s'est ému des cas graves d'empoisonnement qui ont été causés, en 1904, par des conserves de légumes, et notamment à l'École de cuisine de Darmstadt, à la suite de l'usage d'une salade de haricots préparée avec des légumes de conserve. Les recherches ont paru démontrer que ces conserves pouvaient être considérées comme assez bien préparées, mais que les légumes devaient provenir de champs d'épandages d'eaux d'égout contaminées, et que les germes

apportés par ces eaux étaient restés déposés sur les légumes et n'avaient pas été entièrement détruits par la stérilisation.

Interdiction est donc faite d'employer les eaux d'égouts à l'arrosage des légumes dont on consomme les racines, et les plus grands soins dans le lavage des légumes de conserve et dans la stérilisation sont recommandés aux fabricants. Toute boîte de conserve qui, à l'ouverture, présente un goût suspect ou une odeur anormale doit être rejetée.

Rappelons que le Comité consultatif d'hygiène publique de France a été appelé, en 1903, à donner son avis sur la même question et que le Préfet de police a rendu une ordonnance interdisant la culture, dans les champs d'épandage des environs de Paris, de certains légumes mangés crus.

R. R.

---

**Les voyages à Vichy.** — Le succès des merveilleuses installations de Vichy, qu'un grand nombre de nos confrères ont eu d'ailleurs l'occasion de visiter, a produit une telle affluence de baigneurs dans la célèbre station qu'un nouveau service de trains rapides a dû être organisé.

La Compagnie P.-L.-M. a mis en service un train avec wagon-restaurant partant de Paris à 11 h. 10 du matin et arrivant à Vichy vers 5 heures, et la Compagnie internationale des wagons-lits, un train de luxe avec wagon-restaurant, partant trois fois par semaine de Paris à 4 heures et arrivant à Vichy à 9 heures du soir.

En moins de 5 heures, on est donc transporté à Vichy, ce qui rend bien facile la cure de Grande-Grille, de l'Hôpital et des Célestins.

---

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michel, 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>.

**CHIMISTE** bon analyste est demandé pour laboratoire industriel. Emploi stable. Indiquer âge, références, prétentions. — Réponse AZ, 106, poste restante Gare-Lille.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### **Nouveau procédé d'analyse microscopique des farines et recherche du riz dans les farines de blé,**

Par M. GASTINE.

La falsification des farines et des semoules de blé par les produits correspondants du riz est assez fréquente. J'ai été amené, en vue de la découvrir, à trouver une méthode très sensible et très sûre, qui met en évidence, dans les farines de blé ou dans les semoules, préalablement transformées en farine, les plus faibles traces de riz, 1 à 2 p. 100 par exemple, chiffres très inférieurs au taux des fraudes usuelles.

La méthode consiste à imprégner la farine suspecte d'une solution colorante, à la dessécher ensuite lentement, à l'exposer durant quelques minutes à la température de 110-130°, enfin à l'examiner au microscope dans une goutte d'essence transparente ou dans le baume du Canada. X

A la suite de ce traitement, le hile des grains d'amidon se montre avec une grande netteté sous forme d'une ponctuation de couleur rouge, au moins pour certaines variétés. Les gains polyédriques d'amidon de riz apparaissent avec un hile rougeâtre très distinct et relativement gros pour leur taille ; l'amidon de blé ne présente que rarement, au contraire, un hile apparent. Dans les farines de riz, les grains isolés d'amidon sont exceptionnels, mais l'apparition du hile n'est pas moins significative. On observe, d'une part, des cellules amylicées ovoïdes, ou grains composés, où le dessin régulier et symétrique des ponctuations rosées marque d'une manière caractéristique l'existence du riz. D'autre part, on rencontre des fragments plus ou moins gros, souvent aplatis, comprenant un nombre variable de ces cellules amylicées, où la même symétrie des ponctuations, vues à la surface et en profondeur par transparence, signale avec autant de précision ces éléments plus complexes de la farine du riz. Ces caractères, déjà visibles avec un grossissement de 150 à 200 diamètres, sont surtout nets avec un grossissement de 600 à 650. Les grains montrent alors un aspect mûriforme tout à fait typique, ainsi que les plaques ou fragments de la farine de riz. †

L'amidon du riz ou du blé ne se colore pas, mais bien la substance azotée qui enveloppe les grains. Il en résulte une coloration sensible pour les fragments de farine de riz, qui compren-

AOUT 1906

ment plusieurs épaisseurs de cellules amylacées. Les grains moyens et gros d'amidon de blé sont à peine cernés par la couleur, mais les groupes de petits grains, où la substance azotée interstitielle est plus abondante, se colorent notablement, ainsi que l'aleurone. Les fragments de cellules d'assise protéique du blé ou du riz ont aussi leurs grains fortement colorés, mais il est facile de distinguer ces ponctuations, relativement grosses et irrégulièrement groupées, de celles qui appartiennent aux grains composés d'amidon de riz, dont la disposition très symétrique est caractéristique.

Comme matières colorantes, on peut employer le bleu d'aniline, le bleu lumière, certains bleus pour coton, le bleu C4B, le bleu Meldola, la benzo-azurine, le vert d'aniline, les verts de méthyle, les bruns et jaunes d'aniline, la chrysaniine, la chrysoïdine, la safranine, la phénosafranine, la vésuvine, l'auramine, le dinitronaphtol, le rouge de Magdala et les violets, ceux-ci en solution très étendue. La concentration la plus convenable est de 0gr.05 pour 100 cc. d'alcool à 33 p. 100. Les couleurs brunes ou orangées permettent des reproductions photographiques, mais les couleurs bleues et vertes font mieux ressortir, par contraste, les ponctuations rosées.

La technique opératoire consiste à déposer sur une lame porte-objet 2 gouttes de la solution colorante, dans lesquelles on délaye une très petite quantité de farine, en étalant la liqueur jusqu'au diamètre de la lamelle qui plus tard recouvrira la préparation ; on évapore à 28°-30°, sur l'un des étages inférieurs de la tablette chauffante de Malassez ; lorsque l'eau a disparu, on achève la dessiccation vers 50° ; au bout de quelques minutes, on porte à 110°-130°, en se rapprochant du bec qui chauffe la tablette supérieure ; on verse sur la lame une goutte d'essence de cèdre ou de baume du Canada ; on recouvre d'une lamelle en chauffant pendant un instant pour étaler le baume, s'il s'agit d'une préparation durable ; enfin, on laisse refroidir, et l'on examine au microscope.

Les préparations doivent être transparentes, avec fond incolore, et contenir assez peu de farine pour offrir des vides nombreux. ✕

Toute cette technique : séchage lent, assurant l'imprégnation de la farine sans formation d'empois, application d'une température élevée alors seulement que la dessiccation est complète, etc., a plus d'importance que le choix du colorant, car, même sans matière colorante, on obtient des préparations où les ponctuations rosées ou hiles des grains d'amidon sont très nettes

et caractéristiques. L'avantage d'un colorant est de rendre l'observation plus facile, en définissant mieux les grains d'amidon.

Si l'on ajoute à une préparation sans colorant de l'acide osmique, du nitrate d'argent (avec exposition ultérieure au soleil) ou du chlorure d'or, on obtient, surtout dans le dernier cas, de très bonnes préparations. Il faut seulement éviter un excès de réactif, qui provoquerait une cristallisation gênante.

Ces différentes méthodes donnent aussi des résultats très nets avec les farines de maïs et de sarrasin, dont les grains d'amidon se comportent comme ceux du riz. Le hile peu apparent des fécules de pomme de terre, d'arrow-root et de patate est mis en évidence de la même manière. De plus, à l'inverse de la plupart des amidons (blé, avoine, orge, riz, légumineuses), ces fécules se teignent au contact des colorants.

Je me propose d'étendre le même mode d'examen à d'autres farines et produits amylicés.

---

### Sur la réaction de Schlagdenhaufen,

Par M. J. BELLIER,

Dans le précédent numéro de ce Recueil, je lis un article de M. Grimbert sur la réaction colorée de la magnésie avec les hypoiodites alcalins.

En 1901, j'ai fait moi-même quelques recherches sur cette réaction, qui m'avait été indiquée par M. Guyot, chimiste chez M. d'Hector de Rochefontaine, à Lyon, et dont il supposait être l'auteur, ignorant la publication de M. Schlagdenhaufen.

La préparation du réactif, en ajoutant une solution d'iode à une solution de soude à 2 p. pour 100, est assez délicate et ne conduit pas toujours à un résultat parfait, l'hypoiodite de sodium se détruisant parfois à mesure qu'il se forme. Le réactif ne conserve, en tout cas, ses propriétés que pendant quelques minutes. La modification de M. Grimbert convient bien pour les solutions contenant des quantités appréciables de sels de magnésium ; mais, lorsqu'il s'agit de traces, sa sensibilité est inférieure au réactif de Schlagdenhaufen bien réussi.

Après d'assez nombreux tâtonnements, je me suis arrêté autrefois au *modus operandi* suivant, qui, dans tous les cas, réussit très bien et présente une sensibilité de 1 p. 20.000, c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle qu'on peut obtenir avec la modification de M. Grimbert et qui permet, en même temps, de préparer autant de précipité qu'on le désire.

A la solution contenant le sel de magnésium, on ajoute une

solution d'iode dans l'iodure de potassium, puis de la soude étendue goutte à goutte. Si la quantité de magnésium dépasse 0gr.2 par litre, il se forme rapidement un précipité brun-rougeâtre, qui paraît relativement abondant.

Avec des teneurs en magnésie plus faibles, il faut opérer avec quelques précautions comme il suit :

Dans un tube à essai, on verse 10 cc. environ de la solution magnésienne, 1 cc. de solution d'iodure de potassium à 1 p. 100 saturée d'iode, puis, en agitant, 15 gouttes de solution de soude décinormale. A 0gr.1 de magnésie par litre, le liquide devient rouge-brun, et il se sépare rapidement des flocons de même couleur qui se déposent. A 0gr.05 de magnésie par litre, il se forme seulement une coloration brun jaune-rougeâtre peu foncée ; mais elle est encore très nette, surtout si l'on compare le tube avec un autre servant de témoin, préparé dans les mêmes conditions, en remplaçant la solution magnésienne par l'eau distillée. Ici la couleur est jaune pâle et tranche bien avec celle du premier tube lorsqu'on les examine par réflexion sur du papier blanc.

Les sels ammoniacaux empêchent complètement la réaction ; il en est de même des acides et des alcalis. La chaux en grande quantité diminue un peu sa sensibilité, mais ne l'empêche pas de se produire.

J'ai essayé d'appliquer cette réaction au dosage de la magnésie en opérant comme il suit :

A 5 cc. de solution contenant 2 p. 100 de sulfate de magnésium cristallisé, j'ai ajouté une solution d'iodure de potassium contenant 2 p. 100 d'iode pur, puis de la soude étendue, jusqu'à ce que le liquide surmontant le précipité ne conserve plus qu'une teinte jaune peu foncée ; le précipité a été recueilli sur filtre taré, lavé, séché à 100°, puis pesé. Voici les résultats obtenus :

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Poids du précipité . . .	0,019	0,021	0,019
Poids de la magnésie . .	0,0115	0,0115	0,0114

Dans le n° I, j'ai ajouté 10 cc. de solution d'iode, et, dans les n°s II et III, 20 cc.

Les n°s I et II ont été lavés avec de l'eau distillée, le n° III avec de l'eau iodée.

Un dosage comparatif de la magnésie, effectué à l'état de pyrophosphate, a donné 0gr.0164 de MgO, à peu près le chiffre théorique.

Cette réaction n'est donc pas applicable au dosage de la magnésie, le précipité étant relativement assez soluble dans l'eau.

On peut encore obtenir ce précipité en grande quantité en faisant réagir à froid, pendant 24 à 48 heures, de l'iode finement pulvérisé sur de la magnésie en présence d'une petite quantité d'eau (la réaction n'a pas lieu avec la magnésie anhydre).

J'ai essayé également de déterminer la composition de ce précipité rouge-brun, et je suis arrivé, comme M. Grimbert, à des résultats très discordants, ne correspondant à aucune formule et contenant toujours une quantité d'iode infiniment plus faible que celle nécessaire pour former un hypoiodite.

La proportion d'iode, pour le précipité séché à 100°, température à laquelle il ne perd pas d'iode, a varié de 19,5 à 33,06, et celle de la magnésie de 46 à 60 p. 100, le reste étant probablement de l'eau, car, en chauffant ce précipité au-dessus de 100° dans un tube de verre, il s'en dégage encore beaucoup.

Le produit obtenu par précipitation se présente au microscope sous forme de petites sphères de couleur brun-rougeâtre; il est très stable. Il me reste encore une certaine quantité de celui préparé en 1901, et il a à peine changé d'aspect.

Ne serait-ce pas une simple teinture de la magnésie par l'iode? La limite de sensibilité de la réaction étant à peu de chose près celle de la solubilité de la magnésie, la teinture aurait pour effet de rendre plus visible la magnésie précipitée par l'alcali.

En faisant réagir à l'ébullition un excès d'iode sur la magnésie en présence de l'eau, on n'obtient plus le même produit, mais un liquide jaune foncé, probablement composé d'iodure et d'iodate de magnésium, avec excès d'iode dissous.

---

### **Moyen de surmonter les difficultés que peut présenter le dosage du sucre dans les urines pauvres en glucose,**

PAR M. J. BLAISE.

La plupart des urines pauvres en glucose donnent, à l'ébullition avec la liqueur cupro potassique, un précipité jaune-verdâtre d'oxyde cuivreux hydraté, qui reste en suspension dans la liqueur et rend impossible l'appréciation exacte du terme de la réaction.

Les nombreux procédés recommandés pour remédier à cet inconvénient ne présentent ni la simplicité, ni la précision à laquelle permet d'arriver le petit tour de main que j'emploie depuis quelque temps.

Entre les urines riches en glucose et à réduction très nette d'oxyde anhydre et les urines pauvres à précipitation d'oxyde hydraté, on en trouve assez fréquemment qui donnent le préci-

pité verdâtre, à l'analyse qualitative dans le tube à essai, tandis que, au dosage méthodique par addition, au début, de l'urine sucrée goutte à goutte, elles donnent dès le commencement de la réduction un précipité d'oxyde anhydre qui se continue jusqu'à la fin, si l'on a soin d'opérer avec ménagement. Il semble que la précipitation d'oxyde anhydre du début a amorcé l'opération et a entraîné les précipitations ultérieures vers la forme anhydre. D'où l'idée de déterminer dans la liqueur de Fehling une précipitation initiale d'oxyde anhydre par l'addition de quelques cc. d'une solution de glucose titrée; pour peu qu'il y ait de glucose à doser dans l'urine, la précipitation se poursuit normalement jusqu'à la fin. J'ai constaté, d'ailleurs, qu'avec les urines riches, l'addition préalable de glucose ne modifie nullement le titre trouvé par le dosage direct. J'ai souvent observé que, même avec ces urines, il était plus facile de saisir le terme de l'opération.

Avec les urines extrêmement pauvres, qui donnent à la liqueur de Fehling une coloration rougeâtre sans précipité sensible, ce procédé m'a tiré d'embarras et m'a permis de conclure à la présence ou à l'absence du sucre.

J'opère d'après les indications de M. le professeur Denigès : au mélange de 10 cc. de liqueur cuivrique et de 10 cc. de liqueur alcaline, correspondant à 5 centigr. de glucose, j'ajoute 2 cc. d'une solution contenant un centigr. de glucose (c'est la solution qui sert à la vérification du titre de la liqueur cuivrique). La précipitation d'oxyde anhydre se fait immédiatement à l'ébullition; je continue l'opération avec l'urine à titrer jusqu'à décoloration. Le terme est aussi précis qu'avec une urine très sucrée, et la quantité d'urine employée contient 4 centigrammes de glucose.

Ayant eu récemment à doser une urine extrêmement pauvre (2 gr. 30 par litre), j'ai effectué ce dosage avec la plus grande facilité, et deux analyses consécutives m'ont donné le même résultat.

Voulant apprécier les limites de la précision possible, j'ai étendu cette urine : 1<sup>o</sup> de son volume d'eau; 2<sup>o</sup> de trois fois son volume d'eau.

Afin d'éviter un trop grand volume de liquide, je n'employais que 5 cc. de liqueur cuivrique.

Le premier essai m'a donné le titre de 1 gr. 20, soit un léger excès. Le deuxième a donné le titre de 0 gr. 50, soit un léger déficit. L'augmentation forcée du volume du liquide en fonction dans ces deux derniers essais a certainement influencé aussi bien le résultat que l'appréciation du terme.

Il ne m'en paraît pas moins acquis que cette légère modifica-



tion dans l'emploi de la liqueur cupro-potassique permet d'arriver à un degré de précision plus grand que celui qu'on peut obtenir par les procédés optiques.

**Sixième Congrès International de chimie appliquée  
tenu à Rome du 25 avril au 3 mai 1906.**

*Travaux de la Ve Section (sucrierie) (suite) (1).*

EPURATION DES EAUX RÉSIDUAIRES DE SUCRERIE,  
PAR MM. ANFOSSI ET ROSSI.

Ce travail est un résumé des divers procédés employés par l'épurateur des eaux résiduares des sucreries et surtout des procédés par oxydation, fermentation et emploi des lits bactériens pour obtenir une eau, sinon potable, du moins acceptable dans les cours d'eau d'un certain débit.

Il est certain que le procédé par les lits bactériens n'est pas encore au point.

QUANTITÉS DE MATIÈRES MINÉRALES ET AZOTÉES ABSORBÉES PAR LA  
BETTERAVE (VÉGÉTAL COMPLET) PENDANT LA VÉGÉTATION, PAR  
MM. H. PELLET ET L. VUAFIART.

Les essais de ces auteurs ont confirmé les indications de MM. Champion et Pellet sur la dose nécessaire d'acide phosphorique pour former 100 kilogr. de sucre dans la betterave en considérant le végétal entier.

On voit, en effet, que ce poids a été de 1 k. 11, bien en rapport avec les chiffres déjà déterminés.

Ils font remarquer aussi que les autres éléments : chaux, magnésie, acide sulfurique, varient peu et se rapprochent considérablement des tableaux de 1874. Pour la potasse, la différence est sensible, mais, dans les essais de 1874, MM. Champion et Pellet avaient indiqué plus de potasse et moins de soude. Pour l'azote, il y a un petit écart, qui s'explique parce que l'azote est, de tous les éléments, celui qui a le plus de tendance à varier dans la plante, par suite de différentes circonstances.

Ils font remarquer également, par cette première expérience, qu'ils renouvelleront l'an prochain, que, pour bien connaître les besoins de la betterave, il faut l'analyser au moment même de sa maturité, si l'on veut apprécier le plus exactement possible la dose des différents principes fertilisants 0/0 de sucre produit.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 250.

Ces résultats peuvent expliquer les différences qu'on a observées entre les chiffres de quelques expérimentateurs.

Il est évident que, suivant les années, cette maturité a lieu à une époque plus ou moins avancée.

En général, en France, en 1905, la betterave a mûri lentement, et le poids à l'hectare a peu à peu progressé.

**DOSAGE DES SUCRES RÉDUCTEURS PAR LES LIQUEURS CUIVRIQUES,  
PAR M. PERCY WALKER.**

Ce travail est très intéressant. M. Pellet, cependant, fait remarquer que, dans ce travail, il n'est nullement tenu compte de ses travaux sur la même question. M. Pellet rappelle qu'au point de vue pratique, il paraît préférable d'employer le bain-marie pour opérer la réduction de la liqueur cuivrique, plutôt que l'ébullition durant trois ou quatre minutes ; d'autant plus que, par cette ébullition, même avec du sucre pur, on a un précipité sensible d'oxydure de cuivre, ce qu'on n'a pas par l'usage du bain-marie. M. Pellet prie M. Walker de lire les différents travaux qu'il a publiés à cet égard. En outre, il appelle l'attention de la section sur la qualité de la liqueur cuivrique selon Violette, qui lui paraît préférable à celle dite de Fehling. On devrait, en effet, s'entendre à cet égard, car, ainsi que l'a montré M. le Dr Wiley, il y a maintenant plus de 50 formules de liqueurs cuivriques.

A ce propos, comme membre de la Commission internationale d'unification des méthodes d'analyse des produits de sucreries, nous nous proposons de faire admettre notre manière de procéder, afin d'avoir des résultats semblables, tant sous le rapport du moyen à employer pour la réduction de la liqueur cuivrique que pour la clarification des liqueurs à analyser.

Cette Commission se réunira à Berne les 3 et 4 août 1906, sous la présidence du professeur Herzfeld, de Berlin, et voici le programme des réunions.

Première séance : vendredi, 3 août 1906, 10 heures du matin.

1<sup>o</sup> Rapport sur les travaux de la Commission depuis la séance du 4 juillet 1903, à Berlin, par M. Herzfeld ;

2<sup>o</sup> Préparation de la liqueur de Fehling et dosage des corps réducteurs dans les sucres. — Rapporteurs : MM. Watt, de Liverpool ; Wiechmann, de New-York ; Strohmmer, de Vienne ;

3<sup>o</sup> Unification des prescriptions pour le prélèvement des échantillons. Rapporteurs : MM. Watt, Wiechmann, Strohmmer ;

4<sup>o</sup> Unification de la forme et de l'impression des bulletins

d'analyse pour le commerce international des sucres. — Rapporteur : M. Saillard, de Paris.

Deuxième séance : samedi, 4 août, 10 heures du matin.

5° Comment on évite les pertes dues au précipité plombique dans les analyses du sucre par la méthode optique. — Rapporteur : M. Wiechmann ;

6° Propositions pour la préparation de types de coloration inaltérables, en remplacement des types hollandais encore en usage pour les sucres roux. — Rapporteur : M. Herzfeld ;

7° Conclusions au sujet de la méthode à recommander pour la détermination du sucre dans la betterave. — Rapporteurs : MM. Pellet, de Paris ; Sachs, de Bruxelles ;

8° Discussion au sujet de l'établissement d'une méthode internationale d'essai des graines de betteraves.

Le sixième Congrès international de chimie appliquée, qui s'est tenu à Rome du 25 avril au 3 mai 1906, a été suivi par un grand nombre de membres de diverses nationalités.

Ce Congrès a été un grand succès, et son organisation a été aussi parfaite que possible, grâce aux soins et aux travaux de M. le sénateur E. Paternò et de M. le professeur V. Villavecchia, secrétaire général, ainsi qu'à la collaboration de tous les secrétaires de toutes les sections et du trésorier G. Giorgis.

Ce qu'on a surtout remarqué, c'est la promptitude avec laquelle les comptes rendus des séances de chaque jour et de toutes les sections étaient imprimés et distribués dès le lendemain matin à la première heure, ce qui nous fait espérer que les comptes rendus complets et détaillés du Congrès ne tarderont pas à paraître, si toutefois les auteurs eux-mêmes ne mettent pas de retard dans l'envoi de leurs mémoires.

Le prochain Congrès international (VII) se tiendra à Londres en 1909.

Pour terminer, nous indiquerons quelques-uns des vœux qui ont été formulés et adoptés par la cinquième section.

2° *Résolution.* — 1° La seule méthode pratique pour le dosage direct du sucre dans la betterave est la méthode aqueuse à froid ou à chaud de Pellet et d'après les principes qu'il a établis, quelles que soient les modifications de détail qui aient été apportées à ce procédé ; 2° la méthode par digestion alcoolique doit être complètement supprimée ; 3° la méthode par extraction alcoolique ne sera appliquée que dans des cas tout à fait particuliers, avec contrôle, autant que possible, par la méthode aqueuse à froid ou à chaud, et tout ou moins en observant toutes les pré-

cautions qui ont été formulées pour obtenir avec ce procédé délicat des résultats exacts ; 4<sup>o</sup> pour toutes les analyses de betteraves, faites pour suivre la marche du sucre pendant la végétation, la méthode aqueuse sera seule usitée dans tous les pays ; 5<sup>o</sup> la méthode aqueuse à chaud (ou à froid) sera la seule méthode usitée pour la détermination du sucre dans les racines, cossettes fraîches, cossettes épuisées, et ce en utilisant les appareils divers connus pour la division de ces dernières, parmi lesquels il est à recommander la Presse Sans Pareille.

3<sup>e</sup> *Résolution*. — Dans tous les travaux de chimie sucrière, on ne devra exprimer que l'alcalinité déterminée par le papier neutre de tournesol sensible, préparé d'après les indications de M. Pellet. Naturellement, les fabricants de sucre sont libres d'adopter la phénolphthaléine pour les usages courants, s'ils le désirent, mais la pratique démontre que l'usage seul de ce réactif les induit en erreur et que les indications doivent être complétées par le titrage au tournesol neutre sensible (papier).

4<sup>e</sup> *Résolution*. — Le Congrès émet le vœu que les échelles saccharimétriques actuellement existantes soient remplacées par une échelle unique à poids normal de 20 grammes ;

Qu'à partir du septième Congrès international de chimie appliquée, la nouvelle échelle soit seule adoptée dans les analyses commerciales et fiscales des sucres ;

Que, dans la présente année, la Commission internationale des analyses, de concert avec la Commission internationale d'unification des méthodes d'analyse des produits de sucrerie, étudie les conditions de graduation, de vérification et d'emploi de la nouvelle échelle et en dresse un rapport qui sera inséré dans les comptes rendus du Congrès de Rome ; que cette Commission soit chargée, en outre, d'établir et de faire insérer dans les comptes rendus du Congrès des tables saccharimétriques et des tables de concordance entre la densité et les différents degrés saccharimétriques et aréométriques en usage dans l'industrie sucrière.

5<sup>e</sup> *Résolution*. — Le sixième Congrès international de chimie appliquée émet le vœu que les administrations financières et douanières des différents Etats s'accordent entre elles pour unifier les méthodes dans l'analyse des produits qui forment l'objet d'échanges commerciaux, et particulièrement des produits sucrés.

### **Dosage de l'acidité volatile des vins,**

Par M. EMM. Pozzi-Escot.

Je trouve dans le dernier numéro de ce Recueil la description d'un appareil de M. Saunier. Cet appareil, destiné à effectuer le

dosage des acides volatils dans les vins, est identique à un appareil que j'ai décrit antérieurement (1).

J'ai imaginé cet appareil pour effectuer l'entraînement par la vapeur de petites quantités d'essences, et j'ai également mentionné son application possible au dosage des acides volatils des vins.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

### **Recherche et dosage de petites quantités de fer.**

— M. MOUNEYRAT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 7 mai 1906). — Le procédé que propose M. Mouneyrat pour la recherche et le dosage de petites quantités de fer est un procédé colorimétrique; il repose sur la coloration verte que prend une solution alcaline étendue d'un sel de fer au maximum ou au minimum lorsqu'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Cette réaction est très sensible et plus sensible que celle obtenue avec le sulfo-cyanure de potassium.

Si à une solution à 8/100,000 d'un sel minéral de fer on ajoute un excès d'ammoniaque pure, il ne se forme pas de précipité, mais le passage pendant dix minutes dans cette solution d'un courant d'hydrogène sulfuré détermine la formation d'une belle coloration verte, très sensible si l'on examine la solution sous une épaisseur de plusieurs centimètres. Cette solution jaunit à l'air libre, parce que du soufre est mis en liberté, mais elle conserve pendant longtemps sa couleur verte, si elle est conservée dans un flacon plein et bien bouché.

M. Mouneyrat emploie l'ammoniaque pure, obtenue en chauffant la solution ammoniacale du commerce, desséchant sur la chaux vive, afin de retenir l'eau entraînée mécaniquement, et recevant le gaz dans l'eau distillée. Il a obtenu ainsi une solution exempte de fer et contenant 62 gr. d'ammoniaque par litre. Dans ses essais, il a opéré avec des doses croissantes d'ammoniaque (0cc.5, 1 cc., 1cc.5, 2 cc., 3 cc., 4 cc.); il a constaté que c'est avec 3 cc. qu'il obtenait la coloration la plus intense.

On peut remplacer l'ammoniaque par la soude et la potasse, mais il est difficile d'avoir ces deux bases exemptes de fer. Les bases organiques (pyridine, quinquoline, etc.) ne peuvent pas remplacer l'ammoniaque.

Si l'on place la solution verte sur un dialyseur, on constate que le fer ne traverse pas la membrane; il ne passe que du sul-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 209; voir aussi article de HERBERT, *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 245.

fure alcalin, ce qui prouve que le fer se trouve dans la liqueur à l'état colloïdal.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, le sulfate d'ammoniaque, le sulfate de soude, le chlorure de sodium font immédiatement perdre à la solution sa coloration verte. Beaucoup de matières organiques, au contraire, augmentent la stabilité de l'état colloïdal et permettent d'obtenir des solutions vertes plus riches en fer que l'ammoniaque seule; c'est ce qui a lieu pour la glycérine, le sucre, le glucose, la mannite, les acides lactique, tartrique et citrique, et surtout pour l'albumine, qui permet d'augmenter la sensibilité de la réaction et de la pousser au delà du millionnième. Si, en effet, on ajoute de l'ammoniaque pure à une solution contenant moins d'un millionnième de fer, puis une très petite quantité d'albumine exempte de fer minéral (4 à 5 milligr. par exemple), enfin qu'on fasse passer un courant d'hydrogène sulfuré, la coloration de la solution n'est pas d'un vert net, mais si l'on additionne la solution de son volume d'alcool à 90°, qu'on agite et qu'on laisse reposer pendant 10 à 12 heures, il se forme au fond du tube, dans le cas où la solution essayée contient du fer, un dépôt filamenteux vert, tandis que la solution reste incolore. L'alcool, dans ce cas, a brisé l'état colloïdal, et une partie de l'albumine s'est précipitée en entraînant tout le fer. Les solutions colloïdales obtenues avec l'albumine ne sont pas détruites par la chaleur; à l'ébullition, la couleur verte s'affaiblit ou disparaît, mais elle reparait après refroidissement. Le noir animal pur et lavé, exempt de sels, n'exerce aucune influence sur la solution verte.

Le mercure, le plomb, l'argent, le chrome, le nickel, le cuivre, les métaux alcalino-terreux ne donnent pas, en solution ammoniacale, en présence de l'albumine, de coloration verte analogue à celle qu'on obtient avec le fer.

Le cuivre gêne la réaction; il est donc indispensable d'en débarrasser les solutions avant d'y chercher le fer. Pour cela, on acidifie par l'acide chlorhydrique, et l'on sature par l'hydrogène sulfuré; après 10 heures de repos, on filtre; on porte à l'ébullition et l'on filtre de nouveau; on neutralise; on alcalinise par l'ammoniaque, et l'on ajoute de l'albumine.

La comparaison de l'intensité de la coloration verte permet de doser le fer dans les solutions n'en renfermant que de petites proportions.

Cette méthode très sensible convient tout particulièrement aux recherches biologiques.

---

**Procédé pour reconnaître les laits additionnés d'eau oxygénée.** — M. P. ADAM (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 mars 1906). — On sait qu'on ajoute quelquefois au lait de l'eau oxygénée, dans le but d'assurer sa conservation; la

proportion d'eau oxygénée varie de 1 à 5 p. 100. Lorsque l'addition est récente, on la reconnaît facilement en ajoutant au lait du gaïacol, qui donne une coloration rouge-grenat, ou de la paraphénylène-diamine, qui donne une coloration bleue ; lorsque ces réactions se produisent, cela tient à ce qu'il existe encore de l'eau oxygénée dans le lait, mais l'eau oxygénée disparaît assez vite du lait, et il était intéressant de rechercher s'il serait possible de reconnaître les laits oxygénés lorsqu'ils ont perdu l'eau oxygénée dont ils ont été additionnés.

Il existe dans le lait une ou plusieurs diastases oxydantes et une diastase réductrice. C'est aux diastases oxydantes qu'est due la réaction qu'on obtient avec l'eau gaïacolée et 1 goutte d'eau oxygénée ; ce sont aussi ces mêmes diastases qui produisent la coloration bleue avec la paraphénylène-diamine en solution à 2 p. 100, avec addition d'une goutte d'eau oxygénée.

La diastase réductrice se caractérise par la réaction de Schar-dinger, qui consiste à chauffer 5 cc. de lait pendant dix minutes avec 6 gouttes du réactif suivant :

Solution alcoolique concentrée de bleu de méthylène.	1 cc.
Formol (1) . . . . .	5 cc.
Eau distillée . . . . .	1.000 cc.

la coloration bleue du mélange devient lilas clair.

Armé de ces trois réactions, on peut reconnaître le lait cru du lait bouilli ; dans ce dernier, aucune d'elles ne se produit, parce que l'ébullition a détruit la diastase oxydante et la diastase réductrice.

M. Adam s'est demandé si l'eau oxygénée ne produirait pas le même effet que l'ébullition sur les diastases. Il a institué une série d'expériences portant sur des laits purs, sur des laits additionnés de 1, 2 et 5 p. 100 d'eau oxygénée, datant du jour même, de 2, 3, 4 .., 12 jours.

Dans un lait de la veille, l'eau oxygénée n'est plus décelable par le gaïacol. Avec la paraphénylène-diamine, M. Adam l'a retrouvée deux fois sur six dans les laits à 1 p. 100 d'eau oxygénée et toujours dans les laits à 5 p. 100. Après 3 jours, le lait oxygéné à 1 p. 100 n'a plus réagi avec la paraphénylène-diamine (qui, pour M. Adam, constitue un réactif plus sensible que le gaïacol). Certains laits oxygénés à 5 p. 100 ont encore donné une faible réaction au bout de 3 à 4 jours.

Si l'on ajoute du gaïacol et de l'eau oxygénée à un lait non oxygéné vieux de trois jours, on observe la coloration rouge caractéristique. Après 4 ou 5 jours, la réaction réussit quelquefois.

La même réaction est nette avec les laits oxygénés à 1 p. 100 datant de trois jours ; elle est faible avec les laits oxygénés datant

(1) On peut avantageusement remplacer le formol par l'aldéhyde acétique.

de quatre ou cinq jours. Les laits oxygénés à 2 ou 5 p. 100 donnent moins longtemps la réaction.

Si l'on se sert de paraphénylène-diamine et d'eau oxygénée, on obtient nettement la coloration bleue avec les laits non oxygénés jusqu'au huitième jour. Avec les laits oxygénés, la réaction réussit jusqu'au cinquième.

Donc, jusqu'au cinquième jour, les réactions dues aux diastases oxydantes sont les mêmes pour les laits crus non oxygénés et pour ceux qui ont été additionnés d'eau oxygénée. Cette dernière n'altère donc pas sensiblement ces diastases.

Il n'en est pas de même de la diastase réductrice caractérisée par le réactif de Schardinger. Un lait additionné d'eau oxygénée à l'instant même ou depuis cinq jours ne provoque plus le changement de couleur mentionné plus haut. Ce changement de couleur ne se produit qu'après 6 jours, lorsque le lait est envahi par les bactéries de la putréfaction.

Donc l'eau oxygénée détruit immédiatement la diastase réductrice.

La différence d'action de l'eau oxygénée sur les diastases oxydantes et sur la diastase réductrice permet de reconnaître le lait bouilli du lait oxygéné.

M. Adam a constaté que le réactif de Schardinger, pas plus que le bleu de méthylène sans formol (ou aldéhyde acétique), n'est décolorée par l'eau oxygénée, même ajoutée en grand excès.

**Recherche de l'inosite dans l'urine et dans les liquides de l'organisme.** — M. MEILLÈRE (*Tribune médicale* du 10 février 1906). — On rencontre quelquefois de l'inosite dans les liquides de l'organisme, dans l'urine, par exemple, et le procédé dont on se sert ordinairement pour la chercher ne donne pas de bons résultats. Voici comment opère M. Meillère :

On prend 25 cc. d'urine, qu'on acidule avec un dixième de son volume d'acide acétique cristallisable ; on ajoute dans le liquide 2 cc. 5 environ d'une solution saturée de nitrate de baryte et la même quantité de nitrate de plomb en solution au cinquième ; on ajoute ensuite de 3 à 8 cc. d'une solution de nitrate d'argent au dixième ; le précipité cailleboté de chlorure d'argent qui se forme clarifie le liquide ; on sépare le précipité par centrifugation ; on ajoute de l'ammoniaque au liquide décanté jusqu'à trouble persistant, puis on alcalinise franchement avec 12 gouttes d'ammoniaque ; on ajoute 3 cc. de sous-acétate de plomb liquide ; on chauffe légèrement ; une nouvelle centrifugation permet de recueillir un précipité qui renferme toute l'inosite ; on délaie le précipité dans 25 cc. d'eau additionnée de 5 gouttes de carbonate d'ammoniaque, et l'on centrifuge encore une fois ; le précipité, délayé dans 25 cc. d'eau, est traité par l'hydrogène sulfuré ; on évapore à 2 cc. environ, et l'on verse dans le tube d'une centrifugeuse.



geuse, en ajoutant 20 cc. d'alcool et 15 cc. d'éther; après repos, on centrifuge, pour faire adhérer le dépôt, et l'on rejette le liquide surnageant; on reprend par 2 à 3 cc. d'eau; on centrifuge pour séparer l'acide urique; on décante enfin le liquide aqueux. On peut obtenir ainsi de l'inosite à l'état cristallisé. Dans la pratique, on peut abrégé l'opération en ne pratiquant pas la défécation préalable aux nitrates de baryte, de plomb et d'argent, et l'on se borne à précipiter directement, par le sous acétate de plomb, l'urine alcalinisée à l'aide de l'ammoniaque.

Il est à peine utile de dire que, si l'urine est albumineuse, on la débarrasse de l'albumine avant d'y rechercher l'inosite; si elle est sucrée, on se débarrasse du sucre en la faisant fermenter.

Pour caractériser l'inosite, on a recours à deux réactions :

1° Celle de Scherer-Seidel, qui consiste à la traiter par  $AzO^3H$ ; au contact de cet acide, elle se transforme en acide rhodizonique, dont les sels de cadmium et de strontium ont des teintes caractéristiques;

2° Celle de Gallois, qu'on exécute en évaporant sur l'inosite une petite quantité de nitrate acide de mercure; il se développe une teinte rouge lorsque la dessiccation est complète.

On peut effectuer successivement les deux réactions de la manière suivante, en opérant sur la même prise d'essai; le liquide dans lequel on soupçonne la présence de l'inosite est évaporé; on ajoute au résidu 10 gouttes du réactif suivant :

Oxyde jaune de mercure . . . . .	40 gr.
Acide nitrique . . . . .	20 cc.
Eau q. s. pour . . . . .	200 —

on évapore lentement au bain-marie, et l'on continue à chauffer pendant quelques instants après la dessiccation; si le liquide contenait de l'inosite, on observe une coloration rouge-brique. Un excès de réactif est préjudiciable.

Pour compléter cette réaction et la distinguer des colorations qui pourraient être produites par d'autres corps, tels que les dérivés puriques, on verse sur l'essai de l'acide acétique cristallisable, qui ne doit pas faire disparaître la teinte rouge-brique; on ajoute 3 cc. d'eau et 5 gouttes d'acétate de strontiane au cinquième; en chauffant, la coloration disparaît, et le liquide prend une teinte rosée dichroïque rappelant celle des solutions d'éosine. Enfin, lorsque la dessiccation s'achève, le résidu prend des teintes qui vont du rouge terre de Sienne brûlée au brun-lilas.

D'après M. Meillère, l'inosite se rencontre assez fréquemment dans l'urine; on l'observe plus particulièrement, en dehors des cas de polyurie qui ont été signalés, chez des sujets dont l'urine présente à chaud, au contact du réactif cupro potassique, une réduction anormale, avec un précipité de couleur vert-chicorée, sans dépôt apparent d'oxydure.

**Du compte-gouttes normal et de ses applications dans la pratique pharmaceutique.** — M. P. YVON

(Thèse soutenue devant l'École de pharmacie de Paris pour l'obtention du diplôme de docteur en pharmacie. — Les lois dont M. Yvon a constaté l'influence n'avaient pas été, pour la plupart, signalées jusqu'à présent ou avaient été considérées comme n'ayant pas d'importance pratique. Toutes ces nouvelles lois sont précédées de la lettre (N).

1° (N) La *hauteur de chute* (pression) exerce une influence marquée sur la *vitesse d'écoulement* et sur le *poids* des gouttes.

2° (N) La *vitesse d'écoulement* des gouttes est directement proportionnelle à la hauteur de chute; elle s'accroît avec elle et diminue avec elle; elle paraît proportionnelle au carré de la différence de hauteur de chute exprimée en centimètres.

3° (N) Le *poids* des gouttes est inversement proportionnel à la hauteur de chute; il diminue à mesure que la *pression* et la *vitesse de chute* augmentent, et réciproquement.

4° (N) La pression restant constante, la *vitesse d'écoulement* influe sur le *poids* des gouttes, qui devient d'autant plus faible que la rapidité de la chute s'accroît.

L'accroissement de rapidité de la chute des gouttes peut être obtenu, soit en augmentant progressivement le diamètre intérieur du tube de jonction de l'appareil, soit en diminuant d'une manière régulière la *longueur du capillaire*.

5° (N) La *longueur du capillaire* influe sur la *vitesse d'écoulement* et par suite sur le *poids* des gouttes.

6° (N) La *vitesse d'écoulement* des gouttes est inversement proportionnelle à la *longueur du capillaire*.

7° (N) Pour un capillaire de grande longueur (28 millimètres), le *poids* des gouttes est d'abord inversement proportionnel à cette *longueur*, puis, après avoir atteint un maximum, ce poids diminue et devient proportionnel à la longueur du capillaire.

8° (N) Pour une même variation de pression, l'*accroissement de rapidité* des gouttes dépend de la *grandeur de l'orifice d'écoulement* (*diamètre intérieur*): elle est directement proportionnelle, s'accroît et diminue avec lui.

9° Le *poids* des gouttes diminue en même temps que le *diamètre total* (*diamètre extérieur*) du tube d'écoulement et inversement.

10° (N) Le *poids* des gouttes, toutes choses égales d'ailleurs, est inversement proportionnel aux dimensions de l'orifice d'écoulement (*diamètre intérieur*); il s'accroît à mesure que ce diamètre diminue.

11° L'*élévation de la température* diminue le *poids* des gouttes et inversement.

12° Pour l'eau distillée, la valeur de cette variation peut être fixée à 0gr.00015 par goutte et par degré. Il faut retrancher ce chiffre au-dessus de 15° et l'ajouter au-dessous.

(N) Pour l'alcool à divers degrés de concentration, la variation est en valeur absolue moins forte que pour l'eau distillée ; elle est variable selon le degré de l'alcool.

Si l'on tient compte de la densité des divers alcools, on voit que l'influence de la température sur le poids et le nombre des gouttes est au contraire plus marquée à partir de l'alcool à 80° jusqu'à l'alcool à 100° ; on constate, au-dessous de 80°, le phénomène inverse.

13° La *pureté de l'air* ambiant agit sur le *poids* des gouttes et le diminue d'une manière appréciable.

14° Le tube d'écoulement ne doit être souillé d'aucune substance susceptible d'empêcher le liquide de le mouiller aussi uniformément que possible.

15° (N) Toutes les fois que les diverses forces qui concourent à la formation et à l'écoulement des gouttes varient simultanément ou séparément, on peut constater l'existence d'un point critique constitué par un maximum ou un minimum d'effet produit.

16° (N) L'*addition de substances solubles* à l'eau distillée modifie d'une manière très marquée le *poids* des gouttes et leur *vitesse d'écoulement*.

17° (N) La présence de substances solubles dans l'eau influe sur le poids des gouttes d'une manière variable avec la *nature de la substance dissoute*. Ce poids est tantôt accru, tantôt diminué.

18° (N) A titre égal, le poids des diverses solutions varie selon la nature de la substance dissoute.

19° (N) Pour une même substance, le *poids* des gouttes varie avec le *titre* de la solution.

20° (N) La variation de poids est tantôt proportionnelle, tantôt inversement proportionnelle au titre de la solution. Il peut exister un point critique, soit un *minimum*, soit un *maximum* de poids, variable avec la nature de la substance.

21° (N) Lorsqu'un sel cristallisé renferme un assez grand nombre de molécules d'eau, il est nécessaire de tenir compte de cette eau dans l'évaluation du titre de la solution.

22° (N) L'eau distillée n'est pas, de tous les liquides, celui qui donne les gouttes les plus pesantes.

23° (N) Le *volume* des gouttes d'une solution aqueuse varie selon la *nature* de la substance dissoute et en raison inverse de la *concentration de la solution*.

24° (N) La présence d'une substance dissoute exerce une influence très marquée sur la *vitesse d'écoulement* des gouttes.

25° (N) Le sens de cette action et son intensité sont variables selon la nature et la proportion de la substance dissoute.

26° (N) Certaines substances accroissent la fluidité (*vitesse d'écoulement* des gouttes) ; plus la solution est concentrée et plus les gouttes s'écoulent rapidement.

27° (N) D'autres substances n'exercent qu'une action peu mar-

quée sur la rapidité d'écoulement des gouttes : l'intensité de l'action est invariable et n'est pas influencée par la plus ou moins grande concentration de la solution.

28° (N) D'autres substances solubles, qui constituent la majorité parmi celles examinées, diminuent la fluidité de l'eau, et cela d'une manière proportionnelle au titre de la solution : plus la solution est concentrée, plus les gouttes s'écoulent lentement. La vitesse de chute augmente donc d'une manière inversement proportionnelle au titre de la solution.

29° (N) Toutes ces particularités permettent de diviser les substances solubles dans l'eau en trois groupes, d'après leur mode d'action sur la formation et l'écoulement des gouttes.

Le premier groupe est constitué par le nitrate de potassium, le bromure et l'iodure du même métal. La présence de ces sels accroît la fluidité; plus la solution est concentrée et plus les gouttes s'écoulent rapidement :

L'eau distillée donnant 70 gouttes à la minute, les solutions à 40 p. 100 de bromure et d'iodure de potassium fournissent respectivement 126 et 133 gouttes. La fluidité diminue d'une manière directement proportionnelle au titre de la solution, et la valeur absolue de la diminution varie avec la nature du sel dissous : elle est, en moyenne, de 9 gouttes pour un abaissement de 5 p. 100 dans le titre, avec les solutions de bromure et d'iodure de potassium, et seulement de 4 gouttes avec le nitrate de potassium. En aucun cas, la fluidité n'est inférieure à celle de l'eau distillée.

Le sens de l'influence de ces sels est très net, au moins dans le résultat final : elle concorde avec celle de la pesanteur et du poids spécifique; plus la proportion de sel dissous est grande, plus son poids spécifique est élevé et plus l'action de la pesanteur est considérable; inversement, la présence de ces sels diminue l'intensité des actions capillaires et de la cohésion.

Le second groupe est formé par le sulfate de sodium. Ce sel paraît indifférent, quel que soit le degré de concentration, depuis la saturation jusqu'au titre le plus faible; la vitesse d'écoulement correspond uniformément à 75 gouttes par minute, celle de l'eau distillée étant de 70. La présence du sulfate de sodium accroît donc légèrement la fluidité et la vitesse d'écoulement de l'eau distillée; l'accroissement est invariable et tout à fait indépendant de la concentration de la solution et égal à 5 gouttes.

Le troisième groupe est constitué par des substances dont l'effet est, d'une manière générale, de diminuer la fluidité de l'eau. Plus la solution est concentrée, plus les gouttes s'écoulent lentement. L'eau distillée fournissant 70 gouttes à la minute, les solutions à 50 p. 100 de salicylate de sodium, de sucre, d'acide tartrique ne donnent respectivement que 10 à 23 gouttes. La vitesse de chute, la fluidité augmentent d'une manière inversement proportionnelle au titre de la solution, et la valeur absolue de l'ac-

croissement varie avec la nature de la substance dissoute. C'est seulement lorsque le titre de la solution s'abaisse à 15 p. 100 que la fluidité peut, pour quelques substances, devenir égale à celle de l'eau et même la dépasser légèrement.

L'influence des substances qui constituent ce troisième groupe s'exerce donc en sens inverse de celle qui a été observée avec des sels du premier groupe. Elle accroît l'intensité des actions capillaires et celle de la cohésion, et, par conséquent, agit en sens inverse de la pesanteur et du poids spécifique.

Plus la proportion de matière dissoute est faible, plus les gouttes se détachent rapidement, l'action adjuvante qu'apportait la substance à celle de la cohésion diminuant de plus en plus, tandis que l'influence de la pesanteur, qui est de moins en moins contrebalancée par celle de la substance en solution, devient de plus en plus prépondérante.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Essai des minerais de mercure.** — M. G. HOLLOWAY (*The Analyst*, 1906, p. 67). — La méthode ancienne consiste à chauffer le minerai avec de la limaille de fer, de la litharge ou de la chaux au rouge dans un tube de verre fermé à un bout et ouvert à l'autre, celui-ci plongeant dans l'eau. Une colonne de magnésite ou de bicarbonate de soude est disposée dans la partie fermée du tube et permet, lorsque le minerai est décomposé, de produire un courant de  $\text{CO}^2$  destiné à entraîner les dernières traces de vapeur de mercure. Ce métal est réuni, séché et pesé.

Ce procédé est excellent pour les minerais riches, mais il n'est pas pratique pour les minerais pauvres, car, pour ceux-ci, on doit opérer sur une grande quantité de minerai.

Une autre méthode imaginée par Eschka, consiste à chauffer une petite quantité de minerai, mélangé de limaille de fer, dans un petit creuset; le mercure volatilisé est condensé sur un disque d'or préalablement pesé. Le disque d'or, façonné en capsule, ferme la partie supérieure du creuset; il est muni d'un petit récipient, dans lequel on place de l'eau froide, qu'on renouvelle de temps en temps pendant la durée de l'essai. Après pesée du disque d'or, on le chauffe avec précaution, afin de chasser le mercure, et il peut alors servir à un nouvel essai.

Cette dernière méthode est très sensible, car, si une petite feuille d'or est placée à l'extrémité ouverte d'un tube dans lequel on chauffe un mélange de minerai de mercure avec de la limaille de fer, on peut déceler des traces très faibles de mercure. Des minerais contenant de 0,01 à 1 p. 100 de mercure peuvent être

examinés par ce procédé, et des dosages exacts peuvent même être opérés lorsque la quantité de mercure est de 1/10 pour 100.

En 1898, R. E. Chism a apporté à ce procédé une modification consistant à remplacer la cuvette en or par une plaque mince d'argent façonnée en cuvette et disposée sur la partie supérieure du creuset; les résultats obtenus dans ces conditions sont satisfaisants.

La modification qui va être décrite plus loin diffère du procédé de Eschka ou Chism seulement par une disposition particulière de l'appareil qui est montrée par la figure ci-contre.

Il est difficile, dans les méthodes précédentes, d'ajuster la capsule en or ou en argent de façon que l'ouverture du creuset soit parfaitement étanche, et, de plus, l'eau qui sert à la réfrigération doit être renouvelée, car le pouvoir absorbant de ces métaux précieux est considérablement réduit par la chaleur.

L'auteur, au lieu de ces dispositifs, emploie une feuille d'argent *fin*, dont l'épaisseur doit être un peu inférieure à celle d'une carte de visite ordinaire; cette feuille est recuite en la chauffant au rouge sombre dans la flamme d'un bec Bunsen, puis elle est rendue bien plane en la comprimant entre deux surfaces lisses de verre ou de bois. Avant ces dernières opérations, on lui donne la forme d'un disque circulaire F, d'environ 5 centimètres de diamètre et pesant de 2 à 6 gr. Il est nécessaire de bien examiner la plaque par transparence à la lumière pour voir si elle ne porte pas des petits trous, ce qui est assez fréquent avec les plaques de faible épaisseur; il faudrait alors rejeter la plaque, car on aurait par ces interstices une perte de mercure.

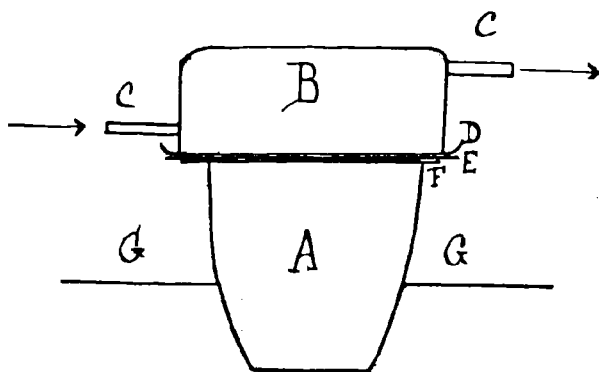
Le creuset A, en porcelaine de Berlin, peut être de la forme représentée par la figure; les dimensions les plus convenables sont 3 centim. 5 à 4 centimètres de diamètre, sur une hauteur de 4 à 5 centimètres. Les bords doivent être au préalable bien dressés au moyen du papier émeri.

Une plaque E en argent, d'une épaisseur assez forte et d'un diamètre de 1 centimètre plus grand que la plaque F, sert de couvercle. Les deux plaques E et F sont maintenues froides par un petit réfrigérant en cuivre B, de forme ronde, dont le diamètre est d'environ 5 centimètres. Deux tubulures C, soudées au réfrigérant dans les positions indiquées par la figure, servent à l'entrée et à la sortie de l'eau de réfrigération. La partie inférieure du réfrigérant est munie d'une gouttière D, servant à recueillir l'eau qui, le cas échéant, pourrait se condenser sur l'appareil.

Une plaque de tôle perforée G sert à supporter le creuset et permet aussi de localiser la chaleur de la partie inférieure de celui-ci.

Le minerai à essayer est chauffé avec de la limaille de fer exempté de matière grasse. La limaille est traitée au préalable dans un creuset couvert, chauffé pendant une heure au rouge.

Les matières grasses sont brûlées ou carbonisées, et le creuset, après refroidissement, est découvert; la partie supérieure de la limaille, généralement oxydée, est enlevée, et celle qui n'est pas oxydée est tamisée dans un tamis n° 60 et dans un tamis n° 30; ces deux lots de limaille sont conservés pour l'usage dans des flacons bien fermés.



Le minerai, pulvérisé très finement, peut être desséché avant l'essai, s'il ne contient pas de mercure libre; généralement les minerais contiennent du mercure natif dans un état de division extrême, et, par la dessiccation, celui-ci est perdu. Dans ce cas, on doit procéder à l'analyse avec le minerai tel qu'il est reçu.

La quantité de minerai à employer dépend de sa richesse, car la feuille d'argent ne possède, pour le mercure, qu'un pouvoir absorbant limité. On prend 2 gr., si le minerai contient environ 1 p. 100 de mercure; 1 gr. si la richesse est de 1 à 2 p. 100; 0gr.5 pour une richesse comprise entre 2 et 5 p. 100; 0gr.25 pour une richesse de 5 à 10 p. 100. Au-dessus de 10 p. 100 de mercure, il faut prendre des poids de minerai de plus en plus faibles.

*Mode opératoire:* Le minerai est soigneusement mélangé avec 10 gr. environ de limaille passant au tamis 60, et le mélange est recouvert avec environ 5 gr. de limaille passant au tamis 30, et cela même lorsque le poids de minerai employé ne dépasse pas 0gr.25. Ce creuset est placé sur la plaque G, supportée par un trépied; la feuille d'argent F, très propre, bien plane et pesée, est disposée sur le creuset et recouverte de la seconde plaque en argent E également nettoyée, et, sur celle-ci, on dispose le réfrigérant, sur lequel on place un poids assez lourd destiné à empêcher tout déplacement; on fait passer le courant d'eau; on chauffe le creuset, de façon que le fond soit porté au rouge sur une hauteur moyenne de 1 à 2 centimètres.

Le fer déplace le soufre du minerai, et, comme il est très bon

conducteur de la chaleur, il permet la distillation facile du mercure, qui est absorbé par la feuille d'argent F.

Au bout de 20 minutes, on cesse de chauffer ; on maintient le courant d'eau pendant environ 50 minutes jusqu'à complet refroidissement ; on enlève alors la feuille d'argent F ; on la sèche en la plaçant pendant quelques minutes dans une étuve, puis on la pèse.

Lorsque le minerai contient des matières bitumeuses, celles-ci sont indiquées par un dépôt brun ou noir sur la plaque d'argent ; il est nécessaire, dans ce cas, de laver celle-ci avec de l'alcool et de la sécher avant de la peser.

D'une façon générale pour la bonne conduite d'un essai, on doit prendre les précautions suivantes :

1<sup>o</sup> Eviter de chauffer trop fortement le creuset ; les bords de la feuille d'argent E servant de couvercle ne doivent jamais être suffisamment chauds pour que cela soit perceptible au doigt.

2<sup>o</sup> Employer une feuille d'argent F parfaitement propre et très plane.

3<sup>o</sup> Ajuster soigneusement la feuille d'argent F et placer le réfrigérant et le poids de manière qu'il y ait un contact intime de la première avec les bords du creuset.

4<sup>o</sup> Sécher soigneusement la feuille d'argent.

5<sup>o</sup> Eviter les courants d'air pendant le chauffage.

6<sup>o</sup> Laisser refroidir pendant le temps indiqué (50 minutes) avant d'enlever la feuille d'argent, afin d'éviter une perte de mercure.

La feuille d'argent peut servir un nombre de fois illimité ; à la longue, elle devient très poreuse, et son pouvoir d'absorption pour le mercure n'en est que meilleur.

H. C.

---

### **Nouvelle méthode systématique d'analyse qualitative, comprenant tous les éléments métalliques.**

— ARTHUR A. NOYES (*Chemical News.*, 1906, p. 134). — *Introduction.* — Cette nouvelle méthode a pour but de donner une marche générale d'analyse qualitative, comprenant tous les éléments minéraux et leur détermination même, lorsqu'ils ne se trouvent qu'en proportion très faible (1 à 2 milligrammes).

Ce nouveau système d'analyse se divise en plusieurs parties schématiques qui sont les suivantes :

Partie I. — Traite de la préparation des solutions.

Partie II. — Traite de l'analyse des composés appartenant au groupe du tungstène et du niobium.

Partie III. — Traite de l'analyse des composés appartenant au groupe du silicium et de l'argent.

Partie IV. — Traite de l'analyse des composés appartenant au groupe du platine, du plomb et du tellure.



**TABLEAU I. — Préparation des solutions (y compris la recherche de l'osmium, de l'argent et du plomb).**

<p><i>Substances non métalliques.</i> — Chauffer 1 gr. avec <math>AzO^3H</math> (4.20), diluer et filtrer (P. 4).</p>		<p><i>Substances métalliques.</i> — Chauffer 0.5 gr. avec <math>AzO^3H</math> (4.20); évaporer et chauffer à 420° (P. 4).</p>
<p><i>Résidu.</i> — Chauffer avec <math>HFl</math>; évaporer avec <math>AzO^3H</math> et ajouter <math>AzO^3H</math> (1.05); (s'il reste des fluorures insolubles, les mélanger de <math>SiO^2</math>); évaporer et chauffer à 420° (P. 3).</p>	<p><i>Solution.</i> — Évaporer et chauffer à 420° (P. 2).</p>	
<p><i>Résidu deshydraté.</i> — Chauffer avec <math>AzO^3H</math> (4.20); diluer et filtrer (P. 5).</p>		
<p><i>Résidu.</i> — Chauffer avec <math>HFl</math>, diluer et filtrer (P. 6).</p>		
<p><i>Solution.</i> — Tous les éléments, excepté <math>Si</math>, <math>Nb</math>, <math>Ta</math>, <math>W</math>, <math>Sn</math>, <math>Os</math>, et la plus grande partie de <math>Sb</math> et <math>Ti</math> (P. 54).</p>	<p><i>Résidu.</i> — <math>(MnO^2, PbO^2, HgS, Au, et les substances appelées au-dessous sous le nom de « Résidu »)</math>. — Faire bouillir avec <math>HCl</math> (4.20), puis avec eau régale, diluer et filtrer (P. 7).</p>	
<p>Groupe du mium et du tungstène (<math>Nb, Ta, Ti, W, Sn, Sb</math>); quelquefois aussi <math>Pb, As, Bi, Se, Te, V, Mo, Ge</math> (P. 51).</p>	<p><i>Solution.</i> — Évaporer, ajouter <math>HCl</math> (4.02), filtrer (P. 17).</p>	<p><i>Résidu métallique ou lore en noir</i> (<math>C, SiC, MoS^2, FeCr^2O^4, Fe^2CN^3, Pt, Ir, Os, Rh, Ru, FeSi^2, FeCr^2, etc.</math>). — Fondre avec <math>Na^2O^2</math>, ajouter de l'eau et <math>HCl</math> et distiller dans <math>NaOH</math> (P. 13).</p>
<p><i>Solution:</i> de <math>AgCl, PbCl^2, Chlorure Mn, PbSO^4, BaSO^4, Hg, Au, Pt</math> (P. 18).</p>	<p><i>Résidu:</i> de <math>AgCl, PbCl^2, Mn, PbSO^4, BaSO^4, Hg, Au, Pt</math> (P. 18).</p>	<p><i>Résidu non-métallique légèrement coloré</i> (<math>BaSO^4, quelques silicates, Al^2O^3, TiO^2, ZrSiO^4, SnO^2, ThF^4, monazite</math>). — Fondre avec <math>Na^2O^2</math>; chauffer avec de l'eau et filtrer (P. 9).</p>
	<p><i>Solution:</i> (P. 11).</p>	<p><i>Résidu.</i> — Ajouter <math>HCl</math> et filtrer (P. 10).</p>
	<p><i>Solution:</i> (P. 71)</p>	<p><i>Résidu:</i> Fondre avec <math>K^2O^2S^2</math> (P. 12).</p>
		<p><i>Distillatum OsO^4</i> (P. 14).</p>
		<p><i>Solution résiduelle</i> (P. 15).</p>

Partie V. — Traite de l'analyse des composés du ruthénium de l'iridium, du cuivre et du molybdène ; les parties suivantes, traitent des terres rares, de l'aluminium, du fer, des terres alcalines et des alcalis.

## PARTIE I

*Préparation des solutions (y compris la recherche de l'osmium, de l'argent et du plomb).* — (Voir tableau I). Le premier dissolvant employé dans cette méthode (P. 4)(1) est  $AzO^3H$ , et non pas  $HCl$  ; la raison en est que ce dernier, employé en présence de certains éléments, comme l'arsenic, le sélénium, le germanium, le mercure et le gallium peuvent être en partie, ou même entièrement, volatilisés par l'évaporation subséquente d'une semblable solution, leurs chlorures étant volatils.

$HCl$  présente encore l'inconvénient de précipiter l'argent, le plomb, le mercure (à l'état de sels mercuraux), le thallium. L'acide nitrique, quoique possédant un pouvoir oxydant, est un dissolvant plus général ; il a cependant le désavantage d'oxyder les sulfures et de les transformer en sulfates et de donner par conséquent des sulfates de plomb, de baryte et de strontium. Quelques nitrates peuvent, en raison de leur insolubilité dans  $AzO^3H$ , être aussi précipités, comme ceux de plomb ou de baryum ; pour éviter cet inconvénient, l'auteur recommande l'emploi d'un acide dilué et emploie de préférence l'acide de densité 1.20. D'un autre côté,  $AzO^3H$  peut laisser complètement insoluble l'étain et l'antimoine, ce que ne peut faire  $HCl$ .

Le résidu non dissous par  $AzO^3H$ , au lieu d'être traité par l'eau régale, est, dans cette méthode, attaqué par l'acide fluorhydrique, ce qui permet de dissoudre la silice et presque tous les silicates, lesquels ne pourraient être attaqués que par une fusion avec un carbonate alcalin, opération qui est toujours ennuyeuse et qui a le désavantage d'introduire des métaux étrangers dans la solution.

### PROCÉDÉS ET NOTES.

*Procédé 1.* — Si la substance est un métal, on la traite suivant P. 4.

Si la substance n'est pas un métal, on procède, comme suit : on en pulvérise environ 1gr.5 par petites portions dans un mortier d'agate, et cela jusqu'à ce qu'il n'y ait plus perception de grains lorsqu'on frotte un peu du produit entre les doigts ; on

(1) La lettre P, veut dire Procédé. P. 4 signifie Procédé 4. L'explication des procédés est suivie des notes auxquelles le lecteur est renvoyé par la lettre N. Par exemple P. 6, N. 4 renvoie au Procédé 6 du texte ou du tableau et de la note 4 du texte de ce procédé 6.

pèse grossièrement 1 gr. de la substance ainsi pulvérisée, et on la traite par 10 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  de densité 1.20 dans une capsule de porcelaine couverte ; ce traitement est prolongé pendant 50 minutes au moins sur un bain-marie, ou plus longtemps s'il le faut, et cela jusqu'à ce qu'il ne paraisse plus y avoir attaque (Si cependant on soupçonnait la présence de l'osmium à l'état de sel, il faudrait faire le traitement dans une fiole avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  et recueillir le distillatum suivant P. 13 et P. 14). Le traitement terminé, on ajoute 20 cc. d'eau bouillie, et l'on abandonne au repos (S'il y a une masse spongieuse de soufre qui s'est séparée et qui flotte sur le liquide, on l'enlève au moyen d'une baguette de verre ou d'une spatule) ; on décante le liquide sur un filtre ; si  $\text{AzO}^3\text{H}$  semble attaquer lentement le résidu, on remet celui-ci en digestion avec une portion fraîche d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ; on dilue, et l'on décante comme plus haut. Le résidu inattaqué est lavé avec de l'eau chaude deux fois par décantation, puis le lavage est continué sur le filtre. Le résidu ainsi lavé est transvasé au moyen d'un jet d'eau dans une capsule de platine, et l'eau est décantée ou évaporée (Solution, P. 2 ; résidu, P. 3).

*Notes.* — 1. Pour être complètement certain d'avoir attaqué les substances très difficiles à décomposer par le procédé ci-dessus, il est nécessaire que celles-ci soient dans un état de finesse extrême.

2. 1 gr. de substance est généralement suffisant pour faire un essai, et l'on peut facilement caractériser 1 à 2 milligr. de n'importe quel élément par ce procédé. Le premier traitement doit se faire dans une capsule de porcelaine, car s'il existait du chlore dans la substance, la capsule de platine pourrait être attaquée ; cette dernière capsule n'est utilisée que pour le traitement par HFl (P. 3).

3. Si  $\text{AzO}^3\text{H}$  attaque la substance avec séparation d'un précipité blanc, ce dernier peut être  $\text{SnO}^2$ ,  $\text{Sb}^2\text{O}^3$ ,  $\text{SiO}^2$ ,  $\text{TiO}^2$ ,  $\text{GeO}^2$ ,  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ ,  $\text{Ta}^2\text{O}^5$ ,  $\text{MoO}^3$  ou aussi  $\text{BaSO}^4$ ,  $\text{PbSO}^4$ ,  $\text{SrSO}^4$ . Certains nitrates peuvent aussi se séparer dans la solution nitrique, comme  $\text{Pb}(\text{AzO}^3)^2$  et  $\text{Ba}(\text{AzO}^3)^2$ , mais ces derniers se dissolvent par addition d'eau et ébullition. S'il y a un précipité jaune assez dense, celui-ci peut être de l'hydrate d'acide tungstique  $\text{TgO}^3\text{H}^2$ . Un précipité jaune, sous la forme d'une masse spongieuse, devenant pâteuse à chaud, indiquerait du soufre S.

4. Un résidu non attaqué par  $\text{AzO}^3\text{H}$  (1,20) consisterait probablement en l'une ou plusieurs des substances suivantes : les oxydes et les sulfates nommés en N. 3, les oxydes natifs ou calcinés d'aluminium, de chrome, de zirconium, les peroxydes de manganèse et de plomb, les silicates et fluosilicates des mêmes éléments, le sulfure de mercure, le fluorure de calcium, les halogènes d'argent, le ferrocyanure de fer, le charbon et le carbure de silicium.

*Procédé 2.* — On évapore la solution (P. 1) nitrique, et on l'amène à siccité, sans cependant trop chauffer; le résidu est ensuite placé dans une étuve portée et maintenue à 120°; on laisse dans celle-ci le produit pendant une heure ou plus, mais jusqu'à ce que la masse soit parfaitement sèche (Résidu, P. 5.).

*Note.* — 1. L'évaporation à siccité et le chauffage à l'étuve à 120° ont pour but de déshydrater et de rendre moins solubles dans AzO<sup>3</sup>H la *silice* et les *oxydes de tungstène et de niobium*. Si l'on chauffait trop, les composés du mercure pourraient être volatilisés et les oxydes de fer, d'aluminium et de chrome deviendraient insolubles.

*Procédé 3.* — Ajouter au résidu insoluble dans AzO<sup>3</sup>H (P. 1) 5 à 10 cc. d'une solution concentrée d'HF1 à 40 p. 100 et laisser digérer sur le bain-marie pendant 50 minutes; observer s'il se produit une solution complète; ajouter 5 cc. d'AzO<sup>3</sup>H (1.42) et évaporer à siccité; recouvrir le résidu avec AzO<sup>3</sup>H (1.42) et évaporer de nouveau à siccité; ajouter 10 cc. d'AzO<sup>3</sup>H (1.05) et chauffer à l'ébullition.

Si une solution complète a lieu, soit par l'addition d'HF1 ou par l'addition d'AzO<sup>3</sup>H (1.05), on évapore à siccité une troisième fois; la capsule et son contenu sont portés pendant une heure dans l'étuve à 120°.

Si, au contraire, HF1 ou AzO<sup>3</sup>H (1.05) ne donnent pas une solution parfaitement limpide, on évapore le liquide à siccité; on divise le résidu en particules aussi fines que possible; on ajoute 10 cc. d'AzO<sup>3</sup>H (1.42) et 1 gr. de silice précipitée calcinée; on couvre la capsule et on laisse en digestion sur le bain-marie pendant 3/4 d'heure à 1 heure; on évapore le liquide à siccité, et le résidu est chauffé pendant une heure à l'étuve à 120° (Résidu, P. 5.).

*Notes.* — 1. L'acide fluorhydrique ne doit laisser aucun résidu à l'évaporation. Il ne doit point contenir de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> en quantité appréciable, car il pourrait se produire du BaSO<sup>4</sup> et du PbSO<sup>4</sup> qui resteraient indissous dans le traitement du résidu déshydraté avec AzO<sup>3</sup>H (P. 5) et HF1 (P. 6), et quelquefois aussi certains hydroxydes du groupe du niobium et du tungstène pourraient se dissoudre.

La présence de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> peut être mise en évidence en ajoutant, à 3 cc. d'HF1, 10 cc. d'HCl (1.03) ou 20 cc. d'HCl (1.02) et 1 cc. d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de baryum.

2. Dans le procédé d'attaque indiqué ci-dessus, il est recommandé d'évaporer à siccité; la dessiccation ne doit dépasser à aucun moment la température de 100°; ce but est facilement atteint en s'aidant du bain-marie.

3. Si la substance est décomposée par HF1 avec séparation d'un précipité blanc, ceci indique la présence du *plomb*, du *bismuth*, du *lithium*, du *magnésium*, des *terres alcalines* ou des éléments

du groupe des *terres rares*. Cependant les  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  sont quelquefois solubles, et ceux-ci ne se séparent sous forme de précipités que lorsqu'ils se trouvent en proportion assez considérable et grossièrement dans la proportion de 5 milligr. de Li, 2 milligr. de Mg, 8 milligr. de S, 30 milligr. de Na, et en employant 5 cc. de  $\text{HF}$ .

4. La solution fluorhydrique ne doit pas être évaporée à siccité sans l'addition de  $\text{AzO}^3\text{H}$ , car beaucoup de titane et de tantale pourrait être volatilisé à l'état de  $\text{TiF}_4$  et  $\text{TaF}_5$ . En présence de  $\text{AzO}^3\text{H}$ , au contraire, la perte de ces éléments est pour ainsi dire nulle, parce que cet acide décompose les fluorures. Dans l'évaporation avec  $\text{HF}$  et  $\text{AzO}^3\text{H}$ , on ne perd aucune trace de mercure, d'arsenic, de sélénium, de germanium et d'antimoine.

5. Si l'addition d' $\text{HF}$  donne une solution limpide, les trois évaporations avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  enlèvent complètement  $\text{HF}$ , même en présence des éléments suivants : titane, niobium, tantale, lesquels n'ont pas grande tendance à former des fluorures acides. Dans ce cas, le traitement avec  $\text{SiO}^2$  peut être supprimé.

6. Dans le cas où  $\text{HF}$  précipite une grande quantité (500 milligr.) de  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  ou  $\text{BaF}_2$  ou une petite quantité (moins de 50 milligr.) de  $\text{CaF}_2$ , les deux évaporations décomposent ceux-ci si complètement que ces éléments passent en solution par l'addition d' $\text{AzO}^3\text{H}$  dilué, et l'addition de  $\text{SiO}^2$  n'est pas nécessaire.

7. Si les oxydes du groupe du tungstène et du niobium sont seuls présents dans le premier résidu, ceux-ci (excepté  $\text{SnO}^2$ ) donnent une solution limpide par un traitement à  $\text{HF}$  (voir P. 6, N. 1), mais ces éléments se séparent de nouveau après l'évaporation avec  $\text{AzO}^3\text{H}$ . Dans le cas où  $\text{HF}$ , mais pas  $\text{AzO}^3\text{H}$ , produit une solution limpide, il n'est pas nécessaire de traiter par  $\text{SiO}^2$ .

8. Lorsque du  $\text{CaF}_2$  ou des fluorures des terres rares se séparent sous forme de précipité et en quantité considérable par l'action de l'acide fluorhydrique, il n'est pas pratique de les décomposer par des évaporations répétées avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  seul; mais l'addition de  $\text{SiO}^2$  et la digestion avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré effectue une complète décomposition de tous les fluorures (excepté  $\text{ThF}_4$ , lequel peut rester non décomposé sous la forme d'une poudre cristalline dense).

9. Lorsque  $\text{CaF}_2$  se trouve en quantité considérable après deux évaporations avec  $\text{AzO}^3\text{H}$ , on obtient une solution colloïdale homogène, légèrement laiteuse, par un traitement avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  dilué. Cela ne peut être pris pour une véritable solution, et la production d'un semblable fait montre qu'on a omis le traitement par la silice.

10. La silice employée ne doit laisser aucun résidu par l'évaporation avec  $\text{HF}$ .

11. Le chauffage à  $120^\circ$  est nécessaire pour rendre la silice

et les oxydes d'étain, de tungstène et de tantale entièrement insolubles dans  $AzO^3H$  ; cette opération est encore plus nécessaire, lorsque ces éléments ont été dissous et évaporés en présence d' $HFl$ , que lorsqu'ils ont été simplement traités par  $AzO^3H$  seul. Si le résidu est chauffé à une température supérieure à  $120^\circ$ , d'autres oxydes, comme ceux de fer, d'aluminium et de chrome ne pourraient plus se dissoudre par un traitement ultérieur avec  $AzO^3H$ .

*Procédé 4.* — Si la substance est un métal, on doit la convertir sous une forme qui offre le plus de surface possible, comme, par exemple, en la pulvérisant dans un mortier d'agate, en la découpant en petits morceaux avec un couteau, en la limant avec une lime fine, ou bien encore en la perçant avec un foret et recueillant la limaille produite. On pèse 0gr.50 de la substance préparée par l'un ou l'autre des moyens ci dessus indiqués, et on l'attaque par 10 cc. d' $AzO^3H$  (1.20) dans une capsule couverte; on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; on ajoute, s'il le faut, une nouvelle quantité d'acide ou bien un peu d'eau distillée s'il se produit un dépôt de sels cristallins. La solution est évaporée à siccité, et le résidu est porté à  $120^\circ$  pendant une heure ou plus longtemps si cela est nécessaire, et jusqu'à obtention d'une masse parfaitement sèche (Résidu, P. 5).

*Note.* — 1. Voir P. 1, N. 3 pour le traitement du précipité qui a pu se séparer par l'attaque avec  $AzO^3H$ , et P. 3 N. 11 pour la déshydratation du résidu.

*Procédé 5.* — Réduire en poudre le résidu déshydraté (P. 2, 3 ou 4) en le détachant de la capsule et l'amener à la forme d'une poudre fine avec un pilon; ajouter 5 cc. d' $AzO^3H$  (1.20) ou 10 cc. si cela est nécessaire; recouvrir la capsule et chauffer sur le bain-marie pendant 10 minutes; noter s'il y a un résidu. S'il n'y a aucun résidu, frotter les bords de la capsule avec une baguette de verre munie d'un caoutchouc, afin d'enlever toutes les particules qui auraient pu se dessécher, et laisser le tout au repos pendant 3 ou 4 minutes. S'il y a un insoluble cristallin de nitrate, ajouter un petit peu d'eau pour le dissoudre et noter s'il reste un insoluble amorphe; diluer avec 20 cc. d'eau et porter à l'ébullition; décarter la solution sur un filtre en laissant, autant que possible, le résidu dans la capsule; si celui-ci est important, on le chauffe avec 5 cc. d' $AzO^3H$  (1.20) dilués avec de l'eau, et l'on décante la solution sur le même filtre; on lave encore le résidu avec  $AzO^3H$  (1.05); on décante sur le filtre (Résidu, P. 6; solution, P. 31).

*Notes.* — 1. Si de la silice n'a pas été ajoutée, on peut déjà tirer quelques conclusions sur la présence ou l'absence de certains composés contenus dans la substance, surtout si le traitement avec  $AzO^3H$  (1.20) du résidu déshydraté ne donne aucun insoluble. Cependant un léger insoluble ou un léger trouble pourrait

correspondre à une quantité assez importante d'un élément. Une solution parfaitement limpide, ne donnant aucun dépôt après un repos de quelques minutes, pourrait seulement permettre quelques conclusions.

Dans le cas précédent, cela montrerait l'absence de silice, d'étain, de niobium et de tantale dans des proportions même faibles (1 milligr. par exemple), de l'antimoine (en proportion de 2 milligr., excepté cependant en présence d'acides organiques), et de tungstène (en proportion de 1 milligr., excepté en présence de  $P^2O^5$  ou de  $As^2O^5$  ou  $As^2O^3$  ou d'acides organiques). Cela indique aussi l'absence probable du titane (en proportion de 1 milligr., excepté en présence du zirconium).

Les acides organiques, comme les acides lactique, tartrique et citrique, dissolvent  $Sb^2O^5$  et  $TO^2H^2$  avec une grande facilité.  $TO^2H^2$  est aussi dissous très facilement en présence de  $PO^4H^3$  ou  $AsO^3H^3$ ; dans ce cas, on obtient des composés complexes. La présence de l'arsenic, du phosphore et des acides organiques sont recherchés d'après une marche spéciale. L'acide borique ne paraît pas augmenter la solubilité du tungstène et du niobium; d'ailleurs, il ne peut être présent dans la substance lorsque celle-ci a été traitée par  $HFl$ : 1 milligr. de  $BoO^3H^3$  est volatilisé complètement par évaporation avec 5 cc. de cet acide et 5 cc. d' $AzO^3H$  (1.42). Cependant 500 milligr. de titane peuvent se dissoudre complètement dans  $AzO^3H$ , lorsqu'il y a en présence 500 milligr. de zirconium.

2. Si l'on a ajouté de la silice, la présence ou l'absence du groupe du tungstène et du niobium ne peut être déterminée que lorsque le résidu insoluble dans  $AzO^3H$  a été traité par  $HFl$ ; la solution, évaporée avec  $SO^4H^2$ , est additionnée de  $AzH^4OH$  et de  $(AzH^4)^2S$  (P. 6 et Partie II).

3. Le résidu insoluble dans  $AzO^3H$  peut contenir les oxydes des éléments indiqués en N. 1, qui sont:  $MoO^3$ , lorsque le molybdène est présent en quantité plus grande que 100 milligr. ou lorsque le tungstène ou l'étain sont aussi présents;  $GeO^2$  quand 30 milligr. de germanium sont présents;  $Bi^2O^3$  quand il existe beaucoup d'antimoine;  $SeO^2$  et  $TeO^2$  quand ces éléments sont accompagnés de beaucoup d'antimoine;  $ThFl^4$  quand il y a beaucoup de thorium en présence dans le résidu traité par  $HFl$ ; les phosphates et arsénates d'étain, de titane, de zirconium de thorium et le vanadate d'étain, lorsque ces éléments se trouvent en présence. Le résidu peut aussi contenir certaines substances non décomposées et indiquées en (P. 6, N. 2), lesquelles ne sont attaquées ni par  $AzO^3H$ , ni par  $HFl$ .

4. Des éléments indiqués en N. 3, lesquels peuvent, dans des conditions spéciales, se trouver dans le résidu insoluble dans  $AzO^3H$ , les suivants passent en solution dans  $AzO^3H$ , même lorsqu'ils sont en grande quantité: le molybdène, le bismuth, le

sélénium, le tellure, le zirconium, le thorium, le vanadium, le germanium. Ceci est aussi vrai pour le titane (N. 1). Quelquefois une petite quantité d'antimoine (1 à 2 milligr.) peut se dissoudre. L'acide phosphorique, l'acide arsénique et l'acide vanadique sont dissous complètement lorsque l'étain, le titane et le zirconium sont absents.

5. A part les éléments indiqués en N. 1 et ceux spécifiés dans des conditions spéciales en N. 3, aucun des autres éléments ne peut rester dans le résidu insoluble dans  $AzO^2H$ , même lorsqu'ils se trouvent en grande quantité. Même les éléments suivants : bismuth, tellure, zirconium et thorium, qui donnent des sels hydratant facilement, se dissolvent complètement lorsqu'ils se trouvent seuls présents dans des quantités plus grandes même que 500 milligr. Ceci est vrai aussi pour le zirconium, lorsqu'il se trouve en présence d'au moins 500 milligr. de titane. Les éléments fer, aluminium et chrome, transformés à l'état d'oxydes rendus insolubles par dessiccation, se dissolvent complètement lorsque cette dessiccation a été faite à  $120^{\circ}$ . S'il existait de l'or dans la substance primitive, et cela à l'état de chlorure, une petite quantité seulement resterait dans le résidu, et ceci serait dû à une légère réduction par les poussières atmosphériques.

6. Quant à ce qui a été dit à la fin de ce procédé de *laver* le résidu ou le précipité, il est bien entendu que cette opération doit être continuée aussi longtemps que l'eau de lavage entraîne des substances solubles en quantité considérable.

(A suivre).

H. C.

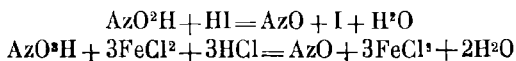
**Arséniate de soude.** — M. C. WULFF (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 228). — Le sel qui cristallise au-dessous de  $7^{\circ}$  renferme  $12H^2O$ ; au-dessus, il ne renferme que  $7H^2O$ . Donc, le sel officinal doit être cristallisé à la température ordinaire ( $15$  à  $20^{\circ}$ ).

Facilement efflorescent à  $30^{\circ}$ , il fond à  $57^{\circ}$  et se dessèche facilement; à  $50^{\circ}$ , il perd son eau de cristallisation, et, à  $175^{\circ}$ , il perd son eau de constitution.

Il est soluble dans 1,64 d'eau à  $15^{\circ}$ . Le sel anhydre est moins soluble que le sel à  $7H^2O$ .

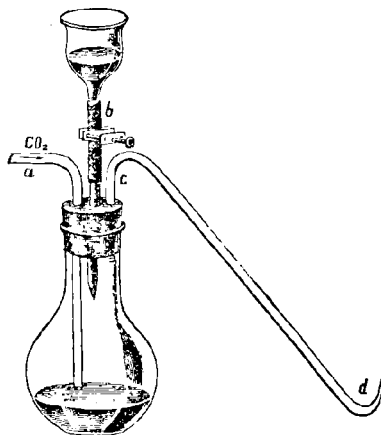
A. D.

**Dosage de l'acide azotique et de l'acide azoteux.** — MM. J. MEISENHEIM et F. HEIM (*Chemiker Zeit. Rep.*, 1906, p. 41). — Pour doser l'acide azotique et l'acide azoteux, lorsqu'ils se trouvent ensemble dans un mélange, les auteurs se basent sur le fait que HI réagit sur l'acide azoteux et est sans action sur l'acide nitrique. Les réactions sont les suivantes :





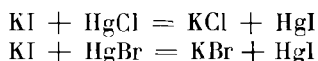
La solution (0gr.1 à 0gr.2 de nitrite), faiblement alcaline, est placée dans un petit ballon de 50cc. environ, fermé par un bouchon de caoutchouc à 3 trous. La pointe *d* trempe dans un vase contenant une solution de NaOH à 12 p. 100. Par *a* on fait entrer un courant de CO<sup>2</sup>, afin de chasser l'air du ballon; on ralentit le courant de CO<sup>2</sup>, et l'on installe sur *d* un eudiomètre rempli de NaOH à 12 p. 100; on fait couler, par le tube entonnoir *b*, 10 à 15cc. d'une solution à 5 p. 100 de KI, et l'on rince avec autant d'HCl. Il se produit un dégagement d'AzO, en même temps que l'iode est mis en liberté; on chauffe à l'ébullition, et l'on chasse les dernières traces d'AzO par un courant de CO<sup>2</sup>.



Lorsque AzO est chassé, on enlève l'eudiomètre; on l'agite pour absorber les dernières traces de CO<sup>2</sup>; on place l'eudiomètre dans un cylindre contenant de l'eau, et on l'abandonne pendant 10 minutes. Si l'on veut doser l'acide nitrique qui reste dans le ballon, on remet en *d* un autre eudiomètre rempli de NaOH à 12 p. 100; par *b* on laisse couler de 10 à 20cc. d'une solution de FeCl<sup>2</sup> fortement chlorhydrique, et l'on continue le dosage par la méthode de Schulze-Tiemann, modifiée par Spiegel.

L. G.

**Séparation et dosage du chlore, du brome et de l'iode.** — M. O. WENTZKI (*Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1905, p. 696). — *Principe.* — Si, à une solution d'iodure de potassium, on ajoute du calomel ou du bromure mercurieux, l'iode se précipite aussitôt à l'état de HgI, tandis que le chlore et le brome restent en solution, suivant les équations :



Si la solution d'iodure de potassium est concentrée (N/10 environ), la couleur du précipité est jaune-verdâtre; si, au contraire, elle est étendue (N/100), le précipité est de couleur jaune.

Le précipité d'iodure se forme même en solution très étendue, si l'on agite vivement. Cette même réaction peut être employée pour la recherche de l'iode dans des solutions très étendues,

alors que les autres réactifs sont impuissants pour le déceler ; on arrive ainsi à trouver l'iode dans une solution contenant 1/2 milligr. d'iode par litre.

Le brome se comporte de la même façon que l'iode, de sorte qu'on peut facilement séparer ces deux éléments du chlore. Pour que la méthode donne de bons résultats, il faut employer des produits chimiquement purs ; le calomel doit être exempt de bichlorure de mercure ; on doit aussi avoir soin de ne jamais faire réagir une solution concentrée d'iodure sur le sel mercuriel, afin d'éviter la formation de mercure métallique.

*Séparation du chlore et de l'iode.* — Dans 100 cc. de solution, contenant 1gr.66 de KI et 0gr.385 de NaCl par litre, on précipite ensemble le chlore et l'iode par  $AzO^3Ag$  ; on obtient ainsi le poids de  $AgCl + AgI = 0gr.3781$  ; on introduit 300 cc. de la solution chloroiodurée dans un ballon muni d'un bouchon en verre, et l'on ajoute du calomel par petites portions, en agitant après chaque addition. De temps en temps, on essaie si la solution filtrée ne contient plus d'iode ; lorsque ce résultat est obtenu, on prend une autre portion du liquide, qu'on essaie avec de l'eau de chlore et du chloroforme, et, si cet essai indique l'absence de l'iode, on filtre. Il est essentiel que le filtratum soit parfaitement limpide. Pour s'assurer que la solution ne contient plus de calomel, il suffit d'ajouter un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. L'auteur indique qu'il faut mettre un excès de calomel pour précipiter tout l'iode ; ainsi, pour 0gr.127 d'iode, il faut de 5 à 6 gr. d' $HgCl$ . On prélève dans un ballon 100 cc. du filtratum obtenu, exempt d'iode et d' $HgCl$ , et l'on dose le chlore.

On a ainsi trouvé :

0gr.2868 d' $AgCl$  ;

La différence  $d$  entre  $AgCl + AgI$  et  $AgCl$  donne 0gr.0913.

On a alors :

$$AgI : (AgI - AgCl) :: x : d ;$$

d'où :

$$x = d \times 2.568.$$

Le poids (1) du précipité de  $AgI$  étant égal à 0gr.2344, le poids de  $AgCl = 0gr.1437$ .

Dans 100 cc. de la solution de chloro-iodure on a :

	Iode	Chlore
Trouvé . . . . .	0 gr. 1266	0gr. 0355
Employé . . . . .	0 — 1268	0 — 0354
Différence . . . . .	— 0 — 0002	+ 0 — 0001

*Séparation du chlore et du brome.* — Comme dans l'essai précédent, on détermine le chlore et le brome ensemble par  $AzO^3Ag$

sur une solution contenant 0gr.585 de NaCl et 1gr.19 de KBr (1) et ensuite, sur 100 cc. du filtratum, on dose le chlore par  $AzO^3Ag$  (2).

(1) Poids du AgCl + AgBr . . . . .	0gr.3315
(2) » » AgCl. . . . .	0—2867
Différence . . . . .	0—0448

On a alors :

$$AgBr : (AgBr - AgCl) :: x : d$$

d'où :

$$x = d \times 4.221.$$

Le poids du AgBr dans le mélange AgBr + AgCl est de 0gr.1890, et le poids du AgCl = 0gr.1425.

Dans 100 cc. de la solution chlorobromurée, on a :

	Brome	Chlore
Trouvé . . . . .	0gr.0804	0gr.0342
Employé. . . . .	0—0799	0—0345
Différence . . . . .	+ 0—0005	0—0003

*Séparation du brome et de l'iode.* — Une solution contenant 1gr.66 de KI et 1gr.19 de KBr est traitée de la même façon que pour le dosage du chlore et de l'iode ; seulement, pour la précipitation, on emploie HgBr, et, pour voir si tout l'iode est précipité, on essaie la solution avec  $AzO^3H$  et le chloroforme.

On a :

(1)	AgI + AgBr =	0gr.4227
(2)	AgBr =	0—3761
	Différence =	— 0—0466

Suivant la formule :

$$AgI : (AgI - AgBr) :: x : d$$

d'où :

$$x = d \times 5.007.$$

On calcule donc du poids AgI + AgBr (1) la quantité de AgI = 0gr.2332, et la quantité AgBr = 0gr.1895.

Dans 100 cc. de la solution de KI + KBr, on a :

	Iode	Brome
Trouvé . . . . .	0gr.1260	0gr.0806
Calculé . . . . .	0—1268	0—0799
Différence . . . . .	— 0—0008	+ 0—0007

*Séparation du chlore, du brome et de l'iode.* — Dans 100 cc. d'une solution contenant par litre 0gr.585 de NaCl, 1gr.19 de KBr et 1gr.66 de KI, on précipite les halogènes par  $AzO^3Ag$ .

(1)  $AgCl + AgBr + AgI = 0gr.5640$

On traite 300 cc. de la solution ci-dessus par HgBr, jusqu'à ce

que le filtratum ne contienne plus d'iode ; on prend 100 cc. du filtratum, et l'on précipite le chlore et le brome par  $AzO^3Ag$  (2) ;

On a :

$$\begin{aligned} (1) \quad & AgCl + AgBr + AgI = 0^{\text{gr}}.5640 \\ (2) \quad & AgCl + AgBr = 0-5175 \\ & \text{Différence} = -- 0-0465 \end{aligned}$$

Cette différence, multipliée par 5.007, donne la quantité de AgI contenue en (1).

Pour avoir le chlore, on prend à nouveau 300 cc. de la solution primitive, et on la traite par HgCl, jusqu'à ce que le filtratum ne contienne plus ni iode, ni brome, et, dans ce filtratum, on précipite le chlore par  $AzO^3Ag$  (3).

On a :

$$\begin{aligned} (2) \quad & AgCl + AgBr = 0^{\text{gr}}.5175 \\ (3) \quad & AgCl = 0-4294 \\ & \text{Différence} = -- 0-0881 \end{aligned}$$

Cette différence, multipliée par 4,221, donne la quantité d'AgBr contenue dans le précipité (2), soit 0gr.3718, et, par soustraction du AgBr du précipité (2), on a la quantité de AgCl contenu dans ce précipité.

$$\begin{aligned} (2) \quad & AgCl + AgBr = 0^{\text{gr}}.5175 \\ & AgBr = 0-3718 \\ & AgCl = -- 0-1457 \end{aligned}$$

La même quantité de AgCl est aussi obtenue dans le précipité (1), dont la quantité de AgI a été calculée plus haut. Une simple différence conduit à connaître dans le même précipité la quantité de AgBr.

$$\begin{aligned} (1) \quad & AgCl + AgBr + AgI = 0^{\text{gr}}.5640 \\ & 0^{\text{gr}}.1457 AgCl + 0^{\text{gr}}.2237 AgI = 0^{\text{gr}}.3784 \\ & AgBr = 0^{\text{gr}}.1856 \end{aligned}$$

Dans 100 cc. de la solution de NaCl + KBr + KI,

	Chlore	Brome	Iode
Trouvé . . . .	0.0360	0.0790	0.1257
Employé . . . .	0.0354	0.0799	0.1268
Différence . . . .	+ 0.0006	- 0.0009	- 0.0011

L. G.

**Le fluor dans les eaux.** — M. J. BUSQUET (*Revista de farmacia*, 1906, n° 1). — M. J. Busquet a décelé le fluor dans quelques eaux sulfureuses de la chaîne des Pyrénées, notamment dans celles de Bagnères-de-Luchon. Il a de même rencontré cet élément en plus grande abondance dans les eaux à température élevée, en particulier dans les sources d'Artias, de la province de Lérida.

G. P.

**Cryoscopie des eaux bicarbonatées.** — M. CARRACIDO (*Anales de la Sociedad Espanola de fisica y quimica*, 1906, n° 29). — M. Graux (1) a admis qu'il existait une proportionnalité directe entre le point cryoscopique des eaux minérales bicarbonatées et leur composition exprimée en sels anhydres monocarbonatés; c'est-à-dire que seule la moitié de  $\text{CO}_2$  combiné influe sur l'abaissement du point de congélation de l'eau.

M. Carracido, à la suite de ses observations sur l'eau minérale de Mondariz, croit pouvoir affirmer que tout l'acide carbonique des bicarbonates influe sur l'abaissement du point de congélation et que, dans les eaux de faible minéralisation comme celle de Mondariz, l'observation thermométrique immédiate établit manifestement que les monocarbonates ne sont pas cryoscopiquement équivalents.

G. P.

**Préparation de l'alcool éthylique pur.** — M. L. WINKLER (*American Chem. Journal*, n° 3, 1906, p. 286). — L'alcool absolu du commerce contient toujours de l'eau (quelquefois de 1 à 2 p. 100); il contient aussi de l'aldéhyde en proportion très variable. La méthode de purification générale adoptée dans les laboratoires consiste à le distiller sur la chaux vive, la baryte caustique, le sodium, etc.; mais ces divers réactifs n'enlèvent que l'eau et laissent l'aldéhyde, qu'on ne peut enlever que par une distillation fractionnée soigneusement conduite. Ce problème de purification, au point de vue de l'aldéhyde, a été récemment résolu par l'auteur de la manière suivante: il prépare, d'abord, de l'oxyde d'argent au moyen du nitrate d'argent, par précipitation avec la potasse, et, après lavage complet, il le sèche à la température ordinaire. L'oxyde d'argent est trituré avec un peu d'alcool, et la pâte ainsi obtenue est ajoutée à l'alcool à purifier. La quantité d'oxyde à ajouter à l'alcool dépend de la quantité d'aldéhyde contenue dans celui-ci, mais elle n'excède jamais quelques gr. par litre. Il se forme, dans ces conditions, de l'acide acétique, qui est neutralisé par l'addition de 1 à 2 gr. de KOH par litre d'alcool. L'alcool additionné d'oxyde d'argent et de KOH est fréquemment agité pendant plusieurs jours à la température ordinaire, et cela jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus la réaction de l'aldéhyde avec la solution de nitrate d'argent ammoniacal.

L'auteur recommande la limaille de calcium métallique pour enlever l'eau de l'alcool; 20 gr. de ce produit sont pratiquement suffisants pour déshydrater 1 litre d'alcool absolu commercial. Les substances sont mélangées et portées à l'ébullition pendant quelque temps au réfrigérant ascendant, puis on distille en évitant l'emploi de bouchons.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 400.

L'alcool obtenu marque 99,9 en volume. Un dernier traitement avec 0gr. 5 de calcium pour 100 d'alcool est suffisant pour enlever la dernière trace d'eau,

Les propriétés physiques de l'alcool ainsi purifié sont les suivantes; densité à 0° = 0,80629; à 10° = 0,79787; à 15° = 0,79363; à 20° = 0,78937. Les valeurs correspondantes, données par Mendeliëff, sont 0,80625, 0,79788, 0,79367 et 0,78945.

Les points d'ébullition sont : 77°81 (743mm. 5), 78°20 (754 millim. 9) et 78°29 (757 mm. 8), une différence de 1 millimètre de pression donnant un changement dans le point de distillation de 0°034.

L'auteur a remarqué aussi que l'alcool complètement anhydre n'est pas aussi hygroscopique qu'on pourrait le supposer; par exemple 200 cc. de celui-ci, placés dans un récipient ouvert exposé à l'air du laboratoire pendant 15 minutes, n'a pas absorbé plus de 0,1 p. 100 d'eau.

H. C.

---

**Détermination du tannin des vins.** — M. LUIS ARAMI (*Revista de farmacia*, 1906, n<sup>os</sup> 2 et 3). — L'auteur opère de la manière suivante : on prélève 1 cc. du vin à examiner; on ajoute 5 cc. de solution d'indigo, et l'on procède à l'oxydation en suivant exactement la méthode Lœwenthal.

D'autre part, on prend 5 cc. du même vin; on ajoute 10 cc. d'eau et 5 cc. de solution de perchlorure de fer à 10 p. 100; on agite, et l'on additionne de 5 cc. de solution ammoniacale; on filtre; on obtient un liquide incolore, dont 5 cc. représentent 1 cc. de vin exempt de tannin; on oxyde comme précédemment, en ajoutant 5 cc. de solution d'indigo, et, par différence entre les deux chiffres obtenus, on trouve la quantité de caméléon employé à oxyder le tannin pur, d'où l'on déduit la valeur de ce dernier dans le vin.

G. P.

---

**Dosage de l'acide urique et des bases puriques dans l'urine.** — MM. KRUGER et SCHMID (*Zeits. f. physiologische Chemie*, t. XLV, p. 1). — Lorsqu'on désire doser les bases puriques, on se sert ordinairement du nitrate d'argent en solution ammoniacale ou du sulfate de cuivre en présence du bisulfite de soude.

En 1895, M. Krüger, en collaboration avec M. Wulff, a prétendu qu'en traitant une urine par le sulfate de cuivre en présence du bisulfite de soude, on ne précipite aucun corps azoté autre que les dérivés puriques; mais il a été reconnu plus tard qu'on précipite en même temps l'albumine normale, les albumoses, etc.

D'autre part, d'après M. Zülger, le chlorure de sodium, ajouté à l'urine, s'opposerait à la précipitation des dérivés puriques par les sels de cuivre.

MM. Krüger et Schmid ont fait de nouveaux essais et constaté que toutes les bases puriques (xanthine, méthylxanthine, hétéroxanthine, paraxanthine, guanine, épiguanine, adénine, hypoxanthine, théophylline) sont toujours intégralement précipitées par le sulfate de cuivre et le bisulfite de soude.

Ils ont également recherché l'influence que peut exercer le chlorure de sodium sur la précipitation, et ils ont constaté que cette précipitation est, non empêchée, mais retardée, et qu'on peut arriver à une précipitation complète en prolongeant l'ébullition.

MM. Krüger et Schmid proposent, pour le dosage de l'acide urique et des bases puriques, d'opérer de la manière suivante : on fait bouillir l'urine en présence du sulfate de cuivre et du bisulfite de soude ; on décompose le précipité par le sulfure de sodium ; on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique et on la concentre ; après refroidissement, la plus grande partie de l'acide urique cristallise ; on oxyde, par le bioxyde de manganèse en milieu acétique, l'acide urique qui reste dans les eaux mères ; on élimine le manganèse dissous à l'aide de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque ; on neutralise la liqueur par  $\text{SO}^{\text{H}}_2$ , et l'on précipite les bases puriques par le sulfate de cuivre et le bisulfite de soude.

Dans ces opérations, le bioxyde de manganèse ne transforme que l'acide urique et n'exerce aucune action sur les bases puriques.

Ce procédé au cuivre est aussi exact que celui au nitrate d'argent, et il est plus rapide.

---

**Recherche microscopique des cylindres urinaires.** — J. AMANN (*Journal suisse de pharmacie* du 10 février 1806). — L'auteur opère de la manière suivante : il prend une gouttelette du sédiment dans lequel on soupçonne la présence de cylindres ou de cylindroïdes, et il y ajoute une gouttelette d'encre de Chine liquide ou de bleu de Prusse en tube (couleur molle pour l'aquarelle) ; il mélange, afin d'avoir une coloration uniforme ; il recouvre d'une lamelle et il examine au microscope avec un grossissement de 200 à 300 diamètres.

Les cylindres et cylindroïdes, ainsi que les filaments de mucus, apparaissent incolores sur le fond gris ou bleu de la préparation, tandis qu'ils peuvent échapper à l'observation dans une préparation non colorée, à cause de leur transparence et de leurs propriétés réfringentes, qui diffèrent peu de celles du liquide ambiant.

Il faut avoir soin, pour cette recherche, de n'employer qu'une gouttelette assez petite pour que le mélange ne déborde pas autour de la lamelle, parce que les cylindres pourraient être entraînés en dehors de la préparation.

Il faut aussi éviter tout mouvement latéral de translation de la lamelle, qui déterminerait, par le roulement des filaments de mucus, la formation de faux cylindres constitués par les urates amorphes en suspension dans l'urine. Ces faux cylindres sont reconnaissables parce qu'ils sont toujours disposés parallèlement et que leur axe longitudinal est perpendiculaire à la direction donnée à la lamelle.

Les filaments de mucus sont faciles à distinguer, leurs contours étant moins nettement arrêtés que ceux des cylindres.

D'autres éléments, tels que les leucocytes, les hématies, les cellules épithéliales diverses, etc., peuvent être mis en évidence par ce procédé.

D'autres couleurs peuvent vraisemblablement être employées à la place de l'encre de Chine et du bleu de Prusse, mais l'auteur estime qu'il est indispensable de prendre une couleur composée de parcelles insolubles très finement divisées ; les couleurs solubles, telles que le carmin, etc., qui sont capables de colorer les éléments histologiques, ne rempliraient pas le même but.

---

**Dosage de la naphthaline.** — M. DICKINSON-GAIR (*Pharmaceutical Journal* 1905, II, p. 806). — Pour avoir des résultats exacts, il faut employer l'acide acétique comme dissolvant, précipiter la naphthaline par un excès d'acide picrique et doser l'acide picrique en excès par la soude. A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Notions fondamentales de chimie organique, 2<sup>e</sup> édition**, par CH. MOREU, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de l'Université de Paris (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands Augustins, 55, Paris), 1 vol. de 292 pages. Prix : 7 fr. 50. — Dans cet ouvrage, l'auteur expose les principales théories actuelles de la chimie organique et l'étude sommaire et très générale des fonctions les plus importantes. Toutes les questions de détail ou d'intérêt secondaire ayant été volontairement écartées, ce livre doit être la trame même de nos connaissances en chimie organique.

Ouvrir l'esprit de l'élève en l'initiant graduellement au mécanisme des transformations de la matière et en lui présentant les grandes lignes de la science avec le relief qui leur convient, le préparer ainsi à suivre avec fruit un cours complet et à faire un usage profitable des traités proprement dits, tel est le but poursuivi par la publication de cet ouvrage, qu'on peut considérer comme une introduction à l'étude de la chimie organique.

Les étudiants des Facultés des sciences, surtout ceux du cours du certificat P. C. N., ceux de l'École de pharmacie, les élèves de l'École



polytechnique et de l'École centrale y trouveront une base solide pour leurs études de chimie organique.

---

**Analyse chimique industrielle**, sous la direction de G. LUNGE, professeur au Polytechnicum de Zurich, traduit sur la 5<sup>e</sup> édition allemande, par EM. CAMPAGNE, ingénieur-chimiste. PREMIER VOLUME : *Industries minérales*, 1 volume de 640 pages, avec 105 figures (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 22 fr. 50. — Ce traité d'analyse industrielle est une traduction partielle de l'important ensemble des travaux réunis et publiés par G. Lunge, sous le titre de *Chemischtechnische Untersuchungsmethoden*, lequel comprend trois volumes, formant ensemble plus de 3.000 pages. Les chapitres contenus dans le premier volume de la traduction française sont extraits des deux premiers volumes de l'édition allemande. Le second volume, qui paraîtra cette même année, sera extrait du troisième tome de l'édition allemande réservé aux industries organiques.

Pour chacune des industries considérées, on envisage successivement les points suivants : 1<sup>o</sup> Analyse des matières premières ; 2<sup>o</sup> Contrôle des différentes phases de la fabrication ; 3<sup>o</sup> Essai des produits fabriqués.

Toutes les questions analytiques qui se présentent au chimiste spécialisé dans une industrie particulière sont abordées successivement et résolues par les méthodes les plus récentes et surtout les plus pratiques. Cet ouvrage est le résultat d'une longue expérience faite pour adapter les méthodes scientifiques au travail du laboratoire chargé de contrôler et de régler la marche des opérations industrielles.

L'ouvrage de Lunge a obtenu le plus grand succès en Allemagne, où vient de paraître la cinquième édition. Le public français réservera un bon accueil à la traduction que M. Campagne en a faite au profit de l'industrie chimique française.

---

**Le chimiste Dizé**, par A. PILLAS et A. BALLAND (J.-B. Baillière et fils, 49, rue Hautefeuille, Paris). — Le livre que nous présentons à nos lecteurs est destiné à retracer la vie de Dizé, qui a été pharmacien-chef de la pharmacie centrale des hôpitaux militaires et qui a vécu de 1764 à 1832. L'un des auteurs de ce livre, M. Pillas, qui est un descendant de Dizé, a eu comme collaborateur M. Balland, qui avait eu l'occasion de s'occuper des travaux de Dizé dans les *Travaux des pharmaciens militaires français*, ouvrage qui a paru en 1882.

Certains chapitres de ce volume sont extrêmement intéressants ; nous signalerons plus particulièrement celui où les auteurs ont mentionné les relations du chimiste Dizé avec Darcet, avec Leblanc, avec Shée.

---

**Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen**, 1903. — Supplément du *Stahl und Eisen*. — 1 vol. de 464 pages, comprenant un aperçu de toutes les publications concernant l'industrie minière.

Ce volume est très intéressant par le fait qu'on trouve tous les titres des travaux publiés dans le monde entier concernant tout ce qui se rapporte à l'exploitation minière.

L'ouvrage est donc appelé à rendre de très grands services aux ingénieurs, qui peuvent y puiser des renseignements très utiles.

**Rapport sur les travaux effectués par le Bureau d'hygiène et le Laboratoire municipal de Toulon**, par COREIL, directeur de ces services. — 1 brochure de 449 pages.

**Recherches sur les causes d'erreur dans l'application de la méthode citro-mécanique au dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration**, par GUERRY et TOUSSAINT, chimistes au Laboratoire d'analyses de l'Etat à Liège. — 1 brochure de 36 pages.

**Tableaux d'analyse des produits crétois**, par J. VAMVAKAS, directeur du Laboratoire du gouvernement crétois. — 1 brochure de 30 pages (La Canée).

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Distinction honorifique.** — Par décret du 28 juillet 1906, M. Landowski, de Paris, membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Chevalier du Mérite agricole*.

**Loi sur les fraudes.** — Le règlement d'administration publique concernant l'application de la loi sur les fraudes vient de paraître. Nous le publierons dans le prochain numéro.

---

### 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michélet, 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>.

**CHIMISTE** au courant des analyses agricoles, industrielles et bactériologiques, demande emploi dans laboratoire ou industrie. Adresser les demandes au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, aux initiales L. D.

---

*Le Gérant : C. CRINON.*

## TRAVAUX ORIGINAUX

### **L'œnologie au Congrès de Rome,**

Par M. L. MATHIEU,

Directeur de la station œnologique de Bourgogne, à Beaune.

Les organisateurs du sixième Congrès international de chimie appliquée ont été bien inspirés en consacrant spécialement à l'œnologie une section qui a réuni 123 adhérents des nations viticoles suivantes : France, Russie, Allemagne, Autriche, Suisse, Grèce, Palestine, Brésil, Chili, colonie du Cap, Pérou, Etats-Unis. Parmi les membres élus du Bureau de cette section, il est à noter, comme président d'honneur, M. Gayon (Bordeaux) ; comme vice-présidents, MM. Barbet (Paris) et Mathieu (Beaune) ; comme secrétaire, M. Mestre (Bordeaux) ; cette section a été l'une des plus chargées comme travaux et a dû employer sept séances laborieuses à écouter et discuter de nombreuses communications ; aussi, des 73 sujets inscrits à l'ordre du jour, n'est-il possible que de donner ici un simple aperçu des plus importants, en les groupant d'après leur objet.

*Moûts.* — La stérilisation, qui a été réalisée depuis longtemps par M. Rosensthiel, par M. Kayser, présente un intérêt d'actualité ; en effet, en ces dernières années, elle a été industrialisée, soit pour faire des moûts directement consommables, soit pour retarder la fermentation et l'obtenir ou loin du lieu de production ou longtemps après la vendange. M. Mestre a exposé les procédés, et M. Barbet en a préconisé la généralisation pour obtenir, dans des vineries centrales, la réalisation plus facile de la vinification avec toute la science et le matériel convenables.

Jusqu'ici on n'avait concentré les moûts que par évaporation ; M. Monti (Turin) a exposé un nouveau procédé de concentration, en vue de la préparation des vins de liqueur, par la congélation, procédé qui rappelle un peu la méthode de gelage des vins en Bourgogne, préconisée par de Vergnette-Lamotte, mais alors effectuée avec des appareils industriels.

*Fermentations.* — Le rôle si intéressant de l'acide sulfureux en vinification a été étudié par M. Mensio, qui a rappelé le résultat de ses expériences ; M. G. Paris a exposé l'action bactéricide de cet acide dans les vins. Pour les vins des vignobles du Cap, issus des Pinots de Bourgogne, qui y donnent les vins célèbres de Constance, on éprouve, comme dans tous les pays chauds, de

sérieuses difficultés pour réussir leur fermentation ; M. Hahn a indiqué les procédés convenant le mieux dans les régions sud-africaines.

*Conservation et vieillissement du vin.* — La pasteurisation et les phénomènes de vieillissement des vins ont fait l'objet de notes de MM. Malvezin, Mestre, Trillat, Passerini, Paris, Sani ; M. Wiley s'est également occupé des eaux-de-vie et des whisky.

*Analyses.* — Ce sont surtout les analyses qui ont donné lieu au plus grand nombre de travaux. MM. de Astis et Zecchini ont rappelé les discussions auxquelles donnent lieu les transactions de vins basées sur le degré alcoolique, lorsque le dosage de l'alcool se fait par les procédés ébullioscopiques, surtout pour les vins de liqueur. Ils ont exprimé le désir de voir généraliser ce qu'avait déjà indiqué Salleron de couper au préalable les vins sucrés de leur volume d'eau. M. Monti a présenté ses appareils de dosage de l'alcool dans les vins concentrés ; M. Varenne a présenté son chronostiloscope pour les analyses rapides ; M. Sidersky a proposé un projet de réforme des tables alcoométriques.

M. Zecchini a montré comment le rapport du glucose au lévulose, déterminé par l'analyse polarimétrique, permet de conclure à une addition de sucre cristallisé après fermentation, fait des plus intéressants pour l'origine des vins de liqueur et pour déterminer si un sucrage a eu lieu après fermentation.

La production des aldéhydes a occupé M. Trillat et M. Passerini. M. Péano a indiqué les doses et le dosage des éthers dans le vin. Le dosage de la glycérine a été étudié par MM. Trillat et Billon.

La recherche et le dosage de l'acide sulfureux sont toujours à l'ordre du jour. MM. Vitali et Plancher ont exposé leurs recherches ; M. Mathieu a résumé une étude comparative des procédés de dosage et a conclu en faisant un choix des méthodes offrant le plus de sécurité.

La valeur alimentaire des composés organiques du phosphore a conduit MM. Mensio, Funaro et Rastelli à déterminer l'état de ces combinaisons pour le vin et les quantités contenues dans certains vins. MM. Funaro et Barboni ont cherché à vérifier les conclusions émises par M. Weirich relativement à la lécithine du vin ; ils ont trouvé que cette substance était un constituant normal de tous les moûts ; il serait originaire de la pulpe et passerait à l'état de phosphoglycérates après la fermentation.

*Fraudes.* — La caractérisation des falsifications a naturellement une place importante dans les analyses : les acides minéraux libres, en particulier l'acide sulfurique, quelquefois utilisé

pour donner de la tenue aux vins très colorés (M. Carletti) ; l'acide salicylique, encore employé dans certaines substances comme antifermentescible (M. Vitali) ; les matières colorantes (M. Tayle) ; la réaction des nitrates comme révélatrice du mouillage (MM. Martinotti et Lévi).

*De l'analyse actuelle des eaux-de vie.* — Pour les eaux-de-vie, M. Barbet a exposé longuement les meilleurs procédés de dosage du non-alcool des eaux-de-vie : alcools supérieurs, acidité, aldéhydes, éthers, furfurol, etc. Il a insisté sur deux points spéciaux sur lesquels sont, d'ailleurs, bien édifiés tous les chimistes consciencieux qui ont eu à effectuer des analyses d'eaux-de-vie : c'est, d'une part, la variation des résultats donnés, même par une même méthode, entre les mains de chimistes différents, variations dont on peut restreindre les limites par une grande précision dans le mode opératoire ; c'est, d'autre part, pour la vraie science, l'impuissance de formuler un jugement précis et motivé d'après l'analyse la mieux faite, les termes de comparaison étant eux-mêmes fort variables en général. D'ailleurs, le vœu suivant, en contradiction avec les lois actuelles belge et brésilienne, adopté sur la demande de M. Mastbaum et après discussion de MM. André et Mathieu, en est un témoignage :

« On ne pourra, à l'avenir, pour les eaux-de-vie, fixer de limites pour l'ensemble des corps du non-alcool, mais seulement pour les groupes séparés du non-alcool et à la condition essentielle d'avoir, pour leur dosage, des méthodes exactes d'analyse. »

*Interprétation des analyses.* — L'interprétation des analyses a fait l'objet de deux rapports spéciaux, l'un de M. Vetere, l'autre de M. Mathieu, sur le rapport alcool-glycérine, considéré souvent par les experts comme ayant des limites qui, d'après des analyses plus complètes, sont souvent dépassées.

*Unification des méthodes d'analyse.* — L'unification des méthodes d'analyse s'est imposée depuis longtemps à l'attention des chimistes pour les vins et les eaux-de-vie, qui font l'objet de si importantes transactions commerciales internationales et pour lesquels les mesures douanières se sont multipliées avec toutes sortes de limites, de rapports, de règles plus ou moins étroites variables avec les pays. S'il paraît difficile, pour ne pas dire impossible, d'obtenir l'uniformité de ces règles, les mesures douanières n'étant quelquefois que des moyens de protection des produits nationaux, il serait au moins équitable que les méthodes d'analyse servant à l'application de ces règles eussent un caractère international, de manière qu'un expéditeur puisse faci-

lement éprouver la conformité de son produit aux exigences douanières du pays destinataire.

C'est le but que se propose d'atteindre la Commission internationale d'analyses, but sans doute encore éloigné, car il y a à résoudre un certain nombre de questions préalables dont la solution demandera du temps et ensuite des épreuves répétées pour en affirmer la valeur ; pour n'en citer qu'un exemple, les rapports alcool-extrait sont presque partout considérés comme un élément essentiel pour l'appréciation des vins ; or, si l'on détermine bien rigoureusement l'alcool, les procédés de détermination de l'extrait sec sont variables avec chaque pays et donnent des résultats souvent très discordants ; il est évident que, rien que pour cette question, il est indispensable, tout d'abord, de s'entendre sur la définition et la détermination de l'extrait sec.

En résumé, si le Congrès n'a pas révélé de nouveauté extraordinaire, il a été une constatation du progrès général de l'œnologie chez toutes les nations viticoles ; il a été aussi une preuve de la vitalité en France de cette science d'origine si française, avec les Chaptal, les Dumàs, les Boussingault, les Berthelot et surtout avec Pasteur et ses élèves.

---

### **Vins renfermant de l'arsenic,**

PAR M. MESTREZAT.

Analysant, il y a quelque temps (1), un vin ayant causé des intolérances gastriques et des accidents d'un ordre beaucoup plus grave survenus chez diverses personnes qui en avaient consommé, nous y avons décelé des doses importantes d'arsenic. Or, ce cas de vins renfermant de l'arsenic est loin d'être isolé, comme on pourrait être tenté de le croire, pas plus d'ailleurs que celui de vins émétiques ou de vins provoquant des troubles divers ; c'est, pour notre part, le second exemple cette année.

Le vin examiné était fortement émétique ; deux des personnes en ayant bu, plus sérieusement atteintes, firent de la paralysie et eurent très nettement tous les symptômes d'une intoxication grave.

C'est sur ces entrefaites que le docteur X... nous en fit parvenir un échantillon.

Vainement nous cherchâmes, dans l'analyse qualitative des cendres, la clef du mystère. De cuivre (notre première idée), le vin n'en contenait pas trace ; il y avait du fer en quantité notable,

(1) Laboratoire de la Station œnologique de l'Hérault et laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine de Montpellier.

de l'alumine, toutes bases inoffensives ; il n'y avait pas pas non plus d'antimoine, mais il existait peut-être des traces infimes d'arsenic. Ce n'est d'ailleurs pas sur les cendres qu'il nous eût fallu chercher ces deux derniers corps ; aussi ne conclûmes-nous pas tout d'abord, n'envisageant guère la possibilité de la présence de ce corps dans un vin, et nous reportâmes nos efforts successivement sur la matière colorante, les acides minéraux, mais toujours avec le même insuccès.

Un fait était cependant certain, c'est que le vin renfermait quelque chose de toxique ; l'injection intraveineuse pratiquée sur des lapins témoignait d'une toxicité *double*, sinon plus, de celle d'un vin ordinaire.

A bout d'arguments, ce n'est qu'en dernier lieu que nous procédâmes à la recherche de l'arsenic avant d'incriminer les alcaloïdes ou d'autres poisons organiques.

Cette recherche fut faite sur 120 cc. de vin, après destruction de la matière organique et à l'aide de l'appareil de Marsh.

L'expérience fut concluante, et, malgré le faible volume de vin dont nous étions parti, nous obtinmes un anneau des plus abondants d'arsenic, anneau si épais qu'il se détachait des parois du tube.

Malheureusement, nous ne pûmes évaluer pondéralement cet arsenic, une certaine quantité ayant été employée aux réactions de caractérisation ou ayant été partiellement entraînée par la flamme, mais ce que nous pouvons affirmer, c'est que la quantité ainsi recueillie portait la teneur du vin à un chiffre considérable.

D'où pouvait bien provenir cet arsenic ? Des renseignements fournis, il résulte qu'on avait employé, dans la propriété de laquelle le vin provenait, comme d'ailleurs cette année dans un grand nombre d'exploitations du Midi, de l'*arséniate de soude* pour le traitement de la vigne contre l'altise.

Cet arséniate, resté entre les mains des ouvriers, fut cause de tout le mal : l'un d'eux, croyant nettoyer un fût avec du carbonate de soude, avait puisé par mégarde dans le sac d'arséniate. . . .

On conçoit aisément les conséquences de pareilles méprises, et peu s'en fallut qu'il n'y eût à déplorer des suites fatales dans le cas que nous rapportons.

Cependant, à côté des méprises, il est un autre danger autrement grave à notre avis : dans les campagnes, on embauche des ouvriers sans aveu pour faire un travail ou donner un coup de main ; combien plus dangereux devient entre leurs mains les arséniates ou des produits analogues !

Et sans chercher si loin : la simple manipulation de ces bouillies arsénicales par les ouvriers qui en sont chargés n'est-elle pas, par suite de négligence ou de malpropreté de leur part, voire même simplement par la respiration des pulvérisations qu'ils font, d'un danger permanent pour eux-mêmes ?

Il ne nous appartient pas, comme chimiste, de tirer toutes les conclusions que comporteraient ces quelques remarques ; qu'il nous suffise de dire à des personnes plus compétentes que le fait de vins accidentellement arséniés n'est pas rare avec les traitements arsenicaux actuels, et que, pour la plus grande sécurité de la santé publique, il serait souhaitable, qu'une réglementation régie l'emploi de tous ces produits, souvent aussi *toxiques* pour l'homme que pour l'altise qu'ils ont pour but de combattre.

---

### **Dosage de l'acidité volatile des vins**

PAR M. SAUNIER,

Licencié ès sciences,  
Chimiste diplômé de l'Université.

Sous ce titre, M. Hubert a publié, dans le numéro du 15 juillet de ce Recueil, un travail dont la lecture m'a vivement intéressé.

Le principe sur lequel est basé le procédé de dosage qu'il décrit, l'entraînement des acides volatils par la vapeur, est connu et employé depuis longtemps. Son appareil, bien que d'une forme originale, présente une grande ressemblance avec celui qu'a décrit M. Pozzi-Escot en 1904 (1), et surtout avec celui que j'ai moi-même fait connaître au dernier Congrès de chimie appliquée, tenu cette année à Rome. Dans l'appareil de M. Hubert, en effet, comme dans le mien, on trouve un brise-mousse métallique, absolument nécessaire pour séparer intégralement les acides fixes des acides volatils.

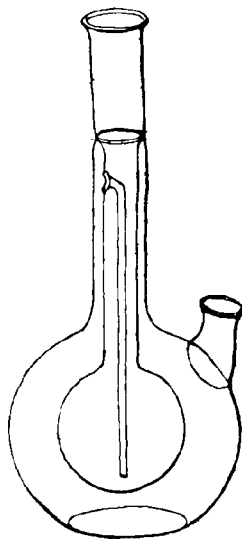
Ce que la grande majorité des chimistes ignorent, c'est que l'idée de chauffer le vin au bain-marie pendant l'entraînement par la vapeur, et cela au moyen de l'eau même qui produit cette vapeur, revient à M. D. Cazenave, ancien directeur du laboratoire de l'usine œnophile du Colombier appartenant à M. Frantz Malvezin, à Caudéran (Gironde), actuellement chimiste œnologue à Mendoza (République Argentine). M. Cazenave, en effet, avait fait construire un appareil constitué comme l'indique la figure ci-contre. Cet appareil, qui présente, d'ailleurs, certains inconvénients, tels que difficulté de construction et de nettoyage, fra-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 209.



gilité, fonctionnait au laboratoire de l'usine œnophile bien avant 1903, et il doit être considéré comme l'ancêtre des trois appareils mentionnés plus haut.

Cette question historique mise à part, on note, dans le mémoire de M. Hubert, certains points qui paraissent mériter quelques éclaircissements. M. Hubert dit : « Du-  
« claux a indiqué une méthode qui offre  
« plusieurs avantages sur la précédente  
« (celle de Pasteur), parce qu'il n'opère  
« que sur 100 cc. de vin, qu'il addi-  
« tionne de 10 cc. d'eau et dont il retire  
« par distillation 100 cc. de liquide. Ce  
« distillatum devait, dans son esprit,  
« renfermer la totalité des acides vola-  
« tils ; j'ai appliqué cette méthode à  
« des dissolutions d'acides acétique et  
« propionique de concentration variant  
« depuis 1 gr. jusqu'à 5 gr. par litre, et  
« j'ai pu me rendre compte qu'on était  
« loin de retirer ainsi la totalité des  
« acides volatils ; le résultat est infé-  
« rieur à la réalité, même si l'on a  
« soin de le majorer de 10 p. 100 ».



Je doute que Duclaux ait jamais cru obtenir la totalité des acides volatils contenus dans une solution en la distillant et recueillant les  $\frac{10}{11}$  de son volume. Dans son *Traité de microbiologie*, à propos de sa méthode de séparation et d'identification des acides volatils, il indique que, dans les conditions où s'est placé M. Hubert, on n'obtient que 80 p. 100 de l'acide initial, si l'on a affaire à une dissolution d'acide acétique pur, et 95 p. 100 s'il s'agit d'acide propionique.

Pour des solutions aqueuses, la question est donc résolue depuis longtemps, et M. Hubert pouvait très bien s'épargner la peine de vérifier les résultats donnés par Duclaux. Pour le vin, il est évident que les mêmes données ne sont plus exactes, à cause des actions perturbatrices de l'alcool et des autres matières que ce liquide tient en dissolution ; un coefficient numérique n'aurait plus sa raison d'être, puisqu'il serait différent pour chaque vin, en relation avec la constitution propre de celui-ci.

Plus loin, M. Hubert dit : « Les méthodes de Pasteur et Duclaux  
« procèdent par titration directe des acides volatils ; mais on a

« reconnu qu'il était plus exact de suivre une marche indirecte  
« en dosant, d'une part, l'acidité totale, d'autre part, l'acidité  
« fixe et l'acidité volatile par différence ; car les acétates, propio-  
« nates, butyrates alcalins, qui se décomposent à chaud sous  
« l'influence du tannin ou du bitartrate de potasse, viennent  
« augmenter l'acidité du distillatum ».

J'ignore comment on a reconnu qu'il était plus exact de doser l'acidité volatile du vin par différence entre l'acidité totale et l'acidité fixe, mais les simples considérations suivantes semblent prouver le contraire.

Aucun chimiste n'ignore que le titrage de l'acidité totale d'un vin est une opération très délicate ; on ne peut prétendre arriver à un résultat assez approché que par une très longue pratique, après avoir effectué des centaines de dosages. La raison en est assez simple. En effet, le terme de l'opération n'est indiqué que par des phénomènes peu nets, tels que le virage de la couleur et l'apparition d'un léger précipité. Pour la couleur, le virage est assez sensible avec les vins nouveaux, mais, avec les vins vieux, on peut dire que chaque vin donne lieu à un virage particulier. L'apparition du léger précipité est un phénomène plus constant, mais la difficulté consiste à saisir le moment où ce précipité devient perceptible. Ce moment varie avec l'éclairage du laboratoire, avec la forme et les dimensions du vase dans lequel se fait la saturation, avec la distance à laquelle se place l'œil, avec la puissance de cet œil et surtout avec l'expérience de l'opérateur ; lorsqu'on effectue beaucoup de dosages d'acidité totale, on arrive à voir des flocons de précipité d'une ténuité extrême, produisant un louche à peine perceptible lorsqu'on examine le liquide à quelques décimètres de distance.

Il va sans dire que le dosage de l'acidité fixe présente les mêmes difficultés ; effectué par le même opérateur et dans les mêmes conditions que celui de l'acidité totale, il donne encore un résultat qui est peu comparable, car le virage du vin qui a bouilli n'est plus exactement le même que celui du vin non bouilli.

L'approximation sur laquelle on peut compter, dans ces sortes de titrages, n'est donc pas très grande, et je ne crois pas exagérer en disant que le chimiste le plus rompu à ce genre de déterminations commet couramment une erreur absolue de 0gr.05 p. 1000, qui pourra être en plus dans un cas, en moins dans un autre.

Supposons qu'un vin ait en réalité 4gr.20 d'acidité totale par litre et 3gr.75 d'acidité fixe ; son acidité volatile réelle sera :

$$4,20 - 3,75 = 0,45.$$

Le chimiste aura trouvé, par exemple,

4gr.25 pour l'acidité totale,

3gr.70 pour l'acidité fixe,

d'où il conclura : 0gr.55 d'acidité volatile.

Les erreurs relatives seront respectivement :

$$\text{Pour l'acidité totale : } \frac{0,05}{4,20} = \frac{1}{84} ;$$

$$\text{Pour l'acidité fixe : } \frac{0,05}{3,75} = \frac{1}{75} ;$$

$$\text{Pour l'acidité volatile : } \frac{0,10}{0,45} = \frac{1}{4,5} .$$

Par cette méthode, l'acidité volatile ne sera connue, dans le cas considéré, qu'à  $\frac{1}{4,5}$  de sa valeur, ce qui fait une erreur de plus de 20 p. 100. Le résultat numérique subit les imperfections de la méthode de dosage de l'acidité totale ou fixe, mais, vu sa faiblesse relative, il en souffre beaucoup plus.

Je crois donc préférable, au point de vue de l'exactitude, le dosage direct de l'acidité volatile dans le produit de la distillation.

M. Hubert invoque, contre ce procédé, un argument peu solide, en disant que l'acidité du distillatum est augmentée par suite de la décomposition des acétates, propionates, butyrates alcalins.

Si pareils sels existent dans le vin, leurs acides résultent en grande partie, sinon en totalité, du développement des divers ferments de maladie ; le but qu'on se propose, en dosant l'acidité volatile d'un vin, est justement d'apprécier l'intensité de ce développement et de déterminer à quelle période il se trouve. Il n'y a donc pas d'inconvénient à ce que ces acétates, propionates, butyrates alcalins se décomposent.

De plus, ces sels, qui se décomposent lorsqu'on fait le titrage direct, se décomposent également lorsqu'on emploie le procédé par différence ; leurs bases alcalines viennent saturer, selon M. Hubert lui-même, une partie de l'acidité du tannin ou du bitartrate de potasse, de sorte que, si l'acidité se trouve augmentée dans le premier procédé, l'acidité fixe se trouve diminuée d'autant dans le second, ce qui revient exactement au même au point de vue du résultat final.

## **Jaunes d'œufs conservés au moyen de fluorures,**

PAR M. FRABOT,

Préparateur au laboratoire de M. Ferdinand Jean.

Depuis quelque temps, nous avons eu l'occasion de constater la présence de petites quantités de fluor dans certains échantillons de jaunes d'œufs et d'œufs cassés, offerts pour l'alimentation.

Cette présence du fluor ayant été mise en doute par un client qui prétendait que, dans un échantillon où nous avions nettement caractérisé le fluor, il n'y avait pas eu introduction de fluorures, et que les jaunes et les blancs d'œufs devaient renfermer, à l'état normal, des traces d'un composé fluoré, nous avons cherché à vérifier cette assertion.

En opérant sur des œufs frais, séparés de leur coquille, le résultat fut négatif.

Les blancs et les jaunes d'œufs ne renferment donc pas de composé fluoré naturel.

Nous ferons remarquer que la recherche du fluor, sur les cendres brutes des jaunes incriminés, ne nous avait donné que dans certains cas des résultats négatifs. Soupçonnant la présence du fluorure d'ammonium ou de l'acide fluorhydrique libre, nous avons, dans une seconde opération, ajouté du carbonate de soude avant la dessiccation des jaunes et des blancs, et, après calcination, nous avons nettement caractérisé, par la gravure sur verre, la présence du fluor dans les cendres alcalines.

---

## **Analyse des urines pauvres en glucose,**

PAR M. H. PELLET.

M. J. Blaise a indiqué, dans le numéro de ce *Recueil* du mois d'août 1906, un procédé simple de dosage du glucose dans les urines pauvres en produits réducteurs, procédé consistant à ajouter une certaine quantité de glucose au volume de liqueur cuivrique employé et à continuer le titrage avec l'urine peu chargée de glucose.

Evidemment, c'est un tour de main qu'on doit conseiller, néanmoins nous croyons que la marche générale de notre méthode de réduction pourrait être appliquée au dosage des réducteurs dans les urines riches et pauvres, et surtout lorsqu'on veut avoir des résultats absolument certains.

On sait que, pour l'analyse des produits de sucrerie, nous avons indiqué que le meilleur moyen de doser les réducteurs était de

procéder à la réduction par chauffage au bain-marie, au lieu de l'ébullition directe, et à recueillir le précipité d'oxydure de cuivre, de le laver, de le calciner et de transformer le poids en sucres réducteurs déterminés.

Avec le bain-marie, on peut analyser simultanément un grand nombre d'échantillons.

Il est vrai que cette méthode exige plus de manipulations que la décoloration directe dans le tube classique; de plus, elle réclame plus de dépense en liqueur cuivrique; mais, si elle est suffisante pour suivre la marche du glucose dans les urines ou du travail en sucrerie de cannes, lorsque, pour une raison quelconque, on désire être certain du dosage ou que le dosage présente une certaine difficulté (urine pauvre, urine chargée d'urée, etc.), la détermination des réducteurs par le chauffage au bain-marie suivant nos prescriptions nous semble devoir être recommandée. Si nous en parlons, c'est que, dans un laboratoire qui reçoit un certain nombre d'urines à analyser, notre méthode a été essayée dans bien des cas douteux et a été reconnue d'une application facile et d'une exactitude irréprochable.

C'est, du reste, cette méthode que nous avons à nouveau conseillée à la Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyse des sucres qui s'est réunie à Berne les 3 et 4 août 1906, et dont nous faisons partie.

Les chimistes que cette question intéresse pourront lire les notes qui ont paru à ce sujet dans la *Sucrerie indigène*. La première de ces notes, qu'on trouvera dans le n° 7 du 14 août 1906, a pour titre : *Influence du précipité plombique dans les analyses des produits sucrés*. La deuxième note, parue dans le n° 8 du 21 août 1906, est intitulée : *Sur la liqueur de Fehling et le dosage des réducteurs dans les produits de sucrerie*.

---

### **Recherches sur les causes d'erreur dans l'application de la méthode citro-mécanique au dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration,**

Par M. H. PELLET.

MM. Guerry et Toussaint, chimistes au laboratoire d'analyses de l'Etat à Liège, ont fait paraître un travail très important sur les causes d'erreur dans l'application de la méthode citro-mécanique au dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration.

Ce travail présente un certain intérêt; nous ferons remarquer

que les erreurs signalées par MM. Guerry et Toussaint se résument à peu près uniquement dans la présence de la silice, précipitée avec le phosphate ammoniaco-magnésien ; on doit également tenir compte de l'influence des sels de fer, qui facilitent la solubilité de la silice.

Or, la séparation de la silice dans les phosphates, pour le dosage exact de l'acide phosphorique, a été indiquée comme nécessaire dès le début de l'emploi du procédé spécial citromagnésien perfectionné surtout par Brassier.

Nous-même l'avons toujours recommandé et généralement employé pour les phosphates naturels, et nous procédions de la manière suivante, pour obtenir rapidement l'insolubilisation de la silice.

Le phosphate pesé est placé dans une capsule de platine et humecté d'acide chlorhydrique pur ; on chauffe de suite au bain de sable ou sur un bec spécial ; l'évaporation à siccité est obtenue en quelques minutes sans difficulté.

On reprend par l'acide chlorhydrique à chaud, et l'on a un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien très normal.

Enfin, nous rappellerons que, depuis plus de 15 ans, nous ne recommandons que l'emploi de la méthode phosphomolybdique, qui, d'après nos indications, permet de doser rapidement et exactement l'acide phosphorique par la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque, qui a une formule parfaitement déterminée.

Du reste, nos travaux ont été vérifiés, à plusieurs reprises, par plusieurs expérimentateurs, notamment par MM. de Molinari, de Nyssens, et par M. F. Graftiau, qui a présenté au VI<sup>e</sup> Congrès international de chimie appliquée de Rome un mémoire sur l'emploi général de la méthode phosphomolybdique pour le dosage de l'acide phosphorique, aussi bien dans les terres que dans les engrais phosphatés, quelle que soit leur richesse.

Avec cette méthode, il est inutile d'opérer la séparation de la silice.

---

### Sur le beurre de Karité.

Nous recevons de M. Ferdinand Jean la lettre suivante, que nous nous empressons de reproduire :

« Cher Monsieur,

« Dans une note sur le *beurre de Karité*, qui a paru dans le numéro de juin 1906 des *Annales de chimie analytique*, j'ai, sur

la foi d'une notice trouvée par moi dans une publication coloniale, donné des renseignements inexacts sur le pays d'origine et le nom botanique de l'arbre à Karité.

« Je remercie très vivement M. Poisson, aide-naturaliste au Muséum d'histoire naturelle, de m'avoir signalé l'erreur que j'ai involontairement commise.

« Le nom botanique de l'arbre à Karité est, non pas *Bassia butyracea*, mais *Bassia Parkii*; cet arbre est très répandu dans le Soudan et plus particulièrement sur la côte occidentale de l'Afrique. Il n'existe pas dans l'Inde.

« Je vous serai obligé de publier cette rectification et vous prie d'agréer, etc. . . »

---

### Sur la recherche des graisses anciennes.

Nous recevons de M. Marcille la lettre suivante :

« Ayant été assez longtemps absent, je viens seulement de lire la réponse de M. le Dr Hans Kreis à la note que j'avais publiée dans le numéro de ce Recueil de février dernier.

« Je n'avais eu connaissance des travaux du Dr Kreis que par la *Revue internationale des falsifications*, qui en a publié une traduction. Il est probable que celle-ci était incomplète ou erronée, car je n'y ai pas trouvé les observations dont parle mon honorable contradicteur ».

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

**Dosage de l'acide sulfurique par la benzidine.** — M. E. LEMAIRE (*Bulletin de la Société chimique du Nord de la France*, 1906, n° 4). — Le procédé employé par l'auteur est celui qui a été étudié par Muller (1), par Muller et Drakes (2) et par Raschig, et qui repose sur l'insolubilité du sulfate de benzidine dans l'eau froide, tandis que les autres sels de benzidine (chlorhydrate, acétate, oxalate et nitrate) sont solubles. M. Lemaire a surtout appliqué ce procédé à la recherche de l'acide sulfurique dans l'acide chlorhydrique.

Muller et Raschig ne sont pas d'accord sur la façon dont le titrage doit être effectué ; le premier titre d'abord la solution de

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 352.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 489.

benzidine par une liqueur de soude ; d'autre part, il précipite un volume donné de cette solution par le sulfate à titrer ; le sulfate de benzidine formé étant éliminé par filtration, le filtratum est titré par la liqueur de soude ; la différence entre le nombre de centimètres cubes avant et après formation du sulfate de benzidine correspond à l'acide sulfurique existant dans la prise d'essai.

Raschig recueille le précipité de sulfate de benzidine sur un filtre, et, après lavage, le précipité et le filtre sont mis en suspension dans l'eau et titrés par la soude N/10 en présence de la phénolphtaléine ; le nombre de centimètres cubes trouvé correspond à l'acide sulfurique existant dans la prise d'essai.

Les différences entre les deux procédés ne sont guère supérieures à 4 p. 100, d'où il résulte que, pour un acide chlorhydrique contenant environ 2 p. 100 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , l'erreur se chiffrerait seulement par 0,02 p. 100, ce qui serait négligeable ; mais la méthode comporte une autre cause d'erreur, résultant de ce que le sulfate de benzidine se dissout en proportion assez considérable en présence d'un acide libre, principalement l'acide chlorhydrique. Pour remédier à ce deuxième inconvénient, dont M. Lemaire a constaté l'importance, il est indispensable de ne faire le titrage qu'après neutralisation complète de l'acide. Le titrage à la soude se fait plus rapidement et plus exactement en opérant à une température de 60°.

En définitive, voici comment opère M. Lemaire : il prend 5 cc. de l'acide chlorhydrique à essayer ; il ajoute 100 cc. d'eau et quelques gouttes de phénolphtaléine ; il titre ensuite avec la soude ; il a ainsi l'acidité totale ; il ajoute 10 cc. de solution de benzidine ; il agite et il filtre après un repos de quelques instants (on peut séparer le dépôt à la trompe) ; il lave avec 100 cc. d'eau froide ; il introduit le filtre et le précipité dans le vase où a eu lieu la précipitation, et il ajoute de l'eau à 60° ; il désagrège le filtre, et il titre à la soude N/10 en présence de la phénolphtaléine ; il calcule en HCl, et il retranche de l'acidité totale pour avoir l'HCl réel contenu dans l'acide.

Cette méthode est plus rapide que la précipitation au chlorure de baryum ; elle peut s'appliquer au dosage de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dans la plupart des composés. Knore dit l'avoir appliquée avec succès au dosage du soufre dans la pyrite crue ; on aurait ici l'avantage de supprimer l'évaporation à siccité et même l'élimination du fer, celui-ci étant amené au minimum par l'hydrogène sulfuré.

M. Lemaire a cherché à appliquer ce procédé à l'analyse des cendres de pyrite, mais, dans ce cas, la quantité de soufre est très faible par rapport au fer. Il s'ensuit qu'il faut opérer sur des quantités trop considérables de pyrite et nécessairement d'acide, d'hydrogène sulfuré, etc. ; aussi la méthode cesse-t-elle d'être pratique.

La solution de chlorhydrate de benzidine est préparée d'après



les indications de Raschig : on prend 40 gr. de benzidine, qu'on triture avec 40 cc. d'eau ; on introduit le mélange dans un ballon d'un litre ; on ajoute  $\frac{3}{4}$  de litre d'eau, puis 50 cc. d'HCl concentré ( $D = 1,19$ ) ; on remplit le ballon, et l'on agite ; il se forme une solution brune, qu'on filtre ; 10 cc. de cette liqueur correspondent à 0gr.213 de  $SO^2H^2$ . Cette solution se conserve longtemps sans s'altérer.

---

**Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné.** — M. F. TELLE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juin 1906). — Nous avons publié dans ce Recueil (1) un procédé de dosage de l'acide sulfurique combiné imaginé par M. Telle et consistant à traiter par le chlorure de baryum le sulfate à doser, à ajouter au mélange un excès de chromate neutre de potasse, qui précipite l'excès de chlorure de baryum, et enfin à déterminer l'excès de chromate de potasse par la quantité d'iode mise en liberté quand on ajoute de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique.

Le procédé de M. Telle est appliqué, depuis 1898, au laboratoire municipal de Reims, pour l'analyse des eaux et pour l'essai du plâtrage des vins. Dans l'article publié par lui en 1898, M. Telle avait fait remarquer que le procédé était entaché d'une légère erreur, à cause de la précipitation par la baryte des phosphates contenus naturellement dans les cendres du vin. Depuis cette époque, il a reconnu qu'une petite quantité d'acide phosphorique n'apporte aucune perturbation dans le dosage, ce qui permet d'appliquer la méthode en toute sécurité à l'essai des vins et des eaux qui peuvent renfermer des phosphates.

Le même procédé est employé par M. Telle pour doser des quantités quelconques d'acide sulfurique dans tous les cas où l'on ne se trouve pas en présence de corps capables de déplacer l'iode en solution acide (chlorates, azotites, cuivre, fer au maximum, etc.). Il l'a notamment appliqué au dosage des sulfates dans les engrais potassiques et à l'essai des mélanges acides ayant servi à la préparation de la nitro-cellulose. Le mode opératoire reste le même, et les volumes seuls sont changés ; on prend 50 cc. d'une solution à 10 gr. par litre du sulfate à essayer, qu'on fait bouillir et qu'on additionne de 100 cc. de solution décimale légèrement acide de chlorure de baryum ; on alcalinise par l'ammoniaque décarbonatée ; on ajoute 100 cc. de solution de bichromate de potasse, et l'on complète 500 cc. après refroidissement ; on filtre, et, sur 100 cc. du filtratum, on dose l'iode déplacé à l'aide de la solution d'hyposulfite de soude, comme il est dit dans le travail publié par M. Telle en 1898.

Quant aux mélanges de  $SO^2H^2$  et  $AzO^3H$ , on doit préalablement

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 421.

les priver des produits nitrés ; à cet effet, on chauffe au bain d'huile à 130° 10 cc. du mélange, jusqu'à cessation de vapeurs rutilantes ; on active la destruction des composés nitreux par des additions successives de 2 cc. de solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque ; on dilue au volume d'un litre, et l'on dose l'iode sur 25 cc. de la solution ainsi obtenue.

---

**Cinabre et bleu de Prusse falsifiés.** — M. GUIGUES (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1906). — M. Guigues a déjà constaté la vente, en Turquie, de minium qui n'était autre chose que du talc coloré avec une couleur d'aniline. Il a eu l'occasion de rencontrer du cinabre qui, à première vue, paraissait de bon aloi ; il se présentait sous forme d'une poudre très dense, possédant la teinte écarlate et le brillant du sulfure de mercure ; à l'analyse, M. Guigues constata que c'était du minium coloré avec l'éosine dans la proportion de 2 p. 100 ; l'essai consista à traiter le produit par l'alcool, qui entraîna la matière colorante ; après évaporation de l'alcool, le résidu donnait une solution rouge dichroïque avec l'eau, ainsi qu'une coloration jaune avec  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , et, sous l'influence des oxydants, il donnait lieu à un dégagement de brome ; or ce sont là les propriétés caractéristiques de l'éosine. D'autre part, le produit primitif, privé d'éosine, a été traité par  $\text{AzO}^3\text{H}$  dilué, d'abord seul, pour séparer  $\text{PbO}^2$ , et ensuite en présence du sucre, afin de réduire l'oxyde puce. Quant au résidu insoluble, il a été lavé, séché et pesé ; il représentait 1,75 p. 100 du produit primitif.

Le faux bleu de Prusse qu'a rencontré M. Guigues était de l'outremer *peut-être* mélangé de plâtre, dont la couleur avait été avivée par addition de *bleu glacier*. Cette couleur d'aniline, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, a été caractérisée par ses réactions : elle se dissout en jaune-orangé dans les alcalis ;  $\text{SO}^2\text{H}^2$  la colore en jaune-brunâtre, que l'addition d'eau fait passer au vert ;  $\text{HCl}$  précipite en vert ses solutions. De bleu de Prusse, pas de trace. Le produit ne cède rien à l'acide oxalique et ne renferme pas de fer ;  $\text{HCl}$  à chaud donne un dégagement d'hydrogène sulfuré caractéristique de l'outremer.

M. Guigues pense que cet outremer était *peut-être* additionné de plâtre ; il a, en effet, isolé 5,25 p. 100 de sulfate de chaux, mais, comme les outremer renferment généralement du sulfate de chaux, sa présence dans le bleu pouvait être naturelle.

Ce qu'il faut retenir c'est l'emploi du *bleu glacier* pour foncer la teinte de l'outremer.

---

**Présence du chlorate de soude dans le nitrate de soude.** — M. GRIMBERT (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 10 jan-

vier 1906). — Pour doser le chlore dans un produit physiologique qui ne se prête pas à un titrage direct, on a recours à un procédé consistant à détruire la matière organique en présence d'un mélange de 1 partie de carbonate de soude avec 4 parties de nitrate de soude ; il est clair que ce procédé n'est exact que si ces deux corps ne contiennent pas de chlorures ; or, M. Grimbert a eu l'occasion de constater la présence du chlorate de soude, même dans le nitrate de soude pur. Voici comment il a été amené à faire cette constatation : désirant vérifier certaines méthodes d'analyse du suc gastrique, il avait préparé des digestions artificielles contenant des doses déterminées d'acide chlorhydrique ; en dosant le chlore total après calcination en présence du mélange précité, il obtenait plus de chlore qu'il n'en avait introduit, et cependant le carbonate de soude et le nitrate de soude ne contenaient pas de chlorures ; le chlorure n'avait donc pu se former que pendant la calcination du nitrate de soude ; il s'en assura en ajoutant un peu d'acide sulfurique concentré dans une solution de ce nitrate additionnée d'une goutte d'aniline ; il se forma alors une zone bleue à la surface de séparation des deux liquides.

M. Grimbert dosa alors la quantité de chlorate contenu dans le nitrate de soude ; à cet effet, il calcina un poids donné de ce dernier sel en présence d'un peu de sucre de canne destiné à faciliter la réduction du chlorate de soude en chlorure de sodium ; des essais successifs donnèrent 0gr.23 de chlore par 100gr. de nitrate de soude, ce qui correspond à 0gr.692 de chlorate de soude.

Plusieurs échantillons de nitrate de soude pur provenant de diverses maisons donnèrent les mêmes résultats.

Des échantillons de nitrate de potasse se sont montrés exempts de chlorate.

---

**Réactions du véronal.** — M. GUYOT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1906). — M. Guyot a montré que le véronal ou acide diéthylbarbiturique est un acide faible, capable de former des sels avec les alcalis (potasse, soude, ammoniac, pipérazine).

M. Guyot a obtenu ces sels à l'état cristallisé ; les sels de soude cristallisent en tablettes rhomboïdales, qui perdent rapidement leur aspect brillant et se recouvrent d'une poussière blanche due à l'action de l'acide carbonique de l'air sur la soude.

Le véronal est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acétone.

Le sulfate mercurique, préparé d'après la formule de M. Denigès, donne un précipité blanc avec une solution aqueuse ou sodique de véronal ; cette réaction a été indiquée par M. Lemaire, qui a aussi constaté que le calomel noircit au contact du véronal, par suite de la mise en liberté d'une petite proportion de mercure.

On sait que le véronal appartient au groupe des uréides ; M. Guyot a constaté que l'urée ordinaire réduit aussi le calomel.

Si l'on ajoute à une solution de véronal à 1 p 150 une ou deux gouttes de teinture d'iode, il se forme une coloration verte, qui passe au jaune.

En faisant réagir l'hypobromite de soude sur l'urée, on la décompose, et il se forme de l'azote et de l'acide carbonique ; avec le véronal, cette réaction ne se produit pas directement ; elle n'a lieu qu'après que le véronal a été décomposé au moyen des alcalis concentrés à chaud.

Sous l'influence du *micrococcus ureæ*, le véronal est décomposé ; il se forme de l'urée, et le liquide devient plus acide ; cette phase du phénomène correspond au dédoublement du véronal en urée et en acide diéthylmalonique, qui est un acide plus énergique que le véronal ou acide diéthylbarbiturique. L'action du *micrococcus ureæ* ne s'arrête pas là ; l'acidité diminue, pour faire place à une alcalinité manifeste ; on peut caractériser l'ammoniaque par le réactif de Nessler ; l'urée a été transformée en carbonate d'ammoniaque.

L'*Aspergillus niger* et le *Penicillium glaucum* se développent dans les solutions de véronal, mais ne dédoublent pas ce dernier.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage iodométrique de l'acide sulfurique combiné.** — M. SCHLOTZ (*Archiv der Pharmacie*, 1905, p. 667). — L'auteur propose d'employer, pour le dosage de l'acide sulfurique dans les sulfates, la méthode indiquée en 1862 par Wildenstein, après l'avoir modifiée ; cette méthode consistait à traiter par le chlorure de baryum le sulfate à doser, à ajouter au mélange un excès de chromate neutre de potasse, qui précipite l'excès de chlorure de baryum à l'état de chromate de baryte, et enfin à déterminer l'excès de chromate de potasse par le chlorure de baryum, ajouté jusqu'à décoloration.

Cette méthode ne serait irréprochable que s'il était démontré que le chromate de potasse n'exerce aucune action sur le précipité de sulfate de baryte qui se forme dès le début de l'opération ; or, il n'en est rien. C'est pour cela que M. Schlotz a apporté à ce procédé un changement consistant, d'abord, à filtrer pour séparer le sulfate de baryte ; puis, lorsqu'on a traité par le chromate de potasse et obtenu le précipité de chromate de baryte, on détermine l'excès de chromate par la quantité d'iode mise en liberté quand on ajoute de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique.

Ce procédé exige les liqueurs suivantes :

A. Une solution de chlorure de baryum contenant 1/30 de molécule par litre, soit 8gr.1456 ;

B. Une solution de chromate neutre de potasse contenant 1/30 de molécule par litre. soit 6gr.4806 ;

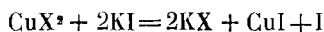
C. Une solution d'iodure de potassium au dixième ;

D. Une solution d'HCl à 15 p. 100.

Le mode opératoire consiste à chauffer au bain-mari la solution du sulfate à doser et à l'additionner ensuite de 50 cc. de solution A ; après refroidissement, on complète 150 cc., et l'on filtre ; on prend 100 cc. du filtratum, qu'on additionne de 50 cc. de solution B ; on filtre de nouveau ; on prend 100 cc. du filtratum, qu'on additionne de 10 cc. de solution C et de 10 cc. de solution D ; on dose l'iode mis en liberté à l'aide d'une solution décimale d'hyposulfite de soude (1).

---

**Dosage Iodométrique du cuivre.** — H. GERLINGER (*Apotheker Zeitung*, 1906, p. 246). — Le procédé proposé par l'auteur repose sur la propriété que possèdent les sels cuivriques de réagir sur l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode, d'après la formule suivante :



On dose l'iode à l'aide de l'hyposulfite de soude. Pour faire le dosage, on prend une quantité de sel de cuivre correspondant approximativement à 0gr.10 ou 0gr.20 de cuivre ; on sature par l'ammoniaque, puis par l'acide acétique ; on ajoute une quantité d'iodure de potassium suffisante pour dissoudre l'iodure de cuivre formé ; on ajoute dans la solution brune une solution décimale d'hyposulfite de soude, jusqu'à obtention d'une coloration jaune pâle ; on ajoute un peu d'empois d'amidon, et l'on continue l'addition d'hyposulfite de soude jusqu'à ce qu'une goutte fasse virer le liquide du violet au brun pâle.

---

**Dosage de la zirconie en présence de l'acide titanique.** — MM. DITTRICH et R. POHL (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 55). — Le procédé consiste à peser ensemble la zirconie et l'acide titanique et à déterminer la zirconie par différence en titrant colorimétriquement l'acide titanique. Après avoir séparé la silice par la méthode ordinaire, on ajoute au filtratum de l'ammoniaque, qui précipite l'oxyde de fer, l'alumine, l'acide titanique et la zirconie, ainsi que l'hydrate de manganèse et les phosphates ; le précipité est calciné et fondu avec de la soude dans un creuset en argent ; on reprend ensuite par l'eau ; l'alumine et les phosphates entrent en solution, tandis que le sesquioxyde de fer, l'oxyde de manganèse, l'acide tita-

(1) Ce procédé a donné lieu à une réclamation de priorité de la part de M. Telle (voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 121 et dans le présent numéro, p. 335).

nique et la zircone restent à l'état d'oxydes insolubles ; ces oxydes sont fondus à leur tour avec du bisulfate de potasse, et l'on reprend par l'eau froide ; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, pour réduire le sel ferrique, de sorte que, en séparant le fer, on n'entraîne pas l'acide titanique ; à la solution, séparée du soufre et du sulfure de fer, on ajoute un excès d'acide tartrique ; on neutralise par l'ammoniaque, pour avoir une solution légèrement alcaline, et, s'il reste encore un peu de fer, on l'élimine par du sulfhydrate incolore ; on laisse reposer pendant 1/4 d'heure ou 1/2 heure, et l'on filtre ; le filtratum contient l'acide titanique et la zircone, mais, avant de les précipiter, il faut détruire l'acide tartrique ; à cet effet, on emploie une solution concentrée du persulfate de potasse ; pour cela, on évapore le filtratum dans une capsule de platine ; on acidifie le résidu à l'aide de  $\text{SO}^{\text{H}}_2$  ; on couvre la capsule avec un verre de montre, et l'on ajoute par petites portions la solution de persulfate de potasse ; on évapore à siccité ; on calcine d'abord légèrement, puis on chauffe un peu plus fort, afin de chasser  $\text{SO}^{\text{H}}_2$  ; après refroidissement, on dissout la masse dans de l'eau légèrement chlorhydrique, et l'on précipite à chaud par l'ammoniaque ; pour que le précipité soit exempt de  $\text{SO}^{\text{K}}_2$ , on le redissout à nouveau dans  $\text{HCl}$  et on le reprécipite par l'ammoniaque ; on a ainsi l'acide titanique et la zircone, qu'on calcine et qu'on pèse.

Le titane est dosé dans ce précipité, qu'on fond avec  $\text{SO}^{\text{K}}\text{H}$  ; on dissout la masse dans l'eau froide ; on acidifie par  $\text{SO}^{\text{H}}_2$ , afin de transformer en acide métatitanique ; on oxyde par l'eau oxygénée, et l'on titre le titane suivant les données de A. Weller.

La zircone est obtenue par différence.

L. G.

---

**Dosage des matières organiques dans les eaux par le permanganate de potasse.** — M. A. GARCIA (Institut d'hygiène de Lima (Pérou), 1906). — L'auteur montre que, dans la détermination des matières organiques par le permanganate de potasse en milieu alcalin, l'ammoniaque libre qui peut exister dans l'eau s'oxyde et se transforme en acides azoteux et azotique, qui agissent sur le permanganate et augmentent la quantité de ce réactif qu'il est nécessaire d'employer.

Cette réaction se produit non-seulement avec l'ammoniaque existant dans l'eau à l'état libre ou salin, mais aussi avec l'azote des matières organiques azotées mis en liberté sous forme d'ammoniaque sous l'action du permanganate et de l'alcali.

On s'explique ainsi que le dosage des matières organiques donne un chiffre plus élevé en milieu alcalin qu'en milieu acide, lorsque l'eau renferme des matières organiques d'origine animale.

**Iodure d'amidon.** — MM. PADOA et SAVARE (*Gazzetta chimica italiana*, 1906, p. 313). — L'iodure d'amidon doit être considéré comme un produit d'addition de l'iode, amidon et iodure de potassium ou acide iodhydrique. Le rapport moléculaire de l'iode à l'amidon ( $C^6H^{10}O^5$ ) est de 4 ; il n'est pas possible, pour le moment, de déterminer un rapport constant avec l'acide iodhydrique.

Il n'y a qu'un seul produit d'addition : les modifications de la coloration sont probablement des modifications physiques des particules d'iodure d'amidon, dont les solutions présentent les caractères des suspensions. A. D.

**Etude sur les bulles de foie de morue.** — M. L. M. TOLMAN (*Journ. of the american chem. Society*, 1906, p. 388). — L'auteur a fait une étude complète des huiles de foie de morue américaines dans le but de déterminer leur valeur par rapport aux huiles norvégiennes.

La Pharmacopée des Etats-Unis exige que l'huile ait une densité de 0,918 à 0,922 à 25°. Le tableau suivant montre les résultats donnés par divers échantillons d'huiles américaines :

Poids spécifique à 15°5	Poids spécifique à 25°	Indice de réfraction à 15°5	Indice d'iode
0,9224	0,9174	1,4783	135,4
0,9230	0,9180	1,4783	135,5
0,9232	0,9182	1,4795	144,4
0,9232	0,9182	1,4796	147,8
0,9239	0,9189	1,4801	145,4
0,9245	0,9195	1,4805	152,4
0,9245	0,9195	1,4801	150,4
0,9246	0,9196	1,4802	152,9
0,9248	0,9198	1,4802	153,6
0,9249	0,9199	1,4806	154,1
0,9250	0,9200	"	"
0,9251	0,9201	1,4806	157,8
0,9254	0,9204	1,4812	158,2
0,9256	0,9206	1,4806	157,3
0,9260	0,9210	1,4814	162,5
0,9265	0,9215	"	"
0,9265	0,9215	"	"
0,9266	0,9216	"	"
0,9268	0,9218	1,4803	157,7
0,9270	0,9220	1,4814	172,6

*Essais qualitatifs de la Pharmacopée américaine. — Essai n° 1.* — Une goutte d'huile est dissoute dans 20 gouttes de chloroforme, et cette solution est agitée avec une goutte de  $SO^2H^2$  ; on doit obtenir une coloration *rouge-violet*, qui se transforme rapidement

**Réactions colorées des huiles de foie de poisson avec l'acide nitrique à diverses concentrations.**

N <sup>o</sup> des échantillons	Provenance des huiles	Acid <sup>e</sup> nitrique de densité 1.40		Acid <sup>e</sup> nitrique de densité 1.46		Acid <sup>e</sup> nitrique de densité 1.49	
		Coloration développée au début	Coloration après une demi-heure	Coloration développée au début	Coloration au bout d'une demi-heure	Coloration développée au début	Coloration au bout d'une demi-heure
1	Huile de foie de morue norvégienne de qualité supérieure.	rouge, devenant rouge-rosé.	jaune-citron	rouge, devenant rouge-rosé	jaune citron	pourpre au point de contact, se transformant en rouge-rosé	jaune-citron
2	Huile de foie de morue d'Alaska, qualité supérieure.	pas de coloration	brune	pourpre au point de contact, passant au brun	brun foncé	fortement pourpre, passent au rouge, puis au brun.	noire
3	Huile de foie de morue d'Alaska, qualité supérieure.	brunâtre	—	—	brune	—	—
4	Huile de foie de morue du continent américain de St-Johns	légère coloration	—	rouge-brunâtre	orangé	pourpre au point de contact, passant au rouge-brun.	jaune-brunâtre
5	Huile de foie de morue du continent américain de St-Johns	rouge, devenant rouge-rosé	jaune-citron	rouge, devenant rouge rosé	jaune	pourpre au point de contact, devenant rouge.	jaune
6	Huile de foie de morue du continent américain de St-Johns	rouge, devenant brune	rouge-brunâtre	rouge, devenant rouge-rosé	—	pourpre au point de contact, passant au rouge.	orangé
7	Huile de foie de morue du continent américain de St-Johns	rouge, devenant légèrement rouge	orangé	—	—	—	jaune-orangé
8	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	rouge, devenant rouge-rose	—	pourpre au point de contact, devenant rouge	brun-jaunâtre	fortement pourpre, passant au rouge-rose.	orangé
9	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	rouge, devenant rouge-rose	jaune	rouge, devenant rouge-rose	jaune	pourpre, passant au rouge-rose	jaune
10	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	—	rouge	pourpre au point de contact, devenant rouge	—	—	—
11	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	—	brun foncé	pourpre au point de contact, passant au rouge	brune	—	noirâtre
12	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	—	brune	—	—	—	brunâtre
13	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	—	—	—	—	pourpre foncé, devenant rouge	noire
14	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	—	—	—	noire	—	—
15	Huile de foie de morue américaine, Bureau des Pêcheurs.	—	—	—	jaune	—	brun noir



10	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	pourpre au point de contact, passant au rouge rouge, devenant rouge-rosé	brun-jaunâtre	pourpre, foncé, devenant rouge	orangé
17	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	rouge, devenant rouge-rosé	—	—	jaune-brun
18	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	—	—	—	—
19	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	—	—	—	—
20	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	pourpre, devenant rouge-rosé	jaunâtre	—	orangé
21	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	rouge, devenant rouge-rosé	jaune	—	jaune
22	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	—	—	—	—
23	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	—	—	—	—
24	Huile de foie de morue améri- caine, Bureau des Poisson- neries.	—	—	—	—	—	—
25	Huile de foie de <i>Urophycis</i> <i>tenius</i> , Bureau des Poisson- neries.	jaune	légèrement rougeâtre	pourpre au point de contact, devenant rouge	—	—	jaune orangé
26	Huile de foie de <i>Brosnias</i> <i>brosme</i> , Bureau des Poisson- neries.	jaune-brun	—	légèrement rouge, devenant rouge-rosé	brun-rougeâtre	pourpre, devenant rouge, puis brune	brune
27	Huile de foie de <i>Mola mola</i> , Bureau des Poissonneries.	jaune	Rouge, devenant rouge-rosé	rouge, devenant rouge-rosé	jaune	rouge foncé	orangé
28	Huile de foie de <i>Pollachius</i> <i>virens</i> , Bureau des Poisson- neries.	—	—	—	—	pourpre devenant rouge-rosé	jaune
29	Huile de foie de <i>Squalus</i> <i>acanthias</i> , Bureau des Pois- sonneries.	brune	aucune coloration	brune	brune	pourpre, devenant brune	brune
30	Huile de foie de <i>Melanogra- mus aeglefinus</i> , Bureau des Poissonneries.	rouge brun	rouge, devenant rouge-rosé	rouge, devenant rouge-rosé	brun-rougeâtre	pourpre, devenant rouge	rouge-brun
31	Huile de foie de <i>Brosnias</i> <i>brosme</i> norvégienne de Ber- gen.	jaune	—	—	jaune	pourpre, devenant rouge-rosé	jaune
32	Huile de foie de <i>Pollachius</i> <i>virens</i> norvégienne de Ber- gen.	—	—	—	—	—	—

en une coloration *rouge-rose* et qui devient finalement *brun-jaunâtre*.

L'auteur a reconnu que la coloration obtenue dépend de la grosseur de la goutte de  $\text{SO}^4\text{H}^4$  ajoutée ; si la goutte est petite, le changement de couleur est très lent, et l'on obtient, en premier lieu, à la place de la coloration rouge-violet, une belle coloration bleue, puis une coloration rouge-violet et finalement une coloration rouge ou rouge-brunâtre.

Si, au contraire, la goutte de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  est grosse, le changement de couleur est si rapide que la coloration bleue n'apparaît presque pas ; c'est la coloration rouge-violet qui se produit instantanément.

Si l'on emploie le sulfure de carbone comme dissolvant, à la place du chloroforme, comme l'indique la Pharmacopée germanique, la coloration bleue ne se produit pas ; on obtient une coloration rouge-violet, qui devient presque immédiatement brunâtre. Cette réaction appartient malheureusement à toutes les huiles de foie de poisson.

L'auteur a appliqué ces essais à toutes les huiles de poisson, et il a trouvé, pour toutes, une réaction identique, d'où il conclut que ces caractères n'ont aucune valeur pour identifier les huiles de foie de morue des huiles de poisson. Il a remarqué aussi que les huiles extraites du foie du chien de mer et d'une espèce de requin donnent aussi cette réaction.

D'un autre côté, il a constaté également que les huiles de foie de morue, après avoir été exposées à l'action de la lumière et de l'air pendant un temps très long, donnent, à la place de la coloration bleue, une coloration rougeâtre.

*Essai n° 2.* — Si une baguette de verre, mouillée de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , est plongée dans quelques gouttes d'huile placées sur une soucoupe de porcelaine, une coloration violette doit se produire.

Cette coloration est sans doute due à la présence de la même substance qui produit la coloration bleue dans le premier essai ; elle a la même valeur. Toutes les huiles de foie de morue et celles de poisson la donnent.

*Essai n° 3.* — Si 2 ou 3 gouttes d' $\text{AzO}^3\text{H}$  fumant sont versées sur les bords d'un verre de montre contenant 10 à 15 gouttes d'huile, une coloration *rouge* se produit au point de contact. Si l'on agite le mélange avec une baguette de verre, la coloration devient rouge-rosé, pour se transformer ensuite en jaune-citron (caractères distinctifs d'avec les huiles de phoque, qui ne donnent au début aucun changement de coloration, et des autres huiles de poisson, qui deviennent bleues, puis brunes et jaunes).

On sait que l'essai à  $\text{AzO}^3\text{H}$  peut être considéré comme le meilleur essai pour caractériser les huiles de foie de morue.

L'auteur a trouvé une grande différence dans l'essai ci-dessus suivant les variations de la concentration de  $\text{AzO}^3\text{H}$  employé. Une

série d'expériences a été faite sur des huiles variées avec des acides de concentration différente: 1<sup>o</sup> l'acide ordinaire (D=1,40); 2<sup>o</sup> l'acide fumant (D=1,46), et 3<sup>o</sup> l'acide fumant (D=1,49). L'acide de densité 1,40 est évidemment trop faible pour donner une réaction satisfaisante, quoiqu'il donne la coloration rouge-rose caractéristique avec beaucoup d'huiles de foie de morue.

Le tableau précédent (p. 342 et 343) montre les différences de coloration produites par les divers acides :

La première huile étudiée, qui est une huile norvégienne de qualité supérieure, peut être considérée comme type, et elle donne exactement toutes les colorations indiquées par l'essai n<sup>o</sup> 3; toutes les huiles de Norvège, du reste, donnent sensiblement les mêmes résultats. Il est bon de noter qu'en employant l'acide de densité 1,49, au lieu d'obtenir la coloration rouge, on obtient, au point de contact de l'huile et de l'acide, une coloration pourpre, qui passe au rouge-rosé, puis au jaune. Avec les huiles américaines, au contraire, on obtient des colorations toutes différentes.

En résumé, on peut conclure que les essais indiqués par la Pharmacopée des Etats-Unis sont très satisfaisants pour l'étude des huiles de foie de morue norvégiennes, mais ne sont pas applicables aux huiles américaines, qui donnent lieu à de nombreuses variations dans les colorations, et aussi que l'essai à l'AzO<sup>3</sup>H peut donner lieu à des résultats tout à fait erronés, même avec les huiles pures de foie de morue de provenance américaine.

H. C.

**Huile de foie de morue et huile de phoque.** — MM. THOMPSON et DUNLOP (*British and colonial Druggist*, 1906, p. 51). — Les auteurs ont examiné à l'état frais trois échantillons A, B et C d'une huile de foie de morue authentique; l'essai de ces mêmes échantillons, conservés pendant trois ans dans des bouteilles mal bouchées et par conséquent oxydés, a donné les résultats suivants :

	A		B		C
	Fraîche	Oxydée	Fraîche	Oxydée	Oxydée
Indice d'iode . . . .	167.3	164.2	153.7	134.4	136.5
Indice réfractométrique	78	79	75.7	77.3	80.3
Indice de saponification.	18.79	19.07	18.60	19.70	19.14
Densité à 15° . . . .	0.9263	0.9321	0.9248	0.9378	0.9368
Acides libres (en acide oléique) . . . . .	1.2	3.01	0.2	2.25	1.21
Indice Reichert-Meisll .	0.4	1.4	0.5	3.3	2.0

Ces chiffres montrent que, dans l'huile oxydée, l'indice d'iode baisse, tandis que les autres nombres augmentent.

Dans l'essai d'une huile de foie de morue, on doit tenir compte de toutes les déterminations, ainsi que de l'odeur et de la saveur.

Les huiles vieilles et oxydées donnent une coloration brune avec  $\text{SO}_2\text{H}^2$ , au lieu de la coloration violette que donne l'huile fraîche.

Les auteurs ont examiné une huile de phoque qui présentait, hors l'odeur et la saveur, tous les caractères de l'huile de foie de morue authentique, y compris la coloration violette avec  $\text{SO}_2\text{H}^2$ , qu'on présente à tort comme caractéristique de l'huile de foie de morue. D'ailleurs, on a déjà fait la même constatation pour l'huile de marsouin.

La falsification de l'huile de foie de morue par l'huile de phoque serait difficile à reconnaître.

---

**Analyse des émulsions.** — MM. L. F. KEBLER et HOOVER (*American Druggist*, 1906, p. 5). — Dans un important mémoire, les auteurs exposent leur méthode d'analyse des émulsions et indiquent les procédés de recherche et de dosage. Les opérations à effectuer consistent à rechercher et doser les cendres, les matières volatiles, les graisses, l'alcool et les sucres ; à rechercher certains agents émulsionnants, tous les corps solubles dans l'eau, les enzymes, l'acide salicylique et les salicylates, l'acide benzoïque et les benzoates, la saccharine, la lécithine. Des résultats analytiques complètent ce long et intéressant travail.

A. D.

---

**Dosage du glycogène.** — M. E. PFLÜGER (*Zeits. f. analyt. Chem.*, 1905, p. 580.) — 100 gr de produit sont introduits dans une solution bouillante de potasse à 60 p. 100, et l'on chauffe pendant 2 heures ; après refroidissement, on verse dans un bécher ; on ajoute 200 cc. d'eau et 400 cc. d'alcool à 96° ; après avoir laissé déposer le précipité, on filtre sur un filtre suédois de 15 centimètres de diamètre ; on lave le précipité d'abord avec un mélange de 1 vol. de potasse à 15 p. 100 et 2 vol. d'alcool à 96°, puis avec de l'alcool à 66°. Le précipité est dissous dans l'eau bouillante ; le filtre et la partie non dissoute sont soumis à l'ébullition avec l'eau ; la solution est neutralisée ; on ne filtre que s'il y a beaucoup d'albumine séparée ; on ajoute 2,2 p. 100 de chlorure de sodium ; après un contact de 3 heures et après refroidissement, on neutralise ; on filtre et l'on examine au polarimètre ; la quantité de sucre, multipliée par 0,927, donne la valeur en glycogène.

L. G.

---

**Dosage cryoscopique de l'alcool éthylique en solution aqueuse.** — M. GAURT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 106). — D'après l'auteur, l'abaissement du point de congélation des solutions aqueuses d'alcool éthylique est sensiblement proportionnel à la teneur en alcool de ces solutions, lorsque la

proportion d'alcool est comprise entre 0 et 7 p. 100. On peut donc, pour les solutions dont le titre alcoolique ne dépasse pas 7 p. 100, mesurer leur richesse alcoolique à l'aide du cryoscope. Le résultat est obtenu avec une approximation de 0,025 p. 100.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Le salpêtre et les azotates ; Les Explosifs, les Phosphates, les Engrais, le Phosphore, l'Acide phosphorique, les Allumettes**, par H. PÉCHEUX, professeur à l'École nationale d'Arts et Métiers d'Aix. 1 vol. de 96 pages avec 19 figures (J.-B. Baillièrre et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 fr. 50 — Le salpêtre est un produit chimique dont l'industrie et l'agriculture font un emploi très spécial, l'une pour la fabrication des poudres et des feux de pyrotechnie, l'autre pour la préparation des engrais chimiques. Ce sel, dont la préparation est lente et coûteuse, doit être obtenu avec un grand degré de pureté pour la fabrication de la poudre ; son emploi en agriculture ne nécessite pas une pureté aussi grande.

La matière première de la préparation du salpêtre est le nitre du Chili, dont M. Pécheux décrit l'extraction et les modes d'emploi ; ce nitrate est plus abondant, sur le marché du monde, que le salpêtre ; car, outre son application à la fabrication du salpêtre, il sert encore à préparer des engrais et des feux de pyrotechnie ; ces deux nitrates sont donc inséparables dans l'histoire des explosifs et de leurs matières premières.

Les explosifs, en assez grand nombre, qu'utilisent les armes de guerre et les travaux du génie ou de la marine, ainsi que la pyrotechnie, sont décrits après les deux nitres fondamentaux. M. Pécheux fournit la composition de chacune des principales poudres actuellement en usage et indique leur mode de préparation industrielle.

Les phosphates (naturels ou artificiels) qu'on prépare pour les besoins de l'agriculture, les engrais chimiques (naturels ou artificiels, animaux, végétaux, minéraux, mixtes) sont décrits ensuite, au point de vue de leur composition chimique et de leur fabrication.

Ce petit volume de *l'Encyclopédie technologique et commerciale* se termine par l'extraction du phosphore ambré, l'étude de ses propriétés et de ses applications à la préparation du phosphore rouge, ainsi qu'à celle des allumettes chimiques.

---

**L'alcool dénaturé**, par VARENNE, docteur de l'Université de Paris, membre de la Commission extra-parlementaire de l'alcool. 1 vol. de 169 pages (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix : 2 fr. 50. — L'alcool dénaturé, déjà très employé, est destiné à prendre une place fort importante parmi les matières premières de l'industrie, qui trouve en lui une source puissante d'énergie. A ce titre, il méritait une étude spéciale, qui n'avait pas encore été faite et que donne le présent ouvrage, dans lequel l'examen de ce produit a été limité à une étude générale, abstraction faite des nombreux détails que son importance ne pouvait manquer de fournir.

Après un historique de l'alcool dénaturé depuis son origine, qui

remonte à 1814, l'auteur passe à sa composition et fait l'étude de ses produits constituants.

L'alcoométrie de l'alcool dénaturé, ainsi que son analyse, forment deux parties essentielles, à chacune desquelles est consacré un chapitre spécial.

L'alcool dénaturé étant encore trop souvent détourné de son véritable rôle utilitaire par l'emploi frauduleux qui en est fait dans les liquides destinés à l'alimentation, il était indispensable de le signaler ; aussi, l'ouvrage fournit-il, sur ce sujet, un certain nombre d'excellentes pages.

Régi par une réglementation administrative qui s'efforce d'être bienveillante, l'alcool dénaturé a donné lieu à un certain nombre de règlements, dont quelques-uns ont été abrogés ou modifiés ; un chapitre, consacré à la partie administrative, donne tous ceux qui sont actuellement en vigueur et que, suivant le proverbe, nul ne doit ignorer, du moins parmi les producteurs et les consommateurs.

Enfin, cette question de l'alcool dénaturé ayant été mise à l'étude d'une Commission extra-parlementaire, l'ouvrage donne les résultats des travaux de cette Commission et se termine par le rapport magistral de M. Troost, Président de l'Académie des sciences.

---

**La réglementation du travail dans l'Industrie**, par L. GRILLET, inspecteur du travail dans l'industrie, 1 vol. de 172 pages (Gauthier-Villars, éditeurs, quai des Grands-Augustins, 55, Paris). Prix 2 fr. 50. — Ce volume est le deuxième d'une série dans laquelle l'auteur s'est proposé d'étudier, en se plaçant exclusivement au point de vue industriel, la législation ouvrière française.

Dans un premier volume : *La législation des accidents du travail*, il avait exposé la législation et fixé la jurisprudence en matière de responsabilité des accidents survenus aux ouvriers de l'industrie. Dans le présent ouvrage, il étudie, spécialement pour les chefs d'entreprise, les conditions du travail dans les établissements industriels.

Laissant de côté les questions d'hygiène et de sécurité du travail, qui feront l'objet d'une étude approfondie dans les deux volumes qui compléteront cette série, l'auteur, après avoir très clairement exposé ce qu'il faut entendre par industrie, par établissements industriels, passe en revue les prescriptions diverses relatives à l'admission au travail, à la durée du travail, au travail de nuit et au repos hebdomadaire, aux tolérances et aux dérogations, au contrôle de l'inspection, etc.

Une analyse, même succincte, de cet ouvrage nous entraînerait trop loin. Néanmoins, il est deux points sur lesquels nous appelons tout particulièrement l'attention de nos lecteurs.

Au sujet de la durée du travail, M. Grillet établit, dans une étude théorique et pratique de la journée de dix heures, quelle est l'influence de la réduction de la durée du travail journalier sur le rendement industriel, et il fixe expérimentalement, et non *a priori*, quelle est, pour la grande majorité des industries, la limite maxima de la durée de la journée pour laquelle le rendement journalier est le plus élevé, celle, par suite, pour laquelle le travail de l'ouvrier peut être le plus intensif. Nous aurons montré toute l'importance de cette étude lorsque nous aurons dit qu'elle a été honorée d'une médaille de bronze à

l'Exposition de Saint-Louis et que ses conclusions ont été adoptées par plusieurs Syndicats patronaux très importants.

Un deuxième point intéressant est le chapitre consacré aux tolérances et aux dérogations. Les lois de 1848, de 1892 et de 1900 qui régissent la durée du travail dans l'industrie, et les décrets de 1893 et 1902 donnent le droit aux chefs d'entreprise de prolonger temporairement la durée de la journée dans certains cas, afin de leur permettre d'effectuer des travaux indispensables, urgents ou pressés. Or, beaucoup d'industriels ignorent ou connaissent mal ces dispositions, qui ont pour but de donner plus de souplesse à l'industrie. Par exemple, dans l'imprimerie, une grande majorité de patrons n'a qu'une connaissance imparfaite des prescriptions qui les autorisent à prolonger dans certaines conditions, jusqu'à 14 heures par jour, la durée du travail. La lecture de ce chapitre rendra donc aux chefs d'industrie les plus grands services.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Décret portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi sur les fraudes en ce qui concerne les boissons, les denrées alimentaires et les produits agricoles.** — Le Président de la République française, sur le rapport des ministres de la justice, de l'intérieur, des finances, de l'agriculture et du commerce, de l'industrie et du travail,

Vu la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles et, notamment, l'article 11 ainsi conçu :

« Il sera statué par des règlements d'administration publique sur les mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi, notamment en ce qui concerne :

« 3<sup>o</sup> Les formalités prescrites pour opérer des prélèvements d'échantillons et procéder contradictoirement aux expertises sur les marchandises suspectes ;

« 4<sup>o</sup> Le choix des méthodes d'analyses destinées à établir la composition, les éléments constitutifs et la teneur en principes utiles des produits ou à reconnaître leur falsification ;

« 5<sup>o</sup> Les autorités qualifiées pour rechercher et constater les infractions à la présente loi, ainsi que les pouvoirs qui leur seront conférés pour recueillir des éléments d'information auprès des diverses administrations publiques et des concessionnaires de transports » ;

Le conseil d'Etat entendu,

Décète :

### TITRE I<sup>er</sup>.

#### ORGANISATION ET FONCTIONNEMENT DU SERVICE DES PRÉLÈVEMENTS.

Art. 1<sup>er</sup>.— Le service chargé de rechercher et de constater les infrac-

tions à la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 est organisé par l'Etat, avec le concours éventuel des départements et des communes.

Le fonctionnement de ce service est assuré, sous l'autorité du ministre de la justice, du ministre de l'agriculture et du ministre du commerce, de l'industrie et du travail, dans les départements par les préfets, à Paris et dans le ressort de la préfecture de police par le préfet de police.

Art. 2. — Les autorités qui ont qualité pour opérer des prélèvements sont :

Les commissaires de police.

Les commissaires de la police spéciale des chemins de fer et des ports.

Les agents des contributions indirectes et des douanes agissant à l'occasion de l'exercice de leurs fonctions.

Les inspecteurs des halles, foires, marchés et abattoirs.

Les agents des octrois et les vétérinaires sanitaires peuvent être individuellement désignés par les préfets pour concourir à l'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 et commissionnés par eux à cet effet.

Dans le cas où des agents spéciaux seraient institués par les départements ou les communes pour concourir à l'application de ladite loi, ces agents devront être agréés et commissionnés par les préfets.

Art. 3. — Une Commission permanente est instituée, près les ministères de l'agriculture et du commerce, de l'industrie et du travail, pour l'examen des questions d'ordre scientifique que comporte l'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905. Cette Commission est obligatoirement consultée pour la détermination des conditions matérielles des prélèvements, l'organisation des laboratoires et la fixation des méthodes d'analyse à imposer à ces établissements.

Art. 4. — Des prélèvements d'échantillons peuvent, en toutes circonstances, être opérés d'office dans les magasins, boutiques, ateliers, voitures servant au commerce, ainsi que dans les entrepôts, les abattoirs et leurs dépendances, les halles, foires et marchés, et dans les gares ou ports de départ et d'arrivée.

Les prélèvements sont obligatoires dans tous les cas où les boissons, denrées ou produits paraissent falsifiés, corrompus ou toxiques.

Les administrations publiques sont tenues de fournir aux agents désignés à l'article 2 tous éléments d'information nécessaires à l'exécution de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905.

Les entrepreneurs de transport sont tenus de n'apporter aucun obstacle aux réquisitions pour prises d'échantillons et de représenter les titres de mouvement, lettres de voiture, récépissés, connaissements et déclarations dont ils sont détenteurs.

Art. 5. — Tout prélèvement comporte quatre échantillons, l'un destiné au laboratoire pour analyse, les trois autres éventuellement destinés aux experts.

Art. 6. — Tout prélèvement donne lieu, séance tenante, à la rédaction sur papier libre d'un procès-verbal.

Ce procès-verbal doit porter les mentions suivantes :

1<sup>o</sup> Les nom, prénoms, qualité et résidence de l'agent verbalisateur ;

2<sup>o</sup> La date, l'heure et le lieu où le prélèvement a été effectué ;



3° Les nom, prénoms, profession, domicile ou résidence de la personne chez laquelle le prélèvement a été opéré. Si le prélèvement a lieu en cours de route, les noms et domiciles des personnes figurant sur les lettres de voiture ou connaissements comme expéditeurs ou destinataires ;

4° La signature de l'agent verbalisateur.

Le procès-verbal doit, en outre, contenir un exposé succinct des circonstances dans lesquelles le prélèvement a été opéré, relater les marques et étiquettes apposées sur les enveloppes ou récipients, l'importance du lot de marchandise échantillonné, ainsi que toutes les indications jugées utiles pour établir l'authenticité des échantillons prélevés et l'identité de la marchandise.

Le propriétaire ou détenteur de la marchandise, ou, le cas échéant, le représentant de l'entreprise de transport, peut, en outre, faire insérer au procès-verbal toutes les déclarations qu'il juge utiles. Il est invité à signer le procès-verbal ; en cas de refus, mention en est faite par l'agent verbalisateur.

Art. 7. — Les prélèvements doivent être effectués de telle sorte que les quatre échantillons soient autant que possible identiques.

A cet effet, des arrêtés ministériels, pris de concert entre le ministre de l'agriculture et le ministre du commerce, de l'industrie et du travail, sur la proposition de la Commission permanente, déterminent, pour chaque produit ou marchandise, la quantité à prélever, les procédés à employer pour obtenir des échantillons homogènes, ainsi que les précautions à prendre pour le transport et la conservation de ces échantillons.

Art. 8. — Tout échantillon prélevé est mis sous scellés. Ces scellés sont appliqués sur une étiquette composée de deux parties, pouvant se séparer et être ultérieurement rapprochées, savoir :

1° Un talon, qui ne sera enlevé que par le chimiste au laboratoire après vérification du scellé. Ce talon ne doit porter que les indications suivantes : nature du produit, dénomination sous laquelle il est mis en vente, date du prélèvement et numéro sous lequel les échantillons sont enregistrés au moment de leur réception par le service administratif ;

2° Un volant, qui porte ces mêmes mentions, mais où sont inscrits, en outre, les nom et adresse du propriétaire ou détenteur de la marchandise, ou, en cas de prélèvement en cours de route, ceux des expéditeurs et des destinataires.

Ce volant est signé par l'auteur du procès-verbal.

Art. 9. — Aussitôt après avoir scellé les échantillons, l'agent verbalisateur, s'il est en présence du propriétaire ou détenteur de la marchandise, doit le mettre en demeure de déclarer la valeur des échantillons prélevés.

Le procès-verbal mentionne cette mise en demeure et la réponse qui a été faite.

Un récépissé détaché d'un livre à souche est remis au propriétaire ou détenteur de la marchandise. Il y est fait mention de la valeur déclarée.

En cas de prélèvement en cours de route, le représentant de l'entreprise de transport reçoit, pour sa décharge, un récépissé indiquant la nature et la quantité des marchandises prélevées.

Art. 10. — Le procès-verbal et les échantillons sont, dans les vingt-quatre heures, envoyés par l'agent verbalisateur à la préfecture du département où le prélèvement a été effectué et, à Paris ou dans le ressort de la préfecture de police, au préfet de police.

Toutefois, en vue de faciliter l'application de la loi, des décisions ministérielles pourront autoriser l'envoi des échantillons aux sous-préfectures ou à tout autre service administratif.

Le service administratif qui reçoit ce dépôt l'enregistre, inscrit le numéro d'entrée sur les deux parties de l'étiquette que porte chaque échantillon et, dans les vingt-quatre heures, transmet l'un de ces échantillons au laboratoire dans le ressort duquel le prélèvement a été effectué.

Le talon seul suit l'échantillon au laboratoire.

Le volant, préalablement détaché, est annexé au procès-verbal. Les trois autres échantillons sont conservés par la préfecture.

Toutefois, si la nature des denrées ou produits exige des mesures spéciales de conservation, les quatre échantillons sont envoyés au laboratoire, où ces mesures sont prises conformément aux arrêtés ministériels prévus à l'article 7. Dans ce cas, les quatre volants sont détachés des talons et annexés au procès-verbal.

Art 11. — Les laboratoires créés par les départements et les communes peuvent être admis, concurremment avec ceux de l'Etat, à procéder aux analyses lorsqu'ils ont été reconnus en état d'assurer ce service et agréés par une décision ministérielle prise sur l'avis conforme de la Commission permanente.

## TITRE II.

### FONCTIONNEMENT DES LABORATOIRES.

Art. 12. — Des arrêtés ministériels, pris de concert entre le ministre de l'agriculture et le ministre du commerce, de l'industrie et du travail, déterminent le ressort des laboratoires admis à procéder à l'analyse des échantillons.

Pour l'examen des échantillons, les laboratoires ne peuvent employer que les méthodes indiquées par la Commission permanente.

Ces analyses sont à la fois d'ordre qualitatif et quantitatif. L'examen comprend notamment les recherches microscopiques, spectroscopiques, polarimétriques, réfractométriques, cryoscopiques, susceptibles de fournir des indications sur la pureté des produits, la recherche des antiseptiques et des colorants étrangers.

Ces méthodes sont décrites en détail par des arrêtés pris de concert entre le ministre de l'agriculture et le ministre du commerce, de l'industrie et du travail, après avis de la Commission permanente.

Art. 13. — Le laboratoire qui a reçu pour analyse un échantillon, dresse, dans les huit jours de la réception, un rapport où sont consignés les résultats de l'examen et des analyses auxquels cet échantillon a donné lieu.

Ce rapport est adressé au préfet du département d'où provient l'échantillon ; à Paris et dans le ressort de la préfecture de police, le rapport est adressé au préfet de police.

Art. 14. — Si le rapport du laboratoire ne révèle aucune infraction à la loi du 1<sup>er</sup> août 1903, le préfet en avise sans délai l'intéressé.

Dans ce cas, si le remboursement des échantillons est demandé, il s'opère d'après leur valeur au jour du prélèvement, aux frais de l'Etat, au moyen d'un mandat délivré par le préfet, sur représentation du récépissé prévu à l'article 9.

Art. 15. — Dans le cas où le rapport du laboratoire signale une infraction à la loi du 1<sup>er</sup> août 1903, le préfet transmet sans délai ce rapport au procureur de la République.

Il y joint le procès-verbal et les trois échantillons réservés.

S'il s'agit de vins, bières, cidres, alcools ou liqueurs, avis doit être donné par le préfet au directeur des contributions indirectes du département.

Art. 16. — Des arrêtés ministériels, pris de concert entre le ministre de l'agriculture et le ministre du commerce, de l'industrie et du travail, déterminent dans quelle forme les laboratoires doivent rendre compte périodiquement aux préfets du nombre des échantillons analysés, du résultat de ces analyses et signaler les nouveaux procédés de fraude révélés par l'examen des échantillons.

### TITRE III.

#### FONCTIONNEMENT DE L'EXPERTISE CONTRADICTOIRE.

Art. 17. — Le procureur de la République informe l'auteur présumé de la fraude qu'il est l'objet d'une poursuite. Il l'avise qu'il peut prendre communication du rapport du directeur du laboratoire et qu'un délai de trois jours francs lui est imparti pour faire connaître s'il réclame l'expertise contradictoire prévue à l'article 12 de la loi du 1<sup>er</sup> août 1903.

Art. 18. — S'il y a lieu à expertise, il est procédé à la nomination de deux experts, l'un désigné par le juge d'instruction, l'autre par la personne contre laquelle l'instruction est ouverte. Celle-ci a toutefois le droit de renoncer à cette désignation et de s'en rapporter aux conclusions de l'expert désigné par le juge.

Les experts sont choisis sur les listes spéciales de chimistes experts dressées, dans chaque ressort, par les cours d'appel ou les tribunaux civils.

L'inculpé pourra toutefois choisir son expert sur les listes dressées par la cour d'appel ou le tribunal civil du ressort d'où il aura déclaré que provient la marchandise suspecte.

Art. 19. — Chaque expert est mis en possession d'un échantillon.

Le juge d'instruction donne communication aux experts des procès-verbaux de prélèvement, ainsi que des factures, lettres de voiture, pièces de régie, et, d'une façon générale, de tous les documents que la personne mise en cause a jugé utile de produire ou que le juge s'est fait remettre.

Aucune méthode officielle n'est imposée aux experts. Ils opèrent à leur gré, ensemble ou séparément, chacun d'eux étant libre d'employer les procédés qui lui paraissent le mieux appropriés.

Leurs conclusions sont formulées dans des rapports qui sont déposés dans le délai fixé par l'ordonnance du juge.

Art. 20. — Si les experts sont en désaccord, ils désignent un tiers expert pour les départager. A défaut d'entente pour le choix de ce tiers expert, il est désigné par le président du tribunal civil.

Le tiers expert peut être choisi en dehors des listes officielles.

Art 21. — Sur la demande des experts ou sur celle de la personne mise en cause, des dégustateurs, choisis dans les mêmes conditions que les autres experts, sont commis pour examiner les échantillons.

Art. 22. — Lorsque des poursuites sont décidées, s'ils s'agit de vins, bières, cidres, alcools ou liqueurs, le procureur de la République devra faire connaître au directeur des contributions indirectes ou à son représentant, dix jours au moins à l'avance, le jour et l'heure de l'audience à laquelle l'affaire sera appelée.

Art. 23. — Il n'est rien innové quant à la procédure suivie par l'administration des douanes et par l'administration des contributions indirectes pour la constatation et la poursuite de faits constituant à la fois une contravention fiscale et une infraction aux prescriptions de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905.

Art. 24. — En cas de non-lieu ou d'acquiescement, le remboursement de la valeur des échantillons s'effectue dans les conditions prévues à l'article 14 ci-dessus.

Art. 25. — Il sera statué ultérieurement sur les conditions d'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 à l'Algérie et aux colonies.

Art. 26. — Le ministre de la justice, le ministre de l'intérieur, le ministre des finances, le ministre de l'agriculture, le ministre du commerce, de l'industrie et du travail sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* et inséré au *Bulletin des lois*.

Fait à Rambouillet, le 31 juillet 1906.

A. FALLIÈRES.

Par le Président de la République :

*Le président du conseil, ministre de la justice,*

F. SARRIEN.

*Le ministre de l'intérieur,*

G. CLEMENCEAU.

*Le ministre des finances,*

R. POINCARÉ.

*Le ministre de l'agriculture,*

J. RUAU.

*Le ministre du commerce, de l'industrie et du travail,*

GASTON DOUMERGUE.

---

**Arrêté ministériel concernant le prélèvement des échantillons.** — Le ministre de l'Agriculture, le ministre du Commerce, du Travail et de l'Industrie,

Vu la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles ;

Vu le règlement d'administration publique en date du 31 juillet 1906, rendu pour l'application de la loi ;

Vu notamment l'article 3 du dit décret, établissant que l'avis de la Commission technique permanente, instituée par décret du 15 décembre 1905, est obligatoire pour la détermination des conditions matérielles des prélèvements d'échantillons ;

Vu l'article 7 du même décret, portant que la Commission technique permanente déterminera pour chaque produit la quantité à prélever, les précautions à prendre pour le transport et la conservation des échantillons et enfin les procédés à employer pour obtenir des échantillons bien homogènes ;

Vu l'avis de la Commission technique permanente ;  
Sur le rapport du Directeur de l'Agriculture,

Arrêtent :

Article premier. — Chaque prélèvement comporte toujours la prise de quatre échantillons.

Ces quatre échantillons doivent être identiques.

Art. 2. — Les échantillons prélevés doivent remplir les conditions suivantes :

#### I. — LIQUIDES.

A. *Liquides vendus en litres, demi-litres, bouteilles, demi-bouteilles, flacons, cruchons, portant des cachets, marques et étiquettes d'origine.*

1. *Vins, vinaigres, cidres, poirés.* — Un litre ou une bouteille par échantillon.

2. *Bières.* — Une bouteille ou une canette.

3. *Eaux-de-vie, cognac, armagnac, rhum, kirsch, apéritifs divers, liqueurs, sirops.* — Une bouteille de 75 centilitres ou un demi-litre par échantillon.

4. *Huiles.* — Une bouteille ou une carafe d'un demi-kilogramme par échantillon.

5. *Lait stérilisé.* — Une bouteille ou une carafe d'un demi-litre par échantillon.

6. *Eau de-vie blanche, esprit-de-vin, alcool dénaturé, alcool à brûler.*

(Ces produits sont généralement vendus en litres).

Déboucher l'un de ces litres et en partager le contenu dans quatre flacons d'un quart de litre, propres et secs, qu'on bouchera avec des bouchons neufs.

On mentionnera au procès-verbal la disposition et le libellé des étiquettes portées sur le litre ainsi employé ; si possible, décoller ces étiquettes et les joindre au procès-verbal.

#### B. — *Liquides contenus dans des fûts, réservoirs, bidons, estagnons, intacts ou en vidange.*

Les quatre échantillons devront provenir d'un même récipient. Si celui-ci n'est pas encore entamé, s'il est intact, on devra relever minutieusement toutes les marques, cachets ou inscriptions dont le récipient est revêtu pour les mentionner au procès-verbal, avant de procéder au prélèvement, lequel se fera, soit en piquant le fût avec un foret ou une vrille, soit par tout autre moyen approprié.

On tirera dans un vase quelconque, sec et propre (baquet, terrine, broc, etc.), une quantité de liquide suffisante pour constituer les quatre échantillons, puis on répartira ce liquide entre les quatre bouteilles de prélèvement.

Si l'on ne dispose pas d'un vase sec et propre et qu'on soit dans

L'obligation de remplir les quatre bouteilles de prélèvement en tirant directement au fût, par exemple, on devra s'y prendre à deux reprises, c'est-à-dire qu'on commencera par remplir les quatre bouteilles à moitié seulement, puis on les reprendra, dans le même ordre, pour achever de les remplir.

On indiquera soigneusement au procès-verbal la nature du récipient d'où l'on aura tiré le liquide prélevé, sa contenance approximative et, s'il était en vidange, la quantité de liquide qu'il contenait encore au moment du prélèvement.

Dans le cas où le liquide a été mis en bouteilles prêtes à la vente, par le détaillant, on débouchera un nombre suffisant de bouteilles dont on mélangera le contenu dans un vase sec et propre, et l'on remplira avec ce liquide les quatre bouteilles de prélèvement.

Les précautions spéciales à chaque cas, ainsi que les quantités à prélever pour chaque échantillon, sont indiquées ci-après.

Les bouteilles de prélèvement devront toujours être propres et sèches, complètement remplies et bouchées avec des bouchons de liège neufs.

7. *Vins.* — Bouteilles d'un litre ou de 800 centimètres cubes au moins, autant que possible en verre blanc, entièrement propres, sèches, sans aucune odeur.

Elles seront, si elles ont déjà servi, lavées à l'eau de cristaux à 5 p. 100, rincées à l'eau froide, puis complètement égouttées. Si elles doivent servir aussitôt après le lavage, elles subiront un second rinçage avec un centilitre du vin prélevé.

Sur wagon-réservoir, la prise du volume nécessaire se fera par le robinet de tirage, après avoir laissé écouler et rejeté le premier centilitre.

Sur fût, la prise se fera à l'aide d'un trou de fausset fait au foret sur l'un des fonds, à 10 centimètres environ des bords; le trou sera garni d'un ajustage métallique d'écoulement, et celui-ci sera assuré par un trou de fausset fait à la partie supérieure du fût.

On devra avoir soin que les bouteilles ne soient pas plus froides que le vin au moment de l'embouteillage.

8. *Laits.* — Un quart de litre par échantillon, soit un litre pour les quatre échantillons. On prélèvera dans des bouteilles de verre blanc propres, sèches et sans odeur. Avant de les boucher, on introduira dans chacune d'elles une pastille rouge spéciale de bichromate de potasse.

Lorsque le prélèvement portera sur du lait en cours de débit, c'est-à-dire placé dans une terrine, sur le comptoir ou dans un pot ouvert, on mélangera soigneusement avec une louche le lait avec la crème montée à la surface avant de remplir les bouteilles de prélèvement.

Si le prélèvement porte sur des pots ou bidons intacts, on relèvera la nature des cachets et des marques dont ils sont revêtus avant de procéder à leur ouverture; on en fera mention au procès-verbal.

On transvasera le lait du pot sur lequel on se propose de faire un prélèvement dans un pot semblable, puis on le reversera dans le premier; ce double transvasement n'a d'autre but que de rendre le liquide homogène, c'est-à-dire de mélanger le lait avec sa crème. On prélèvera alors le lait au moyen d'une louche, et, en se servant d'un entonnoir, on remplira les quatre bouteilles.

Si l'on ne dispose pas d'un pot vide pour effectuer le transvasement favorable au mélange du lait avec sa crème, on agitera fortement le pot avant de l'ouvrir, puis on s'efforcera d'en rendre le contenu homogène en le brassant avec la louche; on devra alors en verser quelques litres dans un vase quelconque, sec et propre, et se servir de ce liquide pour remplir les quatre fioles de prélèvement. Si l'on ne dispose d'aucun vase sec et propre convenable, on prendra directement dans le pot avec la louche, et l'on remplira tout d'abord les bouteilles de prélèvement à moitié seulement, puis on les reprendra dans le même ordre pour achever de les remplir.

On pourra faire autant de prélèvements, c'est-à-dire prélever autant de fois quatre échantillons qu'il y a de pots.

On pourra aussi faire un prélèvement moyen sur plusieurs pots. Dans ce cas, après avoir agité soigneusement ceux-ci, on versera quelques litres de chacun d'eux dans un pot vide ou dans un vase sec et propre, et l'on remplira les fioles de prélèvement avec ce mélange.

On indiquera au procès-verbal le nombre de pots ainsi employés à ce prélèvement moyen, ainsi que les marques et cachets dont ils étaient revêtus. On devra se munir, pour les prélèvements de laits, d'une louche et d'un entonnoir.

9. *Bières, cidres et poirés.* — Prélever un litre environ par échantillon dans des bouteilles résistantes (les bouteilles du genre Vichy suffisent). Le bouchon devra être maintenu soit avec une ficelle, soit avec du fil de fer.

Dans le cas de la bière, si celle-ci est tirée au fût au moyen d'une pompe, on aura soin de laisser perdre le liquide qui a séjourné dans les tuyaux de la pompe, soit un quart ou un demi-litre, avant de faire le prélèvement.

10. *Vinaigre.* -- Un litre.

11. *Eaux-de-vie, cognac, armagnac, rhum, kirsch, marcs, apéritifs divers* (absinthe, vermouth, bitter, amers, quinquinas, etc.), *liqueurs, sirops.* — Un demi litre.

12. *Huiles.* — Un quart de litre.

Si l'on constate la présence d'un dépôt ou si l'huile s'est épaissie, ce qui est le cas pour certaines huiles en hiver, on devra mélanger et prélever l'huile trouble. On devra prélever les échantillons dans des fioles d'un quart de litre, en verre blanc, autant que possible.

13. *Eaux-de-vie blanche, esprit-de-vin, alcool à brûler, alcool dénaturé.* — Un quart de litre.

## II. — MATIÈRES GRASSES, PATEUSES, SEMI-FLUIDES.

(A prélever en pots ou bocaux)

Pour les produits vendus en pots ou bocaux d'origine, on prélèvera quatre échantillons semblables, après s'être assuré que leurs marques, étiquettes ou cachets sont identiques.

14. *Moutardes.* — Pots de 75 grammes environ.

15. *Confitures, miels.* — Pots de 250 grammes environ.

Pour les produits vendus au détail, on placera les échantillons dans des pots de verre, de porcelaine, de terre vernissée du genre des pots employés habituellement pour les confitures; on s'assurera qu'ils sont

propres et secs. La matière prélevée sera recouverte d'un disque de papier paraffiné, parcheminé ou même de papier blanc ordinaire, puis on recouvrira le pot d'un papier propre, solide, qu'on liera avec une ficelle.

16. *Beurres, graisses alimentaires diverses, saindoux, fromages mous.* — 200 grammes environ par échantillon.

Pour les beurres, quand le prélèvement se fera sur la motte, on se servira du fil, du couteau ou de la sonde, et l'on aura soin de prendre en tous les points, en se rappelant que certaines mottes sont fourrées, c'est-à-dire que le milieu n'a pas la même qualité que l'extérieur. On prendra ainsi environ 800 grammes de matière, qu'on malaxera au couteau, sur une feuille de papier, et dont on fera quatre parts semblables, qui seront placées dans les pots de prélèvement.

17. *Confitures, compotes, miels.* — 200 grammes par échantillon. Prendre toutes précautions pour assurer la ressemblance des échantillons.

18. *Gâteaux mous* (éclairs, tartes, etc.). — 125 grammes par échantillon.

On constituera les échantillons par un même nombre de gâteaux semblables, si ceux-ci sont petits. S'il s'agit d'une pâtisserie, on prendra des tranches semblables.

19. *Moutarde en pâte.* — 75 grammes environ par échantillon.

Dans ce cas, le prélèvement ne se fera plus en pots du genre des pots à confiture, comme précédemment : on emploiera de petits pots de 100 grammes, qui pourront être bouchés au liège.

On recouvrira le bouchon d'une feuille de papier, qui sera fixée au moyen de ficelle.

### III. — MATIÈRES A PRÉLEVER EN BOCAUX POUR LA DESSICCATION.

Ces produits seront prélevés dans des bocaux propres et secs, qui seront bouchés avec un bouchon de liège propre et sans odeur. Le bouchon sera recouvert d'une feuille de papier, qu'on liera sur le col du bocal avec de la ficelle.

On prélèvera environ un kilogramme de matières, qu'on étalera sur une feuille de papier propre, puis, après avoir bien mélangé, on fera quatre tas semblables, égaux, qui constitueront les échantillons de prélèvement de 250 grammes environ.

20. *Cafés verts et grillés, en grains ou moulus.* — Dans le cas d'un café en poudre, on prélèvera en même temps, quand cela sera possible, le café grillé en grains dont le café moulu est dit provenir.

21. *Farines.* — Si le prélèvement porte sur un sac scellé, on prendra à la sonde dans toutes les parties du sac ; on recueillera le produit des sondages sur une feuille de papier, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la quantité nécessaire aux quatre échantillons.

22. *Sels de table, sel marin, sel raffiné, sel blanc.* — S'ils sont en boîtes ou en flacons d'origine, on en prélèvera quatre échantillons semblables de 250 grammes.

### IV. — PRODUITS SOLIDES OU EN POUDRE.

Lorsque ces produits seront vendus en paquets, sacs, boîtes, tubes,



flaçons d'origine, on prélèvera quatre échantillons semblables, après s'être assuré qu'ils sont identiques.

23. *Cacaos et chocolats en poudre ou granulés.* — Boîtes de 250 grammes.

24. *Thés.* — Boîtes ou paquets de 125 grammes.

25. *Chicorées.* — Paquets de 125 grammes.

26. *Produits de la confiserie.* — Boîtes, paquets ou flacons de 125 grammes.

27. *Pâtes alimentaires, tapioca, sagou, salep, arrow-root.* — Paquets ou boîtes de 125 grammes.

28. *Sucre vanillé ou à la vanilline.* — Sachets ou boîtes de 25 grammes.

29. *Moutarde en poudre.* — Boîtes de 125 grammes.

Lorsqu'on prélèvera des produits en poudre, en grains ou en petits fragments, vendus au détail, on prendra la quantité nécessaire à constituer les quatre échantillons ; on la placera sur une feuille de papier propre, puis on mélangera avec soin, et l'on partagera en quatre tas semblables formant les quatre échantillons ; chacun d'eux sera placé dans un sac de papier, qui ne devra pas porter de marques.

30. *Poivre en grains.* — 100 grammes par échantillon.

31. *Poivre en poudre, quatre épices, piment, gingembre, cannelle, muscade, girofle.* — Echantillon de 50 grammes.

Dans le cas où le produit aura été moulu par le débitant, on fera un prélèvement sur le produit en grains, ou entier, qui aura servi à préparer la poudre.

32. *Safran.* — 10 grammes par échantillon.

33. *Sucre en poudre.* — 125 grammes par échantillon.

34. *Thés.* — 125 grammes par échantillon.

35. *Pastilles et bonbons de chocolat, bonbons divers, boules de gomme, dragées, pastilles diverses.* — 125 grammes environ par échantillon.

36. *Pâtes alimentaires, semoules.* — 100 grammes par échantillon.

37. *Fleurages.* — 250 grammes par échantillon.

Pour les produits en tablettes, en bâtons, en pains, en pièces pouvant être débitées en les vendant à l'unité, on relèvera les marques, cachets et étiquettes dont ils sont revêtus, et l'on en mentionnera au procès-verbal le texte et la disposition. Chaque échantillon sera enveloppé d'une feuille de papier sans marques ou placé dans un sac de papier sans marques.

38. *Chocolat en tablettes, bâtons, croquettes, objets en chocolat.* — 125 grammes par échantillon.

39. *Pâtisseries sèches, petits fours, biscuits.* — 250 grammes par échantillon.

40. *Suc de réglisse.* — 50 grammes par échantillon.

41. *Vanille en gousses.* — Ce produit est généralement vendu en tubes de deux à trois gousses ; on prélèvera quatre tubes semblables.

Les produits suivants seront soigneusement enveloppés dans une feuille de papier parcheminé ou paraffiné, puis enfermés dans un sac de papier sans marque.

42. *Pain d'épice.* — 250 grammes par échantillon.

43. *Fruits secs, fruits confits ou glacés.* — 125 grammes par échantillon.

44. *Produits de la charcuterie : saucisses, cervelas, saucissons, andouilles, andouillettes, pâtés de foie, galantine, rillettes, fromage de cochon, jambons, salaisons, lard fumé ou salé, poissons fumés ou salés.* — 150 grammes par échantillon.

Prendre toutes précautions pour que les échantillons soient semblables.

46. *Fromages secs* (gruyère, hollandaise, roquefort, parmesan, etc.). — Prélever quatre morceaux aussi identiques que possible de 125 grammes chacun.

46. *Pain.* — Prélever quatre échantillons de 125 grammes environ chacun, aussi semblables que possible, dans un même pain ou dans deux pains semblables.

#### V. — CONSERVES.

On prélèvera quatre échantillons identiques, c'est-à-dire qu'on s'assurera qu'ils portent les mêmes inscriptions, qu'ils sont du même modèle et du même prix.

47. *Conserves de viande, gibier, volaille, poisson, légumes, fruits à l'huile, au vinaigre, au vin blanc, au sirop, au sel, etc., en boîtes en fer-blanc, terrines, bocaux ou flacons.* — On prélèvera quatre boîtes, terrines, bocaux ou flacons du plus petit modèle.

Paris, le 1<sup>er</sup> août 1906.

Gaston DOUMERGUE.

RUAU.

---

### 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michélet, 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.

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

**CHIMISTE** coloriste, diplômé, libéré du service militaire, demande place dans usine d'impression sur tissus. Ecrire au bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales M. D.

---

Le Gérant : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

### Note sur l'analyse des cuirs hongroyés,

PAR M. FERDINAND JEAN.

L'analyse chimique des cuirs hongroyés présente, au point de vue industriel et scientifique, un intérêt qui nous a engagé à rapporter l'analyse de trois échantillons de cuirs blancs, destinés aux fournitures militaires, et à discuter les conclusions qu'on peut tirer de ces analyses.

En France, d'après les conditions du cahier des charges dressé par le Comité de l'intendance, les cuirs blancs doivent remplir les conditions suivantes :

Teneur en eau, au maximum	10 p. 100
» alun	de 10 à 15 p. 100
» sel	5 p. 100
» suif	de 25 à 33 p. 100

Par alun, le Comité entend l'alun de potasse à 24 équivalents d'eau.

Pour l'analyse des échantillons soumis à notre examen, l'eau a été dosée par chauffage à l'étuve à 105°; le cuir, imprégné de carbonate de potasse et de nitrate de soude, a été incinéré, et, sur les cendres alcalines, on a dosé l'acide sulfurique total, l'alumine et le chlorure de sodium.

Comme il s'agissait de cuirs faits à l'alun d'ammoniaque et au sel, on a dosé l'ammoniaque par distillation avec la magnésie.

La substance peau a été calculée d'après la teneur en azote organique, multipliée par le facteur 5,62.

Voici les résultats de l'analyse de ces trois échantillons de cuir blanc :

Echantillons	1	2	3
Eau . . . . .	25,400	26,190	26,200
Matière grasse . . . . .	23,640	21,750	21,500
Sel (NaCl) . . . . .	4,150	5,670	5,380
Acide sulfurique (SO <sup>3</sup> ) . . . . .	6,775	6,898	9,284
Eau du sulfate d'ammoniaque . . . . .	0,255	0,250	0,313
Ammoniaque . . . . .	0,479	0,472	0,592
Alumine . . . . .	2,440	3,024	3,950
Substance peau . . . . .	36,330	35,736	32,746
	<u>99,469</u>	<u>99,990</u>	<u>99,962</u>
Azote . . . . .	6,465	6,358	5,826

OCTOBRE 1905.

Pour vérifier la teneur en substance peau, si l'on retranche de 100 la somme de l'eau, du sel, de l'alun et de la matière grasse, ce calcul donne, pour le n° 1, 36,861; pour le n° 2, 35,76, et pour le n° 3, 33,7, chiffres très approchés de ceux déduits du dosage de l'azote et qui vérifient l'analyse.

En calculant l'alun d'ammoniaque cristallisé à 24 équivalents d'eau : 1° d'après la teneur en alumine ; 2° d'après l'acide sulfurique total ; 3° d'après l'ammoniaque, on trouve :

	1	2	3
D'après l'alumine . . . . .	21,5	26,7	34
D'après l'acide sulfurique total (1)	49,49	49,54	26,29
D'après l'ammoniaque . . . . .	12,78	12,60	15,77

De ces résultats discordants, il faut conclure que, dans les cuirs blancs faits à l'alun et au sel, l'alumine n'existe plus à l'état d'alun, qu'il y a eu dissociation en sulfate d'alumine plus ou moins basique, fixé par la peau, et élimination partielle du sulfate d'ammoniaque dans les bains, conclusion qui confirme les travaux du docteur Philippe.

Une autre conclusion qui s'impose, c'est la nécessité de modifier les conditions des cahiers des charges, en spécifiant une teneur en alumine pour les cuirs blancs, au lieu d'une teneur en alun de potasse à 24 équivalents d'eau, puisqu'il est prouvé que ce sel n'existe pas dans le cuir et que les aluns d'ammoniaque et de soude ont remplacé généralement l'alun de potasse dans la préparation des cuirs hongroyés.

Certains auteurs admettent que, dans le bain d'alun et de sel, il y a formation de chlorure d'alumine ; cette hypothèse ne nous paraît pas justifiée ; nous avons, en effet, mélangé une solution saturée d'alun à 15° avec volume égal d'une solution saturée de sel à la même température, et nous n'avons observé qu'une différence de deux dixièmes de degrés pour la température des solutions mélangées, ce qui montre que les sels en solution n'ont pas subi de dissociation.

Si l'on chauffe à l'étuve à 100° un mélange à équivalents égaux d'alun et de chlorure de sodium, on ne trouve plus que des traces de chlorure dans le mélange desséché. Lorsqu'on dose l'eau dans les cuirs blancs par dessiccation à 100°, on est donc exposé à avoir une perte d'acide chlorhydrique qui sera comptée comme eau. Pour tenir compte de cette cause d'erreur, nous estimons

(1) Pour tenir compte de l'acide sulfurique provenant du soufre normal de la peau, il faudrait diminuer d'environ 0,28 la teneur en alun déduite de l'acide sulfurique total.

qu'il est préférable de faire l'analyse complète du cuir et de calculer l'eau par différence.

---

### **Nouveau procédé de dosage de la caséine dans le fromage,**

PAR MM. A. TRILLAT et SAUTON.

La séparation, dans le fromage, de la matière albuminoïde non transformée de celle qui a subi l'action des microbes et de la caséase, présente un grand intérêt, non-seulement pour se rendre compte de la composition alimentaire des divers fromages, mais aussi pour suivre les phases de leur fermentation et établir ce que Duclaux appelait le *rapport de la maturation*. Nous rappellerons que ce savant, faute d'une meilleure méthode, évaluait par différence la caséine totale et séparait la caséine soluble par filtration à travers la bougie de porcelaine; il fit remarquer lui-même l'imperfection d'un semblable procédé.

Nos essais nous ont amenés à présenter une nouvelle méthode, qui repose, comme celle récemment publiée par nous pour le dosage de la caséine du lait (1), sur l'insolubilisation de cette substance par l'aldéhyde formique. L'application du même principe permet de séparer intégralement et de doser dans le fromage toute la matière albuminoïde non transformée.

Après avoir déterminé les conditions dans lesquelles ce dosage doit être effectué, nous avons établi, par une série d'expériences de contrôle, que la substance ainsi isolée par notre procédé représente bien la matière albuminoïde non transformée du lait, à l'exclusion de ses produits de dégradation. Voici le résumé de nos essais, envisagés sous ces deux points de vue.

*Mode opératoire.* — On introduit 2 gr. de fromage dans un becherglass d'environ 100 cc., contenant 10 cc. d'eau chaude; on désagrège rapidement, en agitant, avec une baguette de verre, et en ajoutant peu à peu 50 cc. d'eau (pour les fromages durs, on broie le fromage dans un petit mortier, en employant de l'eau très légèrement ammoniacale); on porte à l'ébullition pendant 5 minutes; le liquide est ensuite additionné de 0cc.5 de formol commercial; on maintient à l'ébullition pendant 3 minutes, et l'on abandonne ensuite le liquide au repos pendant 5 minutes; la matière grasse se rassemble à la surface; on précipite alors la caséine par 5 gouttes d'acide acétique pur; lorsque la couche surnageante est limpide, on recueille sur un petit filtre taré le

(1) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 205.

précipité blanc et pulvérulent, qui est dégraissé par l'acétone dans un appareil à épuisement, puis séché à 75°-80° et pesé. La matière grasse peut être évaluée à part, en recueillant et évaporant l'acétone dans un vase taré. Cette méthode, appliquée à divers fromages du commerce, nous a donné les résultats suivants (les chiffres se rapportent à des fromages bruts, humidité non déduite) :

Désignation commerciale du fromage	Matière albuminoïde non transformée p. 100
Camembert . . . . .	18,20
Gruyère. . . . .	31,34
Gervais . . . . .	6,415
Brie. . . . .	22,930
Roquefort (demi mûr) . . . . .	11,65
Roquefort (très mûr). . . . .	7,10
Hollande . . . . .	31,5

L'application du procédé permet de suivre facilement la marche de la maturation et d'établir, à n'importe quel moment, le rapport qui existe entre la caséine primitive et la caséine digérée. Voici un exemple provenant des analyses effectuées sur des prélèvements de fromage de Roquefort, à diverses époques de son affinage :

Date des prélèvements	Caséine	
	non digérée p. 100	digérée p. 100
Fromage frais au début. . . . .	19,48	0
Après 8 jours . . . . .	18,12	1,36
Après 15 jours . . . . .	11,65	7,83
Après 30 jours . . . . .	8	11,48
Après 60 jours . . . . .	7,10	12,38

*Contrôle de la méthode.* — Nous avons contrôlé notre méthode par une série d'essais qui ont mis en évidence : 1° que la caséine séparée ne contenait pas de matières étrangères et qu'elle possédait la composition de la matière albuminoïde du lait ; 2° que le traitement à l'aldéhyde formique n'insolubilisait pas les peptones et les albumoses.

1° La matière séparée ne contient ni cendre, ni lactose, ni matière grasse. Elle a donné à l'analyse la composition suivante, qu'il est intéressant de rapprocher de celle de la caséine d'Hammarsten :

	Caséine insolubilisée retirée du fromage de gruyère p. 100	Caséine du lait d'après Hammarsten p. 100
Carbone . . . . .	53,15	52,96
Hydrogène . . . . .	7,08	7,05
Azote . . . . .	15,53	15,65

2° Nous avons fait des digestions artificielles de caséine en présence de la pepsine. En dosant les échantillons prélevés au cours de ces digestions, nous avons constaté la diminution progressive de la caséine jusqu'à sa disparition. La preuve que les produits de digestion de la caséine ne sont pas insolubilisés par l'aldéhyde formique ressort aussi d'expériences que nous avons faites en opérant séparément sur diverses peptones et albumoses.

En résumé, nous pensons que la simplicité de notre procédé permettra de l'utiliser couramment, soit dans le laboratoire, pour l'analyse des fromages, soit dans la fabrication, pour l'étude de la marche de la maturation.

---

### **Le dosage des matières albuminoïdes et gélatineuses au moyen de l'acétone,**

PAR MM. F. BORDAS et TOUPLAIN.

Dans nos recherches sur les principales matières albuminoïdes (albumine d'œuf, fibrine et caséine), ainsi que sur les substances gélatineuses, nous avons constaté que toutes ces substances sont complètement insolubles dans l'acétone pure, ou diluée en proportion convenable avec de l'eau. Les diastases et les peptones sont également précipitées par l'acétone.

Ces différentes précipitations se font à froid ; les liquides, séparés des précipités par centrifugation, ne contiennent plus trace de matières azotées et ne donnent rien avec les réactifs les plus sensibles des matières albuminoïdes.

La propriété de l'acétone que nous venons d'indiquer, jointe à sa solubilité dans l'eau et à son pouvoir dissolvant de la plupart des matières grasses et résineuses, nous a permis d'en déduire, dans un grand nombre de cas, une technique facile pour doser les matières albuminoïdes et gélatineuses contenues dans des émulsions aqueuses de graisses ou de résines, dans les différentes matières alimentaires, dans plusieurs produits industriels, tels que peintures à l'eau à base de caséine, pâtes pour polygraphes, enduits pour papiers, etc.

En effet, l'emploi de l'acétone aqueuse permet, non-seulement

de précipiter les substances albuminoïdes des gélatineuses, mais encore de leur enlever les graisses, les huiles de résines, les sels solubles qu'elles contiennent, et cela sans recourir à des dessiccations préalables toujours longues.

On ne doit faire agir l'acétone que sur des liquides albumineux ou gélatineux rendus neutres ou n'ayant qu'une réaction légèrement acide ou alcaline.

Voici, par exemple, en prenant comme types de ce genre de dosage les substances alimentaires suivantes : beurre, fromage, lait, la façon de doser les matières albuminoïdes qu'elles contiennent.

*Beurre.* — On épuise 10 gr. de beurre par l'acétone pure ; on traite ensuite le résidu par l'acétone aqueuse, qui laisse la caséine ; son poids, diminué de celui de ses cendres, donne la quantité de caséine contenue dans 10 gr. de beurre.

*Fromages.* — On délaye environ 2 gr. de fromage dans 5 à 10 cc. d'eau, suivant la nature de l'échantillon ; on ajoute par petites portions et en agitant 30 à 35 cc. d'acétone pure. La totalité de la matière albuminoïde est ainsi précipitée. L'insoluble est lavé à l'acétone diluée, puis à l'acétone pure ; on pèse après déduction des cendres, et l'on en déduit la proportion de caséine. Ce dosage est avantageux, car les procédés en usage consistent à doser par différence la caséine dans les fromages.

*Lait.* — Il suffit de verser 10 cc. de lait dans 20 cc. d'acétone pure pour précipiter immédiatement et complètement toutes les matières albuminoïdes ; on agite, et le précipité, séparé du liquide acétoné par centrifugation, est lavé à l'acétone aqueuse, puis à l'acétone pure. Dans ces conditions, la caséine obtenue se dessèche facilement, et son poids, diminué de celui de ses cendres, donne la quantité de caséine contenue dans 10 cc. de lait.

Le principe de ce dosage, basé sur l'emploi de l'acétone, ainsi que des considérations d'un autre ordre, nous ont permis d'aborder le contrôle rapide et simple des laits au point de vue du mouillage ou de l'écémage.

---

### **Constantes d'une cire jaune de l'Annam,**

Par M. J. BELLIER.

J'ai eu à examiner récemment une cire jaune, provenant de l'Annam, dont les constantes sont quelque peu différentes de celles de la cire d'abeilles d'Europe. J'ai tout lieu cependant de la considérer comme pure, et je suppose que les anomalies observées



tiennent à l'espèce d'abeilles qui la produisent. Cette cire pouvant se répandre dans le commerce, j'estime qu'il n'est pas inutile d'appeler l'attention des analystes sur ces anomalies, qui pourraient la faire prendre pour une cire falsifiée.

Elle se présente sous forme de pains prismatiques, semblables à des briques et ayant comme dimensions : longueur 160, largeur 90, épaisseur 38 millimètres. Toutes les arêtes en sont arrondies.

Elle est d'un jaune grisâtre plus ou moins foncé, suivant les pains ; elle est peu homogène, opaque avec quelques larmes jaunes translucides disséminées dans la masse ; on y remarque également quelques cavités irrégulières. Cette cire semble avoir été pétrie dans les mains dans un état de ramollissement convenable. Fondue et filtrée, elle présente l'apparence des cires d'Europe.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Perte à 400° (eau) . . . . .	5,02 p. 100
Matières solides insolubles dans le benzène . . . . .	0,5 »
Cendres . . . . .	0,08 »

L'analyse de la cire séchée et filtrée a donné comme résultats :

Densité . . . . .	0,964
Point de fusion . . . . .	61°
Potasse KOH pour saturer les acides libres . . . . .	7,8 milligr. par gramme
Potasse KOH pour saturer les acides combinés . . . . .	86,6 » »
Indice de saponification total . . . . .	94,4 » »
Rapport $\frac{\text{KOH pour acides combinés}}{\text{KOH pour acides libres}}$ . . . . .	11 » »
Indice d'iode . . . . .	6 p. 100
Hydrogène dégagé à 250° par la potasse et la chaux potassée. . . . .	60 cc.3 p. gramme à 0° sous 760 millimètres de pression.
Hydrocarbures insaponifiables à 250° . . . . .	10,5

Comme on peut s'en rendre compte par les chiffres ci-dessus, cette cire diffère des cires d'abeilles d'Europe par l'indice d'acides libres, qui oscille de 19 à 21 dans ces dernières et par l'indice d'acides combinés, qui varie de 72 à 75 dans les cires d'Europe. La proportion d'hydrogène dégagé par la potasse est également un peu plus considérable.

En résumé, elle renferme moins d'acides libres et plus d'acides combinés sous forme d'éther, et, par conséquent, le rapport (11) entre ces deux nombres est fort différent de celui des cires

d'abeilles d'Europe (3,8). Ces constantes sont, par contre, très voisines de celles de la cire des abeilles de l'Inde anglaise et particulièrement de l'*apis dorsata*, cire dont les constantes ont été indiquées, d'après Hooper, dans ce Recueil (1905, page 328).

### Sur la présence de l'albumine acéto-soluble dans un liquide d'ascite,

Par M. BRETET.

J'ai eu récemment à analyser un liquide d'ascite qui, au premier abord, ne paraissait pas différer de ceux dont les analyses ont été publiées.

C'est un liquide d'un jaune verdâtre, opalin, un peu filant, sans odeur, à réaction légèrement alcaline ; sa densité est 1017 à 16° ; il tient en suspension quelques petits flocons de fibrine coagulée, un peu tachés de sang.

Le microscope y montre quelques cellules, des leucocytes, des hématies (pas de cristaux d'hématoidine) ; enfin, des colonies considérables d'un petit bâtonnet, un peu renflé aux extrémités, un peu plus gros, mais plus court que le bacille de la tuberculose, et ne présentant pas, comme celui-ci, des segmentations.

L'analyse chimique a donné :

Résidu fixe à 100° . . . .	47 gr.	par litre
Résidu minéral . . . .	8 — 20	—
Chlorures (en NaCl) . . . .	7 — 02	—
Phosphates . . . . .	Traces	
Sucre . . . . .	Néant	
Peptone . . . . .	Néant	
Bile . . . . .	Traces	
Albumine . . . . .	33gr. 70	par litre

Donc, rien de particulier, si ce n'est peut-être la très faible quantité d'acide phosphorique.

Mais, ce qui me paraît intéressant à signaler, ce sont les caractères de la matière albumineuse, qui sont ceux des albumines acéto-solubles décrites par M. Patein (1).

En effet, le liquide provenant de la ponction, chauffé sans addition d'acide acétique, se coagule, malgré sa légère alcalinité, en masse compacte, au point qu'on peut renverser le tube sans provoquer l'écoulement ; si, avant de chauffer, on mélange au liquide quelques gouttes d'acide acétique, la coagulation ne se fait pas.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1889.

Le liquide primitif, étendu de neuf fois son volume d'eau, se coagule par la chaleur, et le coagulum se redissout si l'on ajoute un peu d'acide acétique ; l'addition préalable de quelques gouttes de cet acide empêche la coagulation du liquide, même à l'ébullition ; l'acide azotique produit un coagulum très abondant ; il en est de même de l'acide trichloracétique ; dans ce dernier cas, le coagulum fixe toute la matière colorante verte, et le liquide reste incolore.

Ces caractères, qui sont ceux des albumines acéto-solubles, n'ont pas été jusqu'à ce jour signalés dans les liquides de l'ascite. Au contraire, M. Patein, dans son travail publié en 1891, signale un liquide d'ascite dont l'albumine était précipitée complètement par la chaleur et l'acide acétique ; M. Guinochet (1) donne les caractères des albumines de trois liquides d'ascite, et toutes les trois se coagulent complètement en présence de l'acide acétique, en partie à froid, et le reste à chaud ; Méhu (2) donne, comme caractères de tous les liquides séreux, la coagulation par la chaleur après légère acidification par l'acide acétique ; tous ces liquides, dit-il, ont les caractères du sérum du sang, et, plus loin, il ajoute : « Les liquides d'ascite se comportent vis à vis de la chaleur, des acides acétique, azotique, tannique, du bichlorure de mercure, comme les autres liquides séreux », et il ne signale aucune exception.

L'analyse qui fait l'objet de cette note montre que l'albumine *acéto-soluble* peut se rencontrer dans les liquides d'ascite, comme dans les autres liquides de ponction et dans les urines.

Peut-être, à un autre point de vue, serait-il intéressant de mettre en regard de cette analyse celle de l'urine émise le même jour par le malade :

Volume . . . . .	en 24 heures	1,500 cc.
Urée . . . . .	—	26 gr.
Acide urique . . . . .	—	1 — 04
Acide phosphorique . . . . .	—	4 — 17
Chlorures (en NaCl) . . . . .	—	6 — 31
Sucre . . . . .	—	Néant
Pigment biliaire . . . . .	—	Très abondant
Albumine . . . . .	—	1 gr. 36

Cette albumine est entièrement précipitée par la chaleur en présence de l'acide acétique.

Je fais remarquer sans commentaire :

(1) *Journal de pharmacie*, 1886.

(2) *Chimie médicale* (p. 201 et suiv.).

1<sup>o</sup> Que, dans cette urine, l'albumine est de toute autre nature que dans le liquide de ponction ;

2<sup>o</sup> Que les chlorures, qui constituent, dans ce dernier liquide, la presque totalité du résidu minéral, sont en proportion très faible dans l'urine ;

3<sup>o</sup> Que les phosphates, au contraire, très abondants dans l'urine, manquent presque totalement dans le liquide de ponction.

---

### **Différenciation des divers acides benzoïques pharmaceutiques,**

PAR M. le D<sup>r</sup> E. L. BELLONI, de Milan.

Sous ce titre, MM. Cormimbœuf et Grosman viennent de publier dans le n<sup>o</sup> 7 (p. 243) de ce Recueil, un procédé analytique permettant de distinguer l'acide benzoïque naturel de l'acide benzoïque artificiel ; or ce procédé est connu depuis nombre d'années. En effet, dès 1886, la Commission de la Pharmacopée élue par la *Deutsche Apotheker Verein* proposait de se servir de la présence de l'acide chlorobenzoïque dans l'acide obtenu à l'aide du toluol (présence qui pouvait être facilement décelée en calcinant l'acide en présence d'hydrate, ou de carbonate, ou de nitrate alcalin, et en recherchant le chlore dans le résidu) pour le distinguer de l'acide du benjoin [*Archiv der Pharmacie*, 1886, I, p. 338]. Depuis lors, ce procédé a été adopté par presque toutes les principales Pharmacopées, qui, cependant, en suivant le conseil donné par la même Commission, ont substitué le carbonate de chaux aux sels alcalins. Cet essai est indiqué, entre autres, par la Pharmacopée germanique III (1890) et IV (1900), par la Pharmacopée des Etats-Unis VII (1895) et VIII (1905), par la Pharmacopée britannique (1898) et par la Pharmacopée italienne II (1902).

La Pharmacopée helvétique III (1893), tout en reconnaissant que la présence de l'acide chlorobenzoïque dans un acide benzoïque indique qu'elle provient du toluol, décelé le chlore organique, non par la méthode au carbonate de chaux, mais par la méthode à l'oxyde de cuivre.

Je crois devoir ajouter que la présence du chlore dans l'acide benzoïque ne peut pas donner une indication absolument sûre de la provenance de l'acide, étant donné la présence constante du chlore dans l'acide naturel. J'ai, en effet, contrôlé plusieurs fois cette méthode sur des acides artificiels et sur des acides naturels obtenus à l'aide du benjoin de Siam de provenance certaine, et

cela sans obtenir les résultats espérés. Une fois, j'ai même analysé un échantillon d'acide artificiel qui contenait moins de chlore que de l'acide naturel qui me servait pour l'essai de contrôle.

Cela se comprend aisément lorsqu'on songe que, depuis une vingtaine d'années, les fabricants d'acide benzoïque artificiel se sont efforcés de diminuer ou de faire disparaître dans leurs produits l'acide chlorobenzoïque qui permettait de les reconnaître.

---

### **Analyse microscopique des farines,**

Par M. R. MARCILLE,

Chimiste principal au Laboratoire de la direction de l'agriculture, à Tunis.

La recherche de faibles quantités de farines étrangères dans la farine de blé est une opération assez difficile ; M. Gastine, dans le n° d'août des *Annales de chimie analytique*, a indiqué pour cette recherche une méthode sensible, mais elle est délicate, et, pour les faibles teneurs, elle laisse encore bien des doutes aux personnes qui n'ont pas une grande habitude des observations microscopiques.

Nous avons trouvé, dans le procédé suivant, une méthode qui, sans être absolument exempte de critiques, est simple et rapide ; cette méthode facilite l'examen microscopique et peut être considérée comme suffisante dans la plupart des cas.

La farine à examiner est passée à travers un tamis d'un numéro tel, qu'elle laisse un très léger résidu ; les tamis 80 ou 100 suffisent ordinairement. Ce résidu doit être débarrassé le mieux possible des parties fines, de façon que les petites particules restantes soient bien séparées les unes des autres ; on se trouve alors ramené au cas d'une semoule, ce qui est beaucoup plus simple. On favorise le tamisage en écrasant les parties agglomérées avec une feuille de papier à bords nets.

Pour l'examen, on humecte le centre d'une lame avec de l'eau distillée, et on laisse tomber d'une faible hauteur une partie de la semoulette restée sur le tamis, en faisant son possible pour que les grains restent isolés.

Avant de recouvrir la préparation, on attend une ou deux minutes, afin de permettre aux grains de se ramollir ; pour couvrir la préparation, on se sert d'un morceau de lame, et non d'une lamelle, qu'on appuie très fortement, en prenant soin de ne pas lui imprimer des mouvements de translation trop notables ; on examine ensuite systématiquement la préparation. Cet examen

est facile ; comme on observe des particules de produits purs, les caractères microscopiques des divers grains d'amidon ainsi réunis en masses homogènes se différencient alors nettement.

---

### Dosage de l'acidité volatile des vins

Nous recevons de M. Hubert la lettre suivante, que nous nous empressons de publier :

« Béziers, 17 septembre 1906.

« Monsieur,

« Je lis dans les *Annales de chimie analytique* du 15 septembre une note dans laquelle M. Saunier critique certains passages de l'article publié par moi dans le numéro du même journal du mois de juillet dernier.

« Comme je déteste les polémiques et que le sujet n'en vaut pas la peine, je me contenterai de prier M. Saunier, qui « ignore « comment on a reconnu qu'il était plus exact de doser l'acidité « volatile par différence entre l'acidité totale et l'acidité fixe », de bien vouloir lire dans les *Annales* les deux intéressantes études de M. Curtel (1) et de M. Roos (2).

« J'ajouterai que, si le titrage de l'acidité totale d'un vin constitue une opération délicate pour M. Saunier, elle l'est infiniment moins pour la majorité des chimistes ; il suffit, en effet, de diluer le vin avec une quantité suffisante d'eau distillée additionnée d'un peu de phénolphtaléine pour obtenir un virage très net, et il est, cela va sans dire, tout aussi facile de doser l'acidité fixe.

« Quant à l'influence de la décomposition des acétates, propionates, etc., l'argument n'est pas de moi, mais bien de M. Curtel (3), et je renvoie M. Saunier à l'étude de ce chimiste, dont je partage, du reste, la façon de voir.

« Veuillez agréer, etc.

« D<sup>r</sup> HUBERT ».

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 361.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 41.

(3) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 361.

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Préparation de l'oxygène à l'aide de l'hypochlorite de chaux.** — M. VOISENET (*Bulletin de la Fédération de l'Est* d'août 1906). — On sait depuis longtemps qu'en chauffant une solution d'hypochlorite de chaux (ou de potasse ou de soude) avec un oxyde métallique capable de suroxydation (oxyde de cobalt, de nickel, de fer, de manganèse, de cuivre, de zinc, de plomb), on obtient un dégagement régulier d'oxygène, résultant de la décomposition de l'hypochlorite en chlorure de calcium et oxygène, l'oxyde métallique jouant le rôle de support momentané de l'oxygène de l'hypochlorite.

Dans les cours, on reproduit cette expérience en ajoutant à une solution saturée d'hypochlorite de chaux quelques gouttes d'une solution de chlorure de cobalt ; avant la température de l'ébullition, il se produit un dégagement régulier d'oxygène. Il faut avoir soin de filtrer la solution d'hypochlorite ou d'ajouter à la masse pâteuse un peu d'huile ou de paraffine, afin d'éviter la production d'une mousse abondante.

Jusqu'ici, on n'a pas eu recours à l'hypochlorite de chaux pour la préparation de l'oxygène, mais il est permis de supposer que ce procédé de fabrication entrera prochainement dans la pratique, attendu que, depuis le développement des méthodes électrolytiques, qu'on applique à la préparation de la soude caustique, on obtient de grandes quantités d'hypochlorite de chaux, dont le prix est devenu insignifiant.

Industriellement, on peut produire le dégagement d'oxygène en substituant au chlorure de cobalt un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer, qui serait moins coûteux ; avec 100 kilos d'un hypochlorite titrant 38 p. 100 de chlore actif, on obtiendrait un dégagement de 6.000 litres d'oxygène.

Le procédé consisterait à introduire dans un récipient muni d'un tube abducteur une bouillie préparée en délayant par trituration 100 parties d'hypochlorite de chaux avec 350 parties d'eau ; on ajouterait ensuite un mélange de 15 parties de sulfate de fer et de 3 parties de sulfate de cuivre dissous dans 50 parties d'eau ; on ferait passer le gaz dans un lait de chaux, afin de le débarrasser des traces d'acide hypochloreux mécaniquement entraîné. L'oxygène ainsi obtenu est pur si l'appareil a été totalement purgé d'air.

---

**Emploi de l'hydrosulfite sodico-zincique en analyse.** — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1906). — L'acide hydrosulfureux et ses sels possèdent des propriétés réductrices qui peuvent être utilisées en analyse chi-

mique Ils peuvent servir comme réactifs de certains métaux, notamment l'argent, le mercure et le cuivre.

Le sel sodico-zincique qu'emploie M. Labat est préparé de la manière suivante : on prend 2 gr. de grenaille de zinc très pur, qu'on met dans un tube avec 5 cc. de solution de bisulfite de soude à 36 40° Baumé, et l'on plonge le tube dans l'eau froide, en agitant Au bout de cinq minutes, le liquide surnageant peut être employé comme réactif.

L'hydrosulfite sodico-zincique doit être préparé extemporanément ; c'est assurément un inconvénient, mais il faut reconnaître que sa préparation est très simple.

La solution à essayer doit être neutre ou ammoniacale ; si l'on opérerait en milieu acide, l'hydrosulfite sodico-zincique serait détruit avec dégagement d'anhydride sulfureux et dépôt de soufre.

Pour opérer la réaction, on prend 1 à 2 cc. de la solution à essayer, à laquelle on ajoute 4 à 5 gouttes de réactif. Dans le cas du cuivre, si la concentration n'est pas supérieure à 1 gr. de métal pour 1.000, la solution du métal doit être portée à l'ébullition avant l'addition du réactif. Le réactif donne un précipité noir avec l'argent, gris avec le mercure, rouge foncé avec le cuivre. Dans les solutions de cuivre très diluées, le précipité rouge peut être remplacé par un trouble jaunâtre, qui s'affaiblit avec l'affaiblissement de la concentration de la liqueur. On n'observe plus de coloration lorsque le liquide ne contient plus qu'un millième de cuivre. En milieu ammoniacal, les sels de cuivre semblent plus sensibles à l'action du réactif.

En comparant le trouble que provoque le réactif avec le trouble produit dans des solutions de concentration connue, on peut doser quantitativement le cuivre, l'argent et le mercure.

---

**Nouveau procédé d'obtention des cristaux d'hémine.** — MM. SARDA et CAFFART (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 23 juillet 1906). — M. Antonio Lecha-Marzo (de Valladolid) a proposé, pour le diagnostic des taches de sang, un nouveau procédé consistant à traiter ces taches par une solution d'iode, puis par la pyridine et le sulfure d'ammonium. Ce procédé ne réussissant pas constamment, MM. Sarda et Caffart l'ont amélioré en remplaçant l'iode par le chlore ou le brome. Voici comment ils opèrent : on dépose sur une lame porte-objet une goutte d'une solution sanguine récente ou ancienne, étendue ou concentrée, qu'on évapore lentement à une douce chaleur ; on ajoute successivement une goutte d'eau chlorée, une goutte de pyridine et une goutte de sulfure d'ammonium, et l'on recouvre d'une lamelle couvre-objet ; on voit, sans nouvelle évaporation, avec un grossissement de 500 diamètres, de nombreux cristaux de chlorohématine sous forme de bâtonnets tantôt isolés, tantôt



groupés en croix, en V ou en X, quelquefois en étoiles, d'une couleur allant du rouge-brun au rouge vif. En même temps que ces cristaux, on en voit en nombre variable qui, groupés en étoiles, en épis ou en pinceaux, sont colorés en rouge très intense et constitués par de l'hémochromogène.

Ainsi, l'hémoglobine, sous l'influence de la pyridine et du sulfure d'ammonium, se transforme en hématine alcaline, puis en hématine réduite ou hémochromogène, qui, unie à l'acide chlorhydrique de l'eau chlorée, donne de la chlorohématine. Un excès de sulfure d'ammonium favorise la production des cristaux d'hémochromogène.

Il faut se hâter de placer la lamelle couvre-objet, car il se forme rapidement une pellicule jaunâtre de cristaux de soufre, qui gênent l'examen de la préparation.

MM. Sarda et Caffart ont obtenu de bons résultats avec des taches datant de plusieurs années. Leur procédé réussit aussi avec des taches de rouille contenant une faible quantité de sang ; on obtient, dans ce cas, au milieu des particules de rouille, de nombreux cristaux de chlorohématine, dont la couleur rouge vif tranche sur le fond sombre de la préparation.

Le seul défaut de ce procédé, c'est que les cristaux ne se conservent pas longtemps à l'air libre ; on remédie à cet inconvénient en scellant les préparations au baume du Canada.

En définitive, ce procédé est de beaucoup préférable au procédé classique.

---

**Recherche du chloroforme dans l'urine.** — M. NICLOUX (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juillet 1906). — Certains auteurs attribuent au chloroforme la réduction qu'on observe en traitant par la liqueur de Fehling l'urine de personnes ou d'animaux soumis à l'anesthésie chloroformique ; d'autres estiment que la réduction est due à des produits de transformation du chloroforme dans l'organisme.

M. Nicloux, ayant à sa disposition un procédé simple, rapide et exact pour doser le chloroforme dans les liquides de l'organisme (1), a fait des recherches sur l'urine de chiens anesthésiés par le chloroforme. Il a constaté que, aussi longtemps que dure l'anesthésie, deux heures et plus, la quantité de chloroforme qui passe dans l'urine est très faible (6 à 8 milligr. par 100 cc. d'urine).

---

**Les jaunes d'œufs conservés** (*Journal des praticiens* du 14 juillet 1906). — Les jaunes d'œufs conservés constituent un danger pour l'alimentation, ainsi que le prouvent les nombreux accidents d'intoxication causés par des pâtisseries ; de plus, ils

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 144.

nécessitent une manipulation qui n'est pas sans inconvénients pour les voisins, en raison de l'odeur nauséabonde qu'ils répandent. Comme il ressort des analyses faites par le Laboratoire municipal de Paris qu'une grande quantité de jaunes d'œufs, plus ou moins conservés, entre dans l'alimentation, le Conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine a chargé une Commission composée de MM. Laveran, Parizot, Chatin, Jungfleisch et Hanriot de cette étude. Le rapporteur, M. Parizot, s'est exprimé ainsi : « Il est urgent de prendre des mesures rigoureu-  
« ses pour que, à aucun moment et sous aucun prétexte, les jau-  
« nes d'œufs de n'importe quelle provenance, conservés au  
« moyen d'antiseptiques quelconques, ne puissent pas entrer  
« dans l'alimentation.

« Pour obtenir ce résultat, la Commission propose de prendre  
« les résolutions suivantes :

« 1<sup>o</sup> Renouveler le vœu émis tendant au classement du com-  
« merce en gros des jaunes d'œufs conservés à l'aide d'antisepti-  
« ques et destinés à l'industrie dans la catégorie des établisse-  
« ments dangereux, insalubres ou incommodes, 3<sup>e</sup> classe  
« (incommodité pour le voisinage);

« 2<sup>o</sup> Obliger les industriels qui font le commerce de jaunes  
« d'œufs conservés au moyen d'antiseptiques à apposer sur les  
« récipients de grandes étiquettes très visibles, indiquant nette-  
« ment la destination exclusivement industrielle du produit, afin  
« d'éviter toute confusion ;

« 3<sup>o</sup> Interdire absolument de faire, dans le même local, le  
« commerce des jaunes d'œufs conservés et celui des œufs frais  
« ou comestibles destinés à l'alimentation ;

« 4<sup>o</sup> Interdire absolument à tous les établissements fabriquant  
« ou vendant des matières alimentaires de détenir chez eux des  
« jaunes d'œufs conservés à l'aide d'antiseptiques. »

Ces conclusions ont été adoptées par le Conseil d'hygiène.

---

**Dosage de l'acide urique.** — M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> juin 1906). — On prend 125 cc. d'urine, à laquelle on ajoute 1 gr. de carbonate de soude anhydre, qui précipite les phosphates terreux; on filtre; on prend 100 cc. du filtratum, qu'on additionne de 25 cc. d'une solution de 50 gr. de nitrate d'ammoniaque dans la quantité d'eau nécessaire pour faire 100 cc.; on ajoute ensuite 5 cc. d'ammoniaque, et l'on abandonne jusqu'au lendemain; l'acide urique est alors précipité à l'état d'urate d'ammoniaque; on filtre, en ayant soin de détacher les parties du précipité qui adhèrent aux parois du vase et en lavant ce vase avec une solution contenant 10 p. 100 de nitrate d'ammoniaque et 1 p. 100 d'ammoniaque; on lave le filtre et le précipité avec cette même solution; on fait tomber le précipité dans un flacon d'Erlenmeyer avec 100 cc. environ d'eau projetée

par une fiole à jet; au liquide trouble ainsi obtenu, on ajoute 40 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au 1/2; on chauffe à  $50^\circ$ , et l'on ajoute, au moyen d'une burette de Mohr et en agitant, une solution titrée de permanganate de potasse à 1gr.50 par litre, jusqu'à coloration rose. Le nombre de cc. de cette solution, multiplié par 0,00356, indique la quantité d'acide urique contenu dans les 100 cc. d'urine.

Cette méthode peut être appliquée aux urines albumineuses. Lorsque l'urine laisse déposer des cristaux d'acide urique, on doit la chauffer avant d'ajouter le carbonate de soude, de manière à dissoudre ces cristaux.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Dosage volumétrique du fer et de l'étain au moyen du chlorure stanneux.** — M. C. ZENGELIS (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1905, p. 224). — L'auteur emploie comme indicateur un sel de molybdène. Ce sel est facilement réduit à l'état de bleu de molybdène par le chlorure stanneux et le chlorure de cuivre.

La formation de ce bleu est tellement sensible, qu'on peut déceler 0,000001 de chlorure stanneux. On opère de la manière suivante : on traite la solution de perchlorure de fer à essayer par  $\text{SnCl}^2$ , et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la coloration de la solution ait disparu ; dans une petite capsule en porcelaine, on met une goutte de la solution molybdique, et l'on ajoute une à deux gouttes de la solution qu'on titre avec  $\text{SnCl}^2$ . S'il se forme une belle coloration bleue, la réaction est terminée ; sinon, il faut ajouter à nouveau du  $\text{SnCl}^2$ , faire de nouveau bouillir et répéter le même essai avec la solution molybdique.

Ce procédé peut aussi servir pour doser  $\text{SnCl}^2$  en partant d'une solution de perchlorure de fer connue et en mettant un léger excès de ce dernier. L'excès de sel de fer est déterminé par une solution titrée de  $\text{SnCl}^2$  et en présence de la solution molybdique.

Pour préparer la solution molybdique, on dissout 1 gr. d'acide molybdique dans une solution étendue de soude; on ajoute HCl en léger excès, et l'on amène à 200 cc. . La liqueur molybdique ordinaire, qui est une solution de molybdate d'ammoniaque dans un excès d' $\text{AzO}^3\text{H}$ , est réduite par  $\text{SnCl}^2$  seulement lorsqu'elle est fraîchement préparée, mais on peut employer cette liqueur même ancienne en ajoutant des traces de sel de phosphore ou d'arsenic, mais non d'un sel d'antimoine.

L. G.

**Réactions comparées des trois acides phosphoriques.** — MM. C. ARNOLD et G. WERNER (*The Analyst*, 1906, p. 92). — Les auteurs ont essayé toutes les réactions décrites dans les traités de chimie analytique pour distinguer entre eux les trois acides phosphoriques, et ils ont reconnu que, dans les réactions indiquées, il n'en existe qu'un petit nombre qui soient recommandables. Ils ont repris une nouvelle série d'expériences avec les sels alcalins de ces acides, et les principaux résultats qu'ils ont obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Réactifs	Acide orthophosphorique	Acide pyrophosphorique	Acide métaphosphorique
Chlorure de baryum . . . . .	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de phosphate alcalin; soluble dans l'acide acétique; soluble dans le chlorure d'ammonium.	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de pyrophosphate alcalin; insoluble dans l'acide acétique; insoluble dans le chlorure d'ammonium.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate alcalin; insoluble dans l'acide acétique et dans le chlorure d'ammonium.
Chlorure de calcium . . . . .	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans l'acide acétique; soluble dans beaucoup de chlorure d'ammonium.	Précipité blanc. — Difficilement soluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans l'acide acétique; insoluble dans le chlorure d'ammonium.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate; insoluble dans l'acide acétique; insoluble dans le chlorure d'ammonium.
Sulfate de magnésie . . . . .	Précipité blanc floconneux. — Insoluble dans un excès de phosphate et dans un excès du réactif; soluble dans l'acide acétique.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans l'acide acétique; insoluble dans le chlorure d'ammonium.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate et dans un excès du réactif; insoluble dans l'acide acétique.
Liquueur magnésienne . . . . .	Précipité blanc cristallin. — Insoluble dans un excès de phosphate et dans le réactif; rapidement soluble dans l'acide acétique.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate et de réactif; soluble dans l'acide acétique; dans les solutions diluées, le précipité est seulement formé après chauffage.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate; insoluble dans un excès de réactif et dans l'acide acétique.
Sulfate d'alumine.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de phosphate et dans l'acide acétique.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate; insoluble dans l'acide acétique.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate; insoluble dans l'acide acétique.
Sulfate de chrome.	Précipité verdâtre. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans l'acide acétique.	Précipité blanc sale. — Insoluble dans un excès de pyrophosphate et dans l'acide acétique.	Précipité blanc sale. — Soluble dans un excès de métaphosphate; insoluble dans l'acide acétique.

Réactifs	Acide orthophosphorique	Acide pyrophosphorique	Acide métaphosphorique
Sulfate terreux . . .	Précipité vert. — Insoluble dans un excès de phosphate.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate, difficilement soluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans HCl.	
Chlorure ferrique.	Précipité jaune. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans HCl.	Précipité blanc, difficilement soluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans HCl.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate et dans beaucoup d'HCl.
Sulfate de manganèse . . . . .	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de phosphate; la présence de beaucoup de pyrophosphate empêche le précipité.	Précipité blanc. — Difficilement soluble dans un excès de pyrophosphate.	Précipité blanc. — Rapidement soluble dans un excès de métaphosphate.
Sulfate de zinc . . .	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans $AzH^3$ et dans l'acide acétique; le métaphosphate n'empêche pas le précipité.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans $AzH^3$ ; insoluble dans l'acide acétique; le métaphosphate n'empêche pas le précipité.	
Nitrate de cobalt.	Précipité bleu. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans l'acide acétique.	Précipité rose. — Soluble dans un excès de pyrophosphate; insoluble dans l'acide acétique.	Précipité rose. — Soluble dans un excès de métaphosphate; insoluble dans l'acide acétique.
Sulfate de nickel.	Précipité blanc-verdâtre. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans l'acide acétique.	Précipité verdâtre. — Soluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans l'acide acétique.	
Nitrate d'urane ( $UO^2, (AzO^3)^2 . . .$	Précipité jaune. — Insoluble dans un excès de phosphate.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate.
Nitrate d'argent . . .	Précipité jaune. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans $AzO^3H$ et $AzH^3$ .	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans $AzO^3H$ et $AzH^3$ .	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate; soluble dans $AzO^3H$ et $AzH^3$ .
Acétate de plomb.	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans KOH et $AzO^3H$ ; soluble dans HCl dilué et chaud; soluble dans beaucoup d'acide tartrique.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate, dans KOH, $AzO^3H$ , HCl dilué et chaud et dans beaucoup d'acide tartrique.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate, dans KOH, $AzO^3H$ et dans HCl dilué et chaud; insoluble dans l'acide tartrique.
Nitrate mercurieux . . . . .	Précipité blanc-jaunâtre. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans $AzO^3H$ .	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans beaucoup d' $AzO^3H$ .	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate; difficilement soluble dans $AzO^3H$ .
Chlorure mercurique . . . . .	Précipité jaune immédiat. — Dans les solutions concentrées, trouble jaune et précipité violet-rouge foncé après quelques heures.	Dans les solutions concentrées, trouble fluorescent rouge après quelques minutes. Ensuite précipité brun-rougeâtre.	

Réactifs	Acide orthophosphorique	Acide pyrophosphorique	Acide métaphosphorique
Solution bismuthique alcaline.			Précipité blanc (aussi en présence d'ortho ou de pyrophosphate). — Soluble dans un excès de métaphosphate.
Sulfate de cuivre.	Précipité bleu-verdâtre. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique.	Précipité blanc bleuâtre. — Soluble dans un excès de pyrophosphate et dans $AzH^3$ ; insoluble dans l'acide acétique.	
Sulfate de cadmium. . . . .	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de phosphate; soluble dans $AzH^3O$ et dans l'acide acétique.	Précipité blanc. — Insoluble dans un excès de pyrophosphate; soluble dans $AzH^3O$ ; insoluble dans l'acide acétique.	Précipité blanc. — Soluble dans un excès de métaphosphate; soluble dans $AzH^3$ ; insoluble dans l'acide acétique.

Pour la recherche de l'acide métaphosphorique en présence des deux autres acides, les auteurs considèrent les réactions avec la solution de bismuth et avec la solution de cobaltamine comme très caractéristiques. Ce dernier réactif est préparé par mélange d'égales parties d'une solution d'un sel cobalteux avec une solution d'un sel d'ammoniaque, puis agitant le mélange jusqu'à ce que la solution soit manifestement brunâtre. Ce réactif donne un précipité jaune-brun avec un métaphosphate, même lorsque celui-ci se trouve à l'état de traces dans un ortho ou un pyrophosphate. L'acide pyrophosphorique, en présence des autres acides, est le mieux identifié par les réactions que donne le sulfate de cuivre ou de zinc en solution acétique.

H. C.

**Nouvelle méthode systématique d'analyse qualitative, comprenant tous les éléments métalliques**

(Suite) (1). — M. ARTHUR A. NOYES (*Chemical News*, 1906, p. 157).

— Procédé 6. — Le résidu insoluble dans  $AzO^3H$  (P. 5) est traité dans une capsule de platine par 5 ou 10 cc. d'acide fluorhydrique concentré; le mélange est chauffé au bain-marie pendant 5 minutes; on dilue avec 25 cc. d'eau froide; on décante la solution sur un filtre placé dans un entonnoir de verre enduit de paraffine; on lave le résidu et le filtre qui le supporte aussi soigneusement que possible; la solution est recueillie dans une seconde capsule en platine. (Résidu, P. 7; solution, P. 31).

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 302.

*Notes.* — 1. HFl dissout la silice et tous les oxydes du groupe du niobium et du tungstène, excepté l'étain, lorsque ce dernier se trouve en quantité importante; néanmoins, celui-ci se dissout lorsqu'on dilue la solution avec de l'eau froide. Toutes les substances nommées en P. 5, N. 3 passent en solution dans HFl, à l'exception de  $\text{ThFl}^4$  et  $\text{Th}^3(\text{PO}^4)^4$ , de  $\text{Bi}^2\text{O}^3$  (dans la proportion d'environ 6 milligr.) et  $\text{Sn}^3(\text{PO}^4)^4$ , lorsque celui-ci est en quantité considérable.

2. Le résidu insoluble dans HFl peut être constitué par une ou plusieurs des substances suivantes :  $\text{PbSO}^4$ ,  $\text{BaSO}^4$ ,  $\text{SrSO}^4$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{MoS}^2$  natif;  $\text{MnO}^2$ ,  $\text{PbO}^2$ ,  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Fe}^2\text{Cr}^2\text{O}^4$  (chromite),  $\text{SnO}^2$  ou  $\text{TiO}^2$ , ces derniers composés natifs ou calcinés;  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BiFl}^3$ ,  $\text{ThFl}^4$ , le bleu de Prusse,  $\text{Sn}^3(\text{PO}^4)^4$ ,  $\text{Th}^3(\text{PO}^4)^4$ , certains silicates (comme la cyanite, l'andalousite, la tourmaline, le béryl, le zircon, la topaze), le S, C, SiC. Le résidu insoluble peut être constitué aussi par des métaux : Au, Pt, Ir, Rh, Ru ou Os, par quelques alliages de ceux-ci ou certains alliages de fer (comme le ferrosilicium).

3. En dehors des nombreuses exceptions nommées plus haut, de nombreux composés, comprenant une infinité de silicates, peuvent être décomposés par le traitement indiqué dans ce procédé.

*Procédé 7.* — Au résidu insoluble dans HFl (P. 6) on ajoute 13 cc. d'HCl (1,20), et l'on fait bouillir pendant 5 minutes; on ajoute alors 10 cc. d'eau, et le mélange est de nouveau porté à l'ébullition; on décante la solution encore chaude sur un filtre s'il y a un résidu. (Si l'on n'est pas certain que HCl a dissous quelque chose, on évapore la solution à siccité pour s'en assurer). Si le résidu a été dissous dans une proportion considérable, mais non complètement, on le fait bouillir avec des proportions successives d'HCl (1,20) aussi longtemps qu'il paraît se dissoudre quelque chose, diluant et décantant chaque fois comme il a été indiqué. Au résidu ainsi traité on ajoute 3 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  (1,42) et 10 cc. d'HCl (1,20), et l'on chauffe au bain-marie pendant 5 minutes ou plus longtemps si cela est nécessaire; on dilue avec un égal volume d'eau; on filtre et on lave le résidu sur le même filtre que plus haut, en réunissant les solutions chlorhydriques et celles obtenues avec l'eau régale; on sépare le résidu du filtre, en l'incinérant si cela est nécessaire (Résidu, P. 8; solution P. 17).

*Notes.* — 1. Des substances nommées en P. 6, N. 2, lesquelles peuvent constituer un résidu non décomposable, il a été reconnu que  $\text{PbSO}^4$ ,  $\text{SrSO}^4$ ,  $\text{MnO}^2$  et  $\text{PbO}^2$  peuvent se dissoudre complètement dans 30 cc. d'HCl (1,20) au bout de 5 minutes d'ébullition, même lorsque la proportion de ces éléments est de 500 milligr., et ils restent en solution par l'addition de 20 cc. d'eau bouillante. Le même fait est vrai avec  $\text{AgCl}$  fondu, lorsque ce dernier se

trouve dans la proportion de 100 milligr., et aussi avec  $\text{BaSO}_4$  (20 milligr.). Le  $\text{Sn}^3(\text{PO}_4)^4$  se dissout en grande proportion.

2. Par le traitement avec l'eau régale,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Au}$  et  $\text{Pt}$  (excepté certains alliages des métaux du platine) sont aussi complètement dissous.

3. Les cas pour lesquels une fusion doit être faite est relativement rare. Les substances pour lesquelles cette opération serait nécessaire sont indiquées en P. 8, N. 1 et 2.

*Procédé 8.* — Si le résidu insoluble dans l'eau régale (P. 7) n'est pas une substance métallique et s'il consiste en un silicate ou en  $\text{BaSO}_4$  ou si l'on n'a aucune indication sur sa nature, on doit le fondre avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , comme il sera dit en P. 9.

Si le résidu consiste en un oxyde métallique, fluorure ou phosphate, il doit être fondu avec  $\text{K}_2\text{S}^2\text{O}_7$ , comme il sera indiqué en P. 12.

Si le résidu est métallique, on doit le fondre avec  $\text{Na}_2\text{O}^2$ , comme il sera décrit en P. 13.

*Notes.* — 1. Les substances importantes qui restent insolubles dans  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  et l'eau régale sont :  $\text{BaSO}_4$ , certains silicates,  $\text{ThF}_4$ , les composés natifs ou calcinés suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , la monazite et  $\text{SnO}_2$ . Par fusion avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , les silicates et  $\text{BaSO}_4$  sont rapidement convertis en composés solubles. Tous les autres, à l'exception de  $\text{SnO}_2$ , se dissolvent dans  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dilué après fusion avec  $\text{K}_2\text{S}^2\text{O}_7$ ;  $\text{SnO}_2$  est mieux attaqué par fusion avec un mélange de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de soufre.

2. Les substances qui peuvent constituer un résidu non métallique, mais coloré en noir, sont : la chromite ( $\text{FeCr}^2\text{O}_4$ ), le graphite ou charbon (C), le carborandum (SiC), la molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) et le bleu de Prusse ( $\text{Fe}^4(\text{FeC}^6\text{Az}^6)^3$ ).

Un résidu métallique pourrait être constitué par des alliages de fer comme le ferrosilicium ou le ferrochrome, ou par du platine métallique ou ses alliages. La plupart de ces substances exigent une fusion avec un flux oxydant, et le  $\text{Na}_2\text{O}^2$  peut être employé dans ce but d'une façon générale; cependant le mélange carbonate de soude et nitrate de potasse peut être préféré dans beaucoup de cas, surtout lorsque le platine ou les métaux qui l'accompagnent ne sont pas présents.

*Procédé 9.* — Le résidu (P. 8) est mélangé dans un creuset de platine avec 10 fois son poids de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhydre; on couvre celui-ci, et l'on porte au rouge blanc avec un chalumeau pendant 30 minutes; dans la masse liquide, on dispose un fil de platine assez long et fort, terminé à sa partie inférieure par une courbure horizontale, puis on laisse refroidir complètement, en réchauffant le creuset de façon à faire fondre simplement les bords de la masse solidifiée; on retire celle-ci du creuset avec l'aide du fil de platine; la masse fondue est mise en digestion sur un bain-marie



avec 50 cc. d'eau jusqu'à complète désintégration ; on filtre et on lave l'insoluble (Résidu, P. 10 ; solution, P. 11).

*Note.* — 1. Si la masse fondue n'est pas enlevée du creuset comme il a été indiqué, son attaque par l'eau chaude est très lente.

*Procédé 10.* — Le résidu insoluble provenant de l'attaque par l'eau de la masse fondue (P. 9) est traité par 5 cc. d'HCl (1,12) pendant 5 minutes, puis on ajoute 25 cc. d'eau chaude ; on filtre et on lave le résidu (Résidu, P. 12 ; solution, P. 71).

*Note.* — 1. La solution chlorhydrique obtenue par ce procédé est précipitée par l'hydrogène sulfuré (P. 71).

*Procédé 11.* — La solution aqueuse de la masse fondue (P. 9) est acidifiée par HCl, puis évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 120° dans une étuve pendant une heure. Le résidu ainsi traité est mis à digérer avec 5 cc. d'HCl (1,12) ; on ajoute 25 cc. d'eau ; on filtre, et on lave le résidu (Résidu, P. 6 ; solution, P. 71).

*Notes.* — 1. La solution de la masse fondue est évaporée avec HCl, et le résidu est chauffé à 120°, puis traité par HCl pour séparer la silice.

2. Si le résidu chauffé à 120°, puis traité par HCl et l'eau se dissout, c'est qu'il n'y a pas de silice ; la solution est traitée par H<sub>2</sub>S.

*Procédé 12.* — Si le caractère du résidu insoluble dans l'eau régale (P. 7) exige une fusion au K<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>7</sup> comme il est indiqué en P. 8, ou s'il reste encore dans P. 10 un insoluble dans HCl, ces résidus sont projetés par petites portions dans un creuset de platine contenant 10 fois leur poids de K<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>7</sup> fondu ; le creuset est recouvert et porté au rouge pendant 20 minutes ; on laisse refroidir, puis on ajoute 2 à 4 cc. de SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> (1,84) ; on chauffe de nouveau, jusqu'à ce que la masse soit complètement fluidifiée ; après refroidissement du creuset, on traite la masse fondue par 30 cc. d'eau ; la solution est décantée ; on ajoute au résidu 5 à 10 cc. de SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> (1,20) ; on porte à l'ébullition ; on filtre et on lave l'insoluble, qui est ensuite traité suivant P. 20. Les filtratums provenant des traitements successifs sont réunis et additionnés de 2 gouttes d'HCl (1,12) ; on agite vigoureusement la solution pendant 5 minutes avec 1 cc. environ d'argent précipité humide, puis on filtre. (Le précipité est rejeté ; le filtratum est traité suivant P. 71).

*Notes.* — 1. Les 2 ou 4 cc. de SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> sont ajoutés à la fin de la fusion pour que l'attaque de la masse fondue par l'eau se fasse plus rapidement, et aussi pour que le titane soit maintenu en solution, de même que les phosphates des terres rares, si l'on se trouve en présence de monazite. Le résidu insoluble dans l'eau est traité par SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> (1,20) pour dissoudre les phosphates ou les sulfates doubles des terres rares comme (2K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, Th(SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup>).

2. Un résidu insoluble peut être constitué par  $\text{SiO}_2$ , qu'on peut caractériser au moyen de HFl, ou bien par des sulfates des terres alcalines, lesquels seront traités suivant P. 20, ou bien encore par des composés non décomposables dans ces conditions, des silicates par exemple, ou de la cassitérite. De semblables résidus pourront être attaqués par le carbonate de soude à l'ébullition suivant P. 20 ou par fusion suivant P. 9 ou bien par le mélange de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et S, suivant P. 8, N. 1.

3. La solution doit être agitée avec de l'argent précipité pour enlever le platine qui provient de l'attaque du creuset par le flux acide ; si l'on ne prenait pas cette précaution,  $\text{H}_2\text{S}$  donnerait dans la solution un précipité, bien qu'aucun élément précipitable par ce réactif ne soit contenu dans l'échantillon primitif.

*Procédé 13.* — Si le résidu nécessite une fusion avec  $\text{Na}_2\text{O}^2$ , comme il est indiqué en P. 8, on introduit celui-ci, traité par l'eau régale (voir P. 7), dans un creuset de nickel contenant 5 gr. de  $\text{Na}_2\text{O}^2$  fondu ; on chauffe le fond du creuset à la température du rouge, de façon à maintenir la masse fluide pendant 20 minutes environ ; après refroidissement, on place le creuset dans une capsule avec 50 cc. environ d'eau froide, et, lorsque la réaction violente qui se produit est calmée, on chauffe légèrement ; on rince le creuset, et la solution, ainsi que l'insoluble, sont transvasés dans une fiole ; on ajoute graduellement  $\text{HCl}$  (1,20), jusqu'à ce que le résidu noir de  $\text{Ni}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soit dissous, mais en maintenant la solution froide. Si celle-ci n'est pas complète, on la décante, après avoir attendu pendant quelques instants la précipitation de l'insoluble ; on fait bouillir alors celui-ci avec  $\text{HCl}$  (1,20) ; on réunit cette dernière solution et l'insoluble qui peut encore exister avec la première solution décantée. Toutes ces solutions mélangées sont transvasées dans une fiole à distiller de 200 cc., qui possède un tube à dégagement plongeant dans une fiole d'Erlenmeyer contenant 10 cc. d'une solution à 5 p. 100 de  $\text{NaOH}$  ; on fait bouillir la solution pendant 5 à 10 minutes, en prenant soin que le distillatum puisse se condenser ; on remplace la solution de  $\text{NaOH}$  contenant le produit distillé par une nouvelle solution de  $\text{NaOH}$ , et l'on distille de nouveau pendant 5 minutes (Distillatum, P. 14 ; solution résiduelle, P. 15).

*Notes.* — 1. Parmi les composés qui peuvent se rencontrer dans le résidu en question, les métaux du platine et leurs alliages sont les plus difficiles à attaquer par  $\text{Na}_2\text{O}^2$ . Ils doivent être dans un état de division extrême, ce qu'on obtient facilement en les pulvérisant dans un mortier d'acier. 20 minutes de fusion avec le flux sont suffisantes pour obtenir une attaque complète de 300 milligr. de l'alliage le plus résistant.

2. Comme le creuset de nickel est attaqué par le  $\text{Na}_2\text{O}^2$ , on ne doit pas prolonger l'attaque pendant trop longtemps. Les creu-

sets en argent et en platine sont aussi fortement attaqués, et ils ont l'inconvénient d'être coûteux.

3.  $\text{Na}^2\text{O}^2$  se trouve dans le commerce dans un état de pureté suffisant ; il contient quelquefois un peu de fer. Il est nécessaire de faire au préalable un essai à blanc dans le creuset de nickel, afin de se rendre compte de ses impuretés.

4. Lorsqu'on traite la masse fondue par l'eau, il se produit une réaction extrêmement vive avec dégagement d'oxygène, et il se dépose un précipité noir de  $\text{Ni}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ , qui se dissout complètement après addition d'HCl.

5. Les produits résultant de la fusion des substances nommées en P. 8, N. 2, avec  $\text{Na}^2\text{O}^2$ , et après traitement par l'eau de la masse refroidie, donnent : chromite =  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  et  $\text{Na}^2\text{CrO}^4$  ; charbon =  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  ; carborandum,  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  et  $\text{Na}^2\text{SiO}^3$  ; la molybdénite =  $\text{Na}^2\text{MoO}^4$  et  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  ; le bleu de Prusse =  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  et  $\text{NaCO}^3$  ; le ferrosilicium ou le ferrochrome =  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  et  $\text{Na}^2\text{SiO}^3$  ou  $\text{Na}^2\text{CrO}^4$  ; le platine =  $x\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{Pt}^2\text{O}^3$  ; l'iridium =  $x\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{IrO}^3$  ; le rhodium =  $\text{RhO}_x$  (?), l'osmium =  $\text{Na}^2\text{OsO}^5$  (?), le ruthénium =  $\text{Na}^2\text{RuO}^5$  (?). Tous ces composés, à l'exception de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $x\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{Pt}^2\text{O}^3$ ,  $x\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{IrO}^3$  et  $\text{RhO}_x$  se dissolvent lorsqu'on traite la masse par l'eau.  $\text{Na}^2\text{CrO}^4$  communique à la solution une belle couleur jaune,  $\text{Na}^2\text{OsO}^5$  une coloration jaune orangé et  $\text{Na}^2\text{RuO}^5$  une coloration rouge-orangé foncée. Tous les produits insolubles dans l'eau se dissolvent par addition d'HCl à la solution ou en les chauffant seuls avec HCl (1,20) ; cependant une partie de  $\text{Pt}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  peut rester insoluble lorsqu'il se trouve en grande quantité. Le  $\text{Pt}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  produit par l'action de l'acide sur  $x\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{Pt}^2\text{O}^3$  forme une poudre lourde, jaunâtre, qui ne se dissout bien que dans HCl (1,20) chaud ou dans l'eau régale. Le  $x\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{IrO}^3$  se dissout dans HCl avec production d'une solution bleu-noir.

6. La solution doit être maintenue froide durant la neutralisation, car, sans cela, on perdrait une assez grande quantité d'osmium à l'état de  $\text{OsO}^4$ , lequel se forme lorsqu'on acidifie une solution de  $\text{Na}^2\text{OsO}^5$ . La solution ne doit pas être non plus filtrée sur du papier, car il y aurait réduction immédiate du  $\text{Na}^2\text{RuO}^5$ , avec formation d'un dépôt noir.

7.  $\text{OsO}^4$  mis en liberté par l'acidification de la solution distille très rapidement ; sa vapeur a une odeur rappelant celle du chlore, et elle est très irritante pour les yeux. Le distillatum possède une couleur jaune lorsqu'il n'y a que très peu d'osmium ou une coloration orangé foncé lorsqu'il y en a beaucoup.

8. Quoique l'oxyde de ruthénium  $\text{RuO}^4$  soit volatil, celui-ci ne se forme pas lorsqu'on chauffe la solution  $\text{Na}^2\text{O}^2$  avec HCl ; mais au contraire  $\text{Na}^2\text{RuO}^5$  est réduit avec formation de  $\text{RuCl}^3$ , par conséquent aucune trace de ruthénium ne distille.

9. Si l'osmium se trouve dans la substance originale sous la

forme d'un sel, il peut être complètement volatilisé dans le premier traitement avec  $AzO^3H$  (P. 4) ou par l'évaporation (P. 2 ou P. 3), tous les composés solubles de l'osmium se transformant en  $OsO^3$  lorsqu'on les chauffe avec  $AzO^3H$ . C'est pourquoi, si l'osmium existe sous cette forme dans le produit à examiner, on doit faire l'attaque de celui-ci dans une fiole à distiller, faire bouillir pendant deux ou trois minutes, en ayant soin de renouveler le distillatum, et essayer celui-ci suivant P. 14.

10. Lorsque l'osmium se trouve à l'état métallique ou allié avec l'iridium, ou les autres métaux du platine, il est très difficilement attaqué par l'eau régale, à moins qu'il ne soit dans un état de division extrême. Dans ce cas, il serait à craindre que par le P. 7 on ne volatilisât complètement l'osmium. Pour déterminer avec certitude l'absence ou la présence de ce composé, il est préférable de traiter par l'eau régale, dans une fiole à distiller, le résidu insoluble dans  $AzO^3H$  et  $HFl$  et  $HCl$ , de recueillir le distillatum ou bien d'attaquer ce résidu par  $Na^2O^2$ , sans traitement préalable à l'eau régale.

*Procédé 14.* — On ajoute au distillatum (P. 13) 4 ou 5 gouttes d'une solution à 20 p. 100 de  $Na^2S^2O^3$ ; on acidifie avec  $HCl$  (1,12); on maintient le liquide froid; on ajoute ensuite à cette solution un cinquième de son volume d' $HCl$  (1,12). (Précipité; solution rejetée).

*Note.* — 1.  $OsS^2$  se prépare sous la forme d'un précipité noir brunâtre. Cet essai permet de déceler 0milligr. 5 d'osmium. Il est évident que cet essai est inutile si l'on a perçu la présence de l'osmium par l'odorat ou par la coloration de la solution.

*Procédé 15.* — La solution résiduelle de la distillation (P. 13) est évaporée à siccité, et la masse sèche est chauffée à  $120^{\circ}$  pendant une heure; au bout de ce temps, on la traite par 20 cc. d' $HCl$  (1,02) bouillant; on filtre, et on lave le résidu insoluble. (Résidu, P. 16; solution, P. 71).

*Note.* — 1. La solution est évaporée, et la masse saline est chauffée à  $120^{\circ}$ , afin de rendre insoluble la silice et l'acide tungstique. Il peut exister aussi  $PtO^3$  dans le résidu insoluble dans  $HCl$  (1,02) (voir P. 13, N. 5).

*Procédé 16.* — On traite le résidu (P. 15) comme il a été décrit en P. 6. (solution dans  $HFl$ , P. 31).

*Notes.* — 1. Des éléments du groupe du tungstène et du niobium, le tungstène et le titane sont les seuls qui peuvent se trouver dans la solution fluorhydrique.

2. Le résidu insoluble dans  $HFl$  peut consister en  $Pt^2O^3$ , s'il possède une couleur jaunâtre.

*Procédé 17.* — Les solutions chlorhydriques et d'eau régale mélangées du P. 7 sont évaporées à siccité; le résidu est chauffé à l'ébullition avec 10 cc. d' $HCl$  (1,02); on refroidit, puis, après 2 ou 3 minutes, on filtre; on lave entièrement le résidu inso-

luble avec un peu d'HCl (1,02), en ajoutant les eaux de lavage au premier filtratum (Précipité, P. 18; filtratum P. 71).

*Note.* — 1. Le résidu non dissous dans HCl (1,02) peut être AgCl, PbCl<sup>2</sup>, PbSO<sup>4</sup>, BaSO<sup>4</sup> et SrSO<sup>4</sup>, lesquels, quoique solubles dans HCl concentré et chaud, sont seulement légèrement attaqués par une petite quantité d'HCl (1,02) froid. La solution peut contenir les autres substances indiquées en P. 7, N. 1 et 2, et spécialement plomb, manganèse, mercure, or et les métaux du platine.

*Procédé 18.* — L'insoluble dans HCl (P. 17) est traité par 10 à 15 cc. d'ammoniaque froide (0,900); on filtre et on lave le résidu avec l'ammoniaque (0,960) (résidu P. 19); on acidifie le filtratum avec AzO<sup>3</sup>H (Précipité; solution rejetée).

*Note.* — 1. Le résidu est traité par l'ammoniaque, afin de dissoudre AgCl; on emploie ce réactif à froid, car à chaud AzH<sup>4</sup>OH pourrait dissoudre du PbSO<sup>4</sup>. Le filtratum est acidifié pour précipiter l'argent.

*Procédé 19.* — L'insoluble dans l'ammoniaque de P. 18 est traité par une solution chaude à 25 p. 100 de AzH<sup>4</sup>C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>, dans laquelle on a ajouté 5 p. 100 d'AzH<sup>4</sup>OH; on filtre et on lave le résidu avec la solution jusqu'à élimination complète du plomb. (Résidu P. 20). On acidifie le filtratum avec C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>H, et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution à 10 p. 100 de K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup> (Précipité; solution rejetée).

*Note.* — 1. Le résidu est traité par l'acétate d'ammoniaque afin d'enlever le PbSO<sup>4</sup>. Même 0gr.500 de ce composé sont dissous dans 15 cc. de solution bouillante de AzH<sup>4</sup>C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>; BaSO<sup>4</sup> n'est pas dissous en quantité appréciable. Une petite quantité de SrSO<sup>4</sup> se dissout, mais n'est pas précipitée par le chromate dans l'essai de caractérisation du plomb.

*Procédé 20.* — Le résidu insoluble dans AzH<sup>4</sup>C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup> (P. 19) est réuni avec le résidu provenant de la fusion par le K<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>7</sup> (P. 12) après traitement avec HF1; on traite ceux-ci dans un récipient avec 10 cc. d'une solution saturée de carbonate de soude, et l'on maintient à l'ébullition pendant 10 minutes, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore; on dilue avec un égal volume d'eau, puis on filtre (filtratum rejeté); on lave le résidu entièrement, et celui-ci est ensuite traité par 10 cc. d'HCl (1,02) chaud (solution P. 71).

*Note.* — 1. 500 milligr. de Sr à l'état de SrSO<sup>4</sup> sont complètement convertis en SrCO<sup>3</sup> par ce procédé. Une égale quantité de BaSO<sup>4</sup> demanderait 3 ou 4 portions de solution de Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, mais, comme une proportion aussi grande de ce composé ne peut être contenue dans le résidu initial, à cause de sa faible solubilité dans HCl (1,20) (voir P. 7, N. 1), une simple ébullition suffit.

H. C.

(A suivre).

**Phénacétine falsifiée par la parachloracétanilide** (*Deutsche pharm. gas. Berlin*, 1906). — L'Institut pharmaceutique de Berlin a eu l'occasion d'examiner une phénacétine qui avait produit des accidents toxiques. Cette phénacétine possédait toutes les propriétés de la phénacétine normale, sauf que le point de fusion était de 115-120°, au lieu de 134-135°. L'analyse chimique permit de constater la présence du chlore. En faisant cristalliser plusieurs fois le produit, on obtint la parachloracétanilide, dont le point de fusion est de 175-177°.

---

**Dosage de l'alcool méthylique dans l'aldéhyde formique.** — MM. R. GNEHM et F. KAUFLEK (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 123). — L'aldéhyde formique est transformée par condensation en une combinaison non entraînable par la vapeur d'eau ; l'alcool méthylique est alors distillé et déterminé par le poids spécifique du distillatum ; pour condenser l'aldéhyde formique, les auteurs emploient le sulfanilate de soude.

Dans un petit ballon, on met 35 cc d'eau, qu'on porte à l'ébullition ; on introduit alors dans ce ballon 90 gr. de sulfanilate de soude cristallisé, et l'on chauffe à nouveau pour dissoudre ; on refroidit rapidement ; on triture un peu la masse cristalline, et l'on ajoute 20 cc. de la solution d'aldéhyde formique à essayer ; le ballon est fermé avec un bouchon et abandonné à la condensation pendant 3 à 4 heures à la température ordinaire ou pendant 1 h.1/2 à 2 heures au bain-marie à une température de 35° à 40° ; le ballon est ensuite surmonté d'une allonge remplie de morceaux de verre et d'un réfrigérant, et l'on distille à une température de 125° à 145° ; on recueille 30 cc. de distillatum ; on rince le réfrigérant avec de l'eau, et l'on amène le distillatum à 50 cc. Afin d'éviter une perte en alcool méthylique pendant la distillation, on humecte avec de l'eau l'allonge et le réfrigérant. On détermine ensuite très exactement la densité du distillatum à 15°.

La richesse en alcool méthylique est donnée par le tableau ci-contre, dont les chiffres ont été calculés en se servant de la formule suivante :

$$D = 1 - 0,00189 p + 0,00002 p^2$$

$p$  = alcool méthylique en gr. pour 100 cc. de la solution d'aldéhyde formique à essayer.

M. Bamberger opère la condensation au moyen du bisulfite de soude ; il obtient dans ces conditions des résultats plus faibles de 3 à 4 p. 100 que ceux obtenus par le procédé précédent. Ces résultats trop faibles sont dus à la décomposition partielle du produit de condensation. La quantité d'aldéhyde qui distille (1,2 gr. environ) influe sur le résultat.

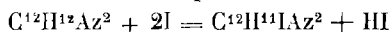
Grammes dans 100 cc.	D	Grammes dans 100 cc.	D	Grammes dans 100 cc.	D	Grammes dans 100 cc.	D
0,1	0,99981	2,6	0,99520	5,1	0,99085	7,6	0,98677
0,2	0,99962	2,7	0,99502	5,2	0,99069	7,7	0,98661
0,3	0,99943	2,8	0,99484	5,3	0,99052	7,8	0,98646
0,4	0,99924	2,9	0,99466	5,4	0,99035	7,9	0,98630
0,5	0,99905	3,0	0,99449	5,5	0,99018	8,0	0,98614
0,6	0,99887	3,1	0,99431	5,6	0,99002	8,1	0,98599
0,7	0,99868	3,2	0,99413	5,7	0,98985	8,2	0,98583
0,8	0,99849	3,3	0,99396	5,8	0,98968	8,3	0,98568
0,9	0,99831	3,4	0,99378	5,9	0,98952	8,4	0,98552
1,0	0,99812	3,5	0,99360	6,0	0,98936	8,5	0,98536
1,1	0,99793	3,6	0,99343	6,1	0,98919	8,6	0,98521
1,2	0,99775	3,7	0,99325	6,2	0,98903	8,7	0,98505
1,3	0,99756	3,8	0,99308	6,3	0,98886	8,8	0,98490
1,4	0,99738	3,9	0,99291	6,4	0,98870	8,9	0,98475
1,5	0,99720	4,0	0,99273	6,5	0,98853	9,0	0,98460
1,6	0,99701	4,1	0,99256	6,6	0,98837	9,1	0,98445
1,7	0,99683	4,2	0,99239	6,7	0,98821	9,2	0,98430
1,8	0,99665	4,3	0,99221	6,8	0,98805	9,3	0,98415
1,9	0,99647	4,4	0,99204	6,9	0,98789	9,4	0,98400
2,0	0,99628	4,5	0,99187	7,0	0,98773	9,5	0,98384
2,1	0,99610	4,6	0,99170	7,1	0,98757	9,6	0,98369
2,2	0,99592	4,7	0,99153	7,2	0,98741	9,7	0,98354
2,3	0,99574	4,8	0,99136	7,3	0,98725	9,8	0,98340
2,4	0,99556	4,9	0,99119	7,4	0,98709	9,9	0,98325
2,5	0,99538	5,0	0,99102	7,5	0,98693	10,0	0,98310

La méthode au bisulfite de soude est, suivant Bamberger, beaucoup plus exacte, parce que le produit de condensation est au contraire très stable. Il indique d'opérer de la manière suivante :

On mélange 50 cc. aldéhyde formique à 38 p. 100 (en poids) avec 140 cc. d'une solution de  $\text{SO}^3\text{NaH}$  (1 mol.  $\text{SO}^3\text{NaH}$  dans 200 cc. d'eau), et l'on abandonne dans un ballon bien fermé pendant 4 à 5 heures ; on neutralise ensuite très exactement avec la soude ; on distille au bain d'huile, en recueillant 95 cc. de distillatum dans un ballon de 100 cc. ; on amène à 100 cc. avec de l'eau ; on refroidit à 15°, et l'on prend la densité avec la balance de Mohr.

L. G.

**Dosage volumétrique de la benzidine et de la toluidine.** — MM. A. ROESLER et B. GLASMANN (*Chemiker Zeit.*, 1905, p. 986). — Les auteurs ont basé leur procédé sur l'action de l'iode, qui réagit quantitativement sur la benzidine et la toluidine en donnant des composés monoiodés :



On dissout environ 5 gr. de la base à essayer avec 5 cc. d'HCl concentré et de l'eau, et l'on chauffe ; on laisse ensuite refroidir, et l'on amène à 500 cc.

On prend 25 cc. de la solution ainsi obtenue, qu'on met dans un b cher d'environ 1 litre ; on neutralise à l'aide du bicarbonate de soude, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité ; on dissout celui-ci par addition d'une goutte d'HCl. La solution doit être neutre, car les monoiodures seraient décomposés avec mise en liberté d'une certaine quantité d'iode. La solution, neutralisée et diluée à 500 cc. environ, est titrée avec une solution N/20 d'iode, en agitant constamment. On constate la fin de la réaction en se servant d'une solution d'amidon ou d'un papier amidonné.

L. G.

---

**Titrage du chloral hydraté.** — M. T.-E. WALLIS (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 162). — Les procédés de titrage du chloral hydraté sont nombreux, mais donnent tous des résultats approximatifs. Ces diverses méthodes reposent sur des principes différents :

1<sup>o</sup> Décomposition du chloral par la soude, la potasse ou l'ammoniaque et mesurage du chloroforme mis en liberté ;

2<sup>o</sup> Distillation en présence de la chaux et mesurage comme ci-dessus ;

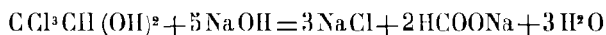
3<sup>o</sup> Décomposition par l'acide sulfurique, concentration et évaluation du volume de chloral anhydre obtenu ;

4<sup>o</sup> Décomposition par un alcali normal et titrage de l'excès d'alcali ;

5<sup>o</sup> Oxydation par l'iode et titrage de l'excès d'iode par l'hypo-sulfite de soude ;

6<sup>o</sup> Dosage de l'acide formique produit par l'action de la soude à chaud.

Le procédé préconisé par l'auteur donne des résultats très exacts : il est basé sur la transformation intégrale du chloral en chlorure de sodium par l'action de la soude à chaud.



De cette équation, il résulte que 0gr.1 d'hydrate de chloral exige 18cc.27 de solution décinormale d'azotate d'argent.

*Mode opératoire.* — Dissoudre 0gr.1 de chloral hydraté dans 10 cc. d'alcool et ajouter 10 cc. de soude normale ; chauffer le mélange au bain-marié pendant trois heures dans un flacon bien bouché avec un bouchon de caoutchouc maintenu par une ficelle ; neutraliser exactement avec  $\text{SO}^2\text{H}^2$  normal et titrer la solution neutre avec la solution décinormale d'azotate d'argent.

A. D.

---

**Dosage des alcools supérieurs dans les liqueurs alcooliques.** — M. BECKMANN (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1905, p. 143). — L'auteur indique le procédé suivant : on prend 50 cc. de la liqueur à analyser, et on l'étend d'eau de façon à réduire à 2<sup>o</sup> son titre alcoolique ; on agite



ce mélange à quatre reprises successives avec 50 cc. de tétrachlorure de carbone ; on réunit les solutions chlorocarboniques et on les lave deux fois avec 20 cc. d'eau ; on les titre ensuite par 2 gr. de bisulfate de potasse et 1 gr. de nitrite de soude ; après avoir séparé le tétrachlorure de carbone, on reprend le résidu par une petite quantité de ce dissolvant, et l'on agite avec une solution saturée de bicarbonate de soude, afin d'enlever l'excès d'acide nitreux ; on décante le tétrachlorure de carbone dans une ampoule à robinet contenant 75 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentré ; on agite et l'on verse le mélange sur 15 gr. d'eau glacée ; on fait alors un titrage au permanganate de potasse, qu'on ajoute en excès, et l'on fait un titrage en retour avec le sulfate ferreux ammoniacal.

**Réactions différentielles du phénol et des crésols.**

— MM. C. ARNOLD et G. WERNER (*Apotheker Zeit.*, 1905, p. 925).

	PHÉNOL.	O. CRÉSOL.	M. CRÉSOL.	TRICRÉSOL.	P. CRÉSOL.
1° Perchlorure de fer.	Col. viol.	Col. bleue devenant verte.	Col. viol.	Col. viol.	Colorat. bleue.
2° Addition de brome à des solutions aqueuses rendues ammoniacales et chauffées à l'ébullition.	Col. bleue	Col. bleue	Col. bleu-verdâtre.	Col. bleu-verdâtre.	Aucune coloration.
3° Addition d'une trace de nitrite de potasse à une solution de 2 gouttes du produit (préalablement fondu) dans 3 cc. de $\text{SO}_4\text{H}^2$ concentré.	Col. verte passant au bleu.	Col. verte	Col. verte	Col. verte	Coloration bleue.
Après addition d'eau et d'ammoniaque en excès.	Col. verte	Col. verte	Col. verte	Col. verte	Coloration jaune.
4° Addition de 5 gouttes d'eau oxygénée et de 12 gouttes d'hypochlorite de soude à un mélange de 10 cc. de solution aqueuse avec 10 cc. de lessive de potasse, un peu d'alcool et 1 goutte d'aniline.	Col. rouge devenant jaune.	Col. viol. passant au vert.	Col. viol. passant au vert.	Col. viol. passant au vert.	Coloration rouge-viol., qui disparaît.
5° Addition de 5 gouttes de $\text{SO}_4\text{H}^2$ concentré à un mélange de 0gr 10 de la substance avec poids égal d'acide phtalique.	Col. rouge sombre à chaud.	Col. rouge cerise à chaud.	Col. rouge cerise à chaud.	Col. rouge sombre à chaud.	Coloration rouge-orangé à chaud.
Après addition d'eau et de soude en excès.	Col. rouge	Col. rouge violet.	Col. bleu-violet	Col. rouge-violet.	Coloration jaunâtre.

**Storax.** — M. D. HOOPER (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 107). — L'analyse de deux échantillons de storax a donné les résultats suivants :

	Bombay	Calcutta
Perte à 100 degrés. . . . .	10.65	43.65
Résine . . . . .	88.74	55.02

	Bombay	Calcutta
Cendres . . . . .	0.61	0.33
Indice d'acide . . . . .	57.04	55.10
— de saponification . . . . .	182.09	129.20
— d'iode . . . . .	63.60	54.60
Acide cinnamique . . . . .	21.80	2.20

Le storax de Bombay était dur, résineux et de couleur foncée ; celui de Calcutta était gris-foncé et fluide. Ce dernier a été vraisemblablement additionné d'eau.

L'éther de pétrole sert à reconnaître la falsification à l'aide des résines de conifères, qui sont beaucoup plus solubles dans ce dissolvant et dont le chiffre d'acide est plus élevé que celui du storax.

Les deux analyses suivantes se rapportent, la première à un storax pur du Levant, la deuxième à un produit falsifié d'origine française.

	1	2
Produits volatils . . . . .	40.0	31.5
— non volatils. . . . .	60.0	68.5
Insoluble dans l'alcool . . . . .	3.7	4.7
Cendres . . . . .	1.4	0.4
Indice d'acide . . . . .	43.32	83.36
— d'éther . . . . .	73.12	72.27
— de saponification . . . . .	118.44	155.7
— d'iode . . . . .	48.0	94.7
Soluble dans l'éther de pétrole . . . . .	23.37	48.12
Insoluble dans l'éther de pétrole . . . . .	35.59	45.12
Indice d'acide de l'extrait à l'éther de pétrole . . . . .	34.65	121.02
Acide cinnamique . . . . .	14.7	4.9

D'après MM. Tschirch et Itallie, le storax oriental vrai doit contenir 23 p. 100 d'acide cinnamique ; d'autres auteurs ont donné 20 p. 100 comme minimum.

*Dosage de l'acide cinnamique.* — Saponifier par la potasse alcoolique ; chasser l'alcool par évaporation et reprendre le résidu par l'eau ; on enlève les résines insaponifiables au moyen de l'éther ; la solution de savon résineux est alors traitée par l'acide sulfurique en excès, qui donne un volumineux précipité ; ce précipité est lavé, puis dissous dans l'eau bouillante ; l'acide, qui cristallise par refroidissement, est séché et pesé. A. D.

**Essai des aloès.** — M. VAN ITALLIE (*Pharmaceutische Weekblad*, 1905, n° 27). — D'après MM. Tschirch et Hoffbauer, qui donnent la préférence à l'aloès du Cap, cet aloès, lorsqu'il est bon, doit, en solution au millième, donner une fluorescence verte lorsqu'on ajoute à cette solution 3 p. 100 de borax (réaction de la capaloïne).

M. Van Itallie considère ce mode d'essai comme ayant l'inconvénient de donner des résultats variables suivant les expérimentateurs.

D'après MM. Tschirch et Hoffbauer, l'aloès doit donner 80 p. 100 d'extrait lorsqu'il est traité de la manière suivante : faire macérer, pendant deux heures, 5 gr. d'aloès dans 5 cc. d'alcool méthylique ; chauffer vers 50-60° et ajouter, en agitant, 30 cc. de chloroforme ; décantier ; filtrer ; répéter l'opération plusieurs fois ; réunir les liqueurs chloroformiques et les évaporer ; le résidu, desséché à 100°, ne doit pas être inférieur à 4 gr.

M. Van Itallie considère cette méthode comme présentant des causes d'erreur, et il propose le procédé suivant : chauffer 5 gr. d'aloès pulvérisé avec 5 cc. d'alcool méthylique ; après refroidissement à 60°, ajouter, en agitant, 30 cc. de chloroforme ; décantier ; chauffer pour chasser les traces de chloroforme ; faire trois nouveaux traitements avec l'alcool méthylique et le chloroforme ; réunir les liqueurs chloroformiques ; les distiller et dessécher le résidu à 100°.

Voici les chiffres trouvés par M. Van Itallie, comparés à ceux de MM. Tschirch et Hoffbauer.

	Tschirch et Hoffbauer	Van Itallie
Aloès du Cap . .	80,4 à 86,8 p. 100. . .	56,2 à 82 p. 100
— de Curaçao	66,6 p. 100 . . . . .	78,3 à 88,6 p. 100

M. Van Itallie estime que la qualité d'un aloès dépend de sa préparation, et un aloès de Curaçao bien préparé vaut l'aloès du Cap.

**Recherche toxicologique du véronal.** — MM. G. et H. FRERICHS (*Archiv der Pharmacie*, 1906, p. 86). — Les auteurs ont eu à rechercher le véronal dans un cas d'empoisonnement assez curieux ; le médecin avait prescrit à un malade de la poudre de kamala comme tæknifuge ; le mot *kamala* étant mal écrit, le pharmacien avait lu *véronal* et avait délivré 40 gr. de ce médicament.

Ils ont constaté la présence du véronal, à l'exclusion de tout autre poison alcaloïdique ou minéral, dans les divers organes (foie, rate, reins, estomac, intestins), ainsi que dans l'urine.

Pour isoler le véronal, ils ont eu recours à l'épuisement par l'éther. En ce qui concerne spécialement la recherche de ce médicament dans l'urine, ils ont opéré de la manière suivante : ils ont agité l'urine avec l'éther, jusqu'à ce qu'une petite portion de ce véhicule ne donne plus de résidu après évaporation ; ils ont évaporé les liqueurs éthérées, après les avoir réunies, et ils ont repris le résidu par l'eau bouillante ; ils ont décoloré à l'aide du noir animal la liqueur ainsi obtenue ; puis ils ont concentré

la liqueur; il se déposa, par refroidissement, des cristaux présentant les propriétés du véronal.

Les auteurs ont isolé 0gr.195 de véronal de 448 cc. d'urine,

Il est bon de dire que, une heure et demie après l'absorption des 10 gr. de véronal, le médecin appelé à soigner le malade avait pratiqué le lavage de l'estomac.

---

**Nouvelle méthode pour l'essai du lait.** — M. TH. LOHNSTEIN (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 128). — L'auteur décrit une nouvelle méthode pour doser le beurre au moyen d'un appareil qu'il appelle *Galacto-lipomètre*.

On prend dans un tube à essai 10 cc. du lait à essayer, auxquels on ajoute 1cc.2 de KOH à 15 p. 100; on bouche le tube, et l'on agite fortement; on ajoute au mélange 10 cc. d'éther, et l'on renverse le tube 10 à 20 fois, sans agiter et seulement pour opérer le mélange.

Sans attendre que les couches se séparent, on verse le tout dans le *lipomètre*, et l'on rince le tube avec 1 à 2 cc. d'éther; dans l'appareil, les couches se séparent, et la couche inférieure, trouble, est évacuée; on met dans l'appareil de l'eau distillée, de façon que le volume des 2 couches dépasse un peu la partie bombée de l'appareil.

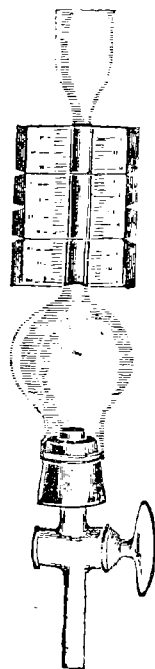
Après quelques instants, on laisse à nouveau écouler la couche inférieure trouble, sans agiter, et l'on remplit à nouveau avec de l'eau distillée.

On plonge l'appareil dans un bain-marie à une température de 45-55°, après avoir enlevé l'échelle graduée. L'éther se trouve chassé; on ajoute alors de l'eau chaude, de manière que la graisse monte dans le tube. On applique l'échelle, et on lit la teneur en beurre.

Cet appareil sert aussi à doser la matière grasse dans le beurre.

On pèse 0gr.5 de beurre, qu'on mélange avec 10 cc. d'eau et 1cc.2 de KOH à 15 p. 100, et l'on chauffe à 50-60°; on verse le tout dans le lipomètre; on rince à l'eau chaude, et on lit directement la hauteur de la couche grasse.

L. G.



---

**Réaction de la cicutine.** — M. E. GABUTTI. (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1906, p. 291). Une solution très diluée de cicutine donne, avec le nitroprussiate de soude dilué, une coloration rouge intense, passant lentement au jaune. Cette coloration

tion disparaît à chaud et reparait par refroidissement. Elle n'a pas lieu en présence de l'alcool. Une solution éthérée de cicutine donne, dans les mêmes conditions, une zone rouge moins intense et lente à se produire.

La coloration rouge est détruite par les acides et passe au jaune par les alcalis fixes. L'ammoniaque et les carbonates alcalins n'altèrent la couleur qu'à la longue.

Si, au liquide coloré en rouge, on ajoute de l'aldéhyde éthylique, la coloration passe au violet intense, puis au bleu d'azur, si l'on augmente la quantité d'aldéhyde. Un excès d'aldéhyde détruit la coloration.

Dans le cas où la coloration ne se produit pas, soit par excès ou par insuffisance d'aldéhyde, le liquide, chauffé au bain-marie, donne un anneau bleu d'azur caractéristique. La réaction est ainsi plus sensible.

A. D.

---

**Formol dans le lait.** — M. F. H. ALCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 28). — A 2 cc. de lait, ajouter un volume égal de potasse à 20 p. 100; agiter énergiquement; ajouter un excès d'HCl concentré et chauffer légèrement. Une trace de formol donne une coloration violette au coagulum qui surnage. Le liquide sous-jacent est presque incolore et limpide et se colore peu à peu. La coloration est très stable.

A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale fondées sur les réactions chimiques.** par G. CHESNEAU, ingénieur en chef des mines, professeur d'analyse minérale à l'École nationale des mines. — 1 vol. de 244 pages (Dunod et A. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. 50. — M. G. Chesneau examine, dans le chapitre I<sup>er</sup> de son livre, l'influence de l'état physique des précipités (grosseur des grains, état cristallin, état colloïdal) sur leur purification par le lavage. Dans le chapitre II, il étudie les principes théoriques en jeu par les méthodes fondées sur les réactions irréversibles, puis il fait application de ces principes à quelques méthodes spéciales. L'étude des méthodes fondées sur les réactions réversibles, par double décomposition saline, est faite ensuite avec des développements assez considérables. De plus, M. Chesneau expose la théorie *électrolytique*, à la suite de sa méthode *calorimétrique*, et il indique les raisons expérimentales qui paraissent militer en faveur de la seconde. Le chapitre III est consacré à l'étude des principes en jeu dans les réactions réversibles d'après la méthode calorimétrique; dans le chapitre IV, il fait l'exposé de la théorie électrolytique

de ces réactions, et, dans le chapitre V, il compare les deux méthodes. Dans le chapitre VI, se trouve la théorie des procédés généraux permettant de rendre les précipités aussi complets que possible dans les doubles décompositions salines, et inversement, de mettre en solution des précipités insolubles dans l'eau. Enfin, dans le chapitre VII et dernier, il applique les principes établis dans les chapitres précédents à quelques méthodes particulières fondées sur les doubles décompositions salines.

---

**Les argiles réfractaires, gisements, composition, examen, traitement et emploi**, par le professeur CARL BISCHOF, traduit sur la 3<sup>e</sup> édition allemande, par O. CHEMIN, ingénieur en chef des ponts et chaussées en retraite. — 1 vol. de 604 pages avec 93 figures (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 48 francs. — L'industrie des argiles réfractaires remonte à une très haute antiquité, mais ce n'est qu'à une date relativement récente qu'elle a pris le développement considérable qu'on constate aujourd'hui.

Avec les progrès qu'a faits en particulier la métallurgie du fer et de l'acier, les exigences imposées aux matériaux réfractaires ont augmenté, et il a fallu se livrer à des études méthodiques des matières premières pour pouvoir bien établir leurs propriétés et déterminer les meilleures conditions de leur emploi. On peut en dire autant pour ce qui touche la préparation du zinc, du gaz d'éclairage, des pots et cuves de verrerie, etc.

Il n'existait jusqu'ici en France aucun ouvrage donnant un résumé méthodique et complet de tout ce qu'on sait sur ce sujet. C'est pour répondre à ce besoin bien constaté que M. Chemin publie la traduction de l'ouvrage allemand du professeur Carl Bischof, qui traite le sujet de la manière la plus complète. Ce livre, qui en est à sa troisième édition en Allemagne, jouit d'une réputation justement méritée et constitue en quelque sorte le bréviaire des fabricants de produits réfractaires. C'est rendre un véritable service aux industriels français que de leur faire connaître.

---

**Manuel pratique de la fabrication des eaux et boissons gazeuses, eaux de Seltz, limonades gazeuses françaises et étrangères, vins mousseux, cidres mousseux, etc.**, par J. FRITSCH. — 1 vol. de 360 pages avec 67 figures (H. Desforges, éditeurs, 39, quai des Grands Augustins, Paris). Prix : 3 fr. 50. — Depuis quelques années, la fabrication des eaux et boissons gazeuses a pris un grand développement en France. L'ouvrage de M. Fritsch est un guide destiné à ceux qui se livrent à cette fabrication. Ils y trouveront, exposés avec clarté et précision, tous les renseignements dont ils peuvent avoir besoin. L'auteur étudie successivement les matières premières employées : l'eau, les acides, les carbonates, l'acide carbonique gazeux, liquide et solide, et il traite de leur emploi judicieux dans la fabrication des eaux gazeuses.

La gazéification des vins et des cidres se pratique chez de nombreux fabricants ; mais beaucoup d'entre eux opèrent d'une manière empirique et n'atteignent pas toujours les meilleurs résultats. L'auteur a

traité cette question avec détails; les fabricants y puiseront des renseignements théoriques et pratiques qui les mettront sur la voie du succès. Ils y trouveront, en outre, toute une série de recettes inédites.

Un chapitre est consacré à la fabrication des limonades françaises et étrangères. Cette branche, qui est peut-être moins importante que celle des eaux gazeuses proprement dite, est appelée à se développer considérablement à mesure qu'augmentera le nombre des buveurs d'eau, qui est déjà considérable.

L'application de l'acide carbonique à la conservation et aux manipulations de la bière et du vin forme l'objet des deux derniers chapitres. Les brasseurs, limonadiers et les maîtres de chais, etc., les liront avec profit.

---

**L'ozone**, par E. GUARINI, professeur à l'École d'arts et métiers de Lima (Pérou). — 1 brochure de 24 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr. — Après un historique de la découverte de l'ozone, l'auteur étudie la nature de ce gaz, sa production, son rôle dans la nature et son influence dans la vie. Il insiste sur le rôle de l'ozone comme bactéricide, sur son utilisation pour la destruction des miasmes et son emploi en médecine. La fabrication électrique industrielle de l'ozone vient ensuite avec les applications de l'ozone à la stérilisation de l'air et de l'eau et les applications industrielles de l'eau stérilisée (alcool, beurre, etc.). Le travail de M. Guarini se termine par diverses applications au vieillissement du vin et de l'alcool, à l'épuration des jus sucrés, au blanchiment de l'amidon, des tissus, etc.

---

**Le celluloid, camphre, cellulose, nitrocellulose, celluloid**, par FR. BOCKMANN, ouvrage traduit de l'allemand et augmenté d'un chapitre sur *La soie artificielle*, par G. KLOTZ, ingénieur chimiste. — 1 vol. de 126 pages, avec 53 figures (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris) Prix 4 fr. 50. — Le celluloid fut inventé par Hyatt. Au début de l'emploi de ce corps, on exagéra ses dangers. La présence de la nitrocellulose dans sa composition contribua pour beaucoup à lui aliéner le public. M. Fr. Böckmann a cru utile de traiter à fond la question du celluloid, afin de faire apprécier ce dernier à sa juste valeur. Après une étude sur le camphre, l'auteur s'est attaché à donner des détails sur les nitrocelluloses. Le lecteur pourra ainsi se familiariser avec ces produits et se faire une idée exacte de leurs propriétés explosibles. Les applications au celluloid sont ensuite indiquées avec détails.

M. Gustave Klotz, en traduisant le travail de l'auteur allemand, a jugé utile d'y ajouter quelques nouvelles généralités sur la cellulose, sur ses dérivés nitrés et sur le camphre. Il a consacré quelques pages aux succédanés de ce dernier corps, leur emploi devenant de plus en plus grand.

On trouvera également, à la fin du volume, des données sur la soie artificielle. M. Klotz s'est occupé de la viscosité et des éthers cellulosiques dont, parmi les dérivés de la cellulose, la fabrication est la plus nouvelle.

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**La soie artificielle, par M. Moureu.** — M. Moureu a publié, dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 1<sup>er</sup> mars 1906, un intéressant article sur la fabrication de la soie artificielle. Il mentionne, pour cette fabrication, trois procédés, qui sont industriellement appliqués dans plusieurs pays d'Europe.

Le procédé primitif est celui inventé par M. de Chardonnet, qui est connu depuis longtemps par nos lecteurs et qui consiste à préparer la cellulose nitrée (fulmicoton), à la dissoudre dans un mélange d'alcool et d'éther. à faire passer le collodion ainsi obtenu dans des filières, à dénitrer ensuite le fil par une solution alcoolique de chlorure ferreux ou d'autres agents chimiques (sulfures, sulfocarbonates), et à sécher le fil.

La soie artificielle ainsi obtenue est de près de moitié moins résistante que la soie naturelle ; elle présente l'inconvénient d'être altérée et en partie dissoute par l'eau. On l'utilise surtout pour les rubans et la passementerie. A cause des vapeurs d'alcool et d'éther qui se produisent au cours de sa fabrication, cette industrie est considérée comme insalubre.

La fabrication de la soie Chardonnet a donné des résultats financiers, magnifiques et elle a enrichi les actionnaires de plusieurs sociétés.

Un deuxième procédé consiste à utiliser la propriété que possède la cellulose de se dissoudre dans l'oxyde de cuivre ammoniacal (réactif de Schweitzer). La solution ainsi obtenue est passée dans des filières ; les fils sont traités par des solutions appropriées d'acide sulfurique dilué, qui neutralise l'ammoniaque, dissout le cuivre et coagule la cellulose ; les fils sont ensuite séchés dans le vide.

Ce procédé est moins coûteux et plus salubre que le procédé Chardonnet ; il offre moins de danger d'incendie, et la soie qu'il donne est moins attaquable par l'eau, mais cette soie est moins brillante.

Le dernier venu des procédés de fabrication de la soie artificielle consiste à utiliser la propriété que possède la cellulose de se combiner avec les alcalis caustiques et de former un alcali-cellulose ; on convertit donc le coton en alcali-cellulose par la lessive de soude caustique à 17 pour 100 ; on traite cet alcali-cellulose par le sulfure de carbone, à la température ordinaire ; on obtient ainsi un xanthate sodique de cellulose, qu'on désigne sous le nom de *viscose* ; on dissout la viscose dans une lessive de soude caustique à 5 pour 100 ; on filtre ; on laisse reposer pendant deux ou trois jours à la température de 0 degré ; on soumet la solution de viscose à l'action du vide, afin d'enlever les bulles gazeuses, et l'on passe la solution dans des filières ; au sortir des filières, les filaments passent dans une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque à 40-50 degrés, qui coagule les brins ; de là, ils passent à la turbine bobineuse, qui leur donne le degré de torsion voulu ; on met ensuite le fil en écheveaux, qu'on plonge dans une solution de sulfate ferreux à 6 pour 100 à 40-50 degrés, puis dans l'acide sulfurique dilué à 5 pour 100 à la même température, ensuite dans l'eau pure et froide et enfin dans une solution de savon de Marseille ; on



opère le blanchiment par le sulfate de soude et l'hypochlorite de chaux ; enfin, on essore et l'on sèche à 40 degrés.

Le fil de viscose est aussi brillant que celui de Chardonnet ; il est plus résistant à la traction, plus souple et plus élastique ; de plus, il est absolument insoluble dans l'eau, même chaude, ainsi que dans les solutions diluées acides ou alcalines, ce qui permet de le laver, de le teindre et reteindre plusieurs fois *au bouillant*, ce qu'on ne peut faire, ni avec le fil au cuivre, ni avec le fil au collodion. Un autre avantage du fil à la viscose est d'être composé d'un grand nombre de brins.

Le prix de revient de cette soie est deux ou trois fois moins élevé que celui de la soie au cuivre et de la soie au collodion ; sa fabrication n'est ni insalubre ni dangereuse, le sulfure de carbone étant employé en vase clos.

On estime actuellement la production de la soie artificielle fabriquée par les divers procédés appliqués à 1.500.000 kilos par an, soit le sixième de la soie naturelle consommée.

### **1<sup>er</sup> congrès international d'hygiène alimentaire.**

— Ce congrès, organisé par la Société scientifique d'hygiène alimentaire, se tiendra à Paris du 22 au 27 octobre 1906 à la Faculté de médecine. Nous donnons ci-dessous le programme de la 4<sup>e</sup> section, qui intéresse plus spécialement nos lecteurs. Les adhésions doivent être adressées au siège de la Société : 49, rue des Saints-Pères. Le montant de la cotisation est de 20 francs.

#### **4<sup>e</sup> SECTION. — Chimie analytique. — Falsifications. Législation.**

*Président* : M. le professeur P. Brouardel, G. O. ✱, membre de l'Institut, président honoraire du Comité consultatif d'hygiène publique de France, professeur à la Faculté de médecine.

*Vice-Présidents* : MM. J. Cruppi, O. ✱, député, avocat à la Cour d'appel ; L. Maquenne, ✱, membre de l'Institut, professeur au Muséum ; A. Muntz, membre de l'Institut ; A. Villiers, professeur à l'École supérieure de pharmacie ; Thoinot, professeur de médecine légale à la Faculté de médecine.

*Secrétaires* : MM. Rocques, chimiste expert près le Tribunal de la Seine ; H. Bourdeaux, juge au Tribunal de la Seine.

#### **I. — CHIMIE.**

1<sup>o</sup> *Méthodes analytiques.* — a) Comparaison des méthodes analytiques connues en vue de fixer les méthodes à recommander.

b) Méthodes analytiques nouvelles.

c) Unification internationale des méthodes d'analyse des denrées alimentaires dans les laboratoires officiels en vue de la détermination et de la répression des falsifications.

2<sup>o</sup> *Documents analytiques.* — Groupement des documents analytiques à deux points de vue :

a) Tables chimiques et caloriques des aliments, destinées à établir leur valeur alimentaire.

b) Documents analytiques destinés à servir de base aux expertises judiciaires de matières alimentaires.

## II. — Législation.

### RÉPRESSION DES FRAUDES DES MATIÈRES ALIMENTAIRES.

1<sup>o</sup> *Définition des aliments.* — a) Types d'aliments normaux — Étalons de pureté.

b) Définition des aliments normaux indiquant leur mode de préparation, les manipulations licites, la composition des aliments manufacturés.

c) Caractères physiques et chimiques des aliments normaux.

2<sup>o</sup> *Falsifications des matières alimentaires.* — Indiquer les falsifications auxquelles sont soumis les aliments dans les divers pays.

3<sup>o</sup> *Législation en matière de fraudes et de falsifications des aliments.* — a) Comparaison entre les législations des divers pays.

b) Unification internationale de cette législation.

c) Quelles sont les mesures propres à assurer l'efficacité de la répression des fraudes et falsifications.

4<sup>o</sup> *Organisation des services d'inspection et de contrôle des matières alimentaires.* — a) Organisation et fonctionnement des services administratifs d'inspection et de contrôle de la fabrication, de la production et de la vente des denrées alimentaires dans les divers pays.

b) Organisation et fonctionnement des laboratoires officiels.

c) Organisation et fonctionnement des expertises judiciaires (expertise contradictoire, choix des experts, etc.).

---

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michélet, 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>.

**CHIMISTE** jeune, libéré du service militaire et diplômé, demande place dans industrie quelconque. — Pour renseignements, écrire à M. Auger, 5, rue Bonnefoi, à Rouen.

**INSTALLATIONS D'USINES** **GOEPPERT**, Ingénieur Conseil, ex-directeur d'usines de produits chimiques et métallurgiques. Etudes et expertises industrielles. Installations d'usines de produits chimiques, spécialement acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique; superphosphates et engrais; traitement des résidus des pyrites cuivreuses. — 50, rue Château-Landon, Paris.

---

*Le Gérant* : C. CRINON.

# TRAVAUX ORIGINAUX

## Contribution à l'étude des persels,

Par M. le Prof. E. PIÑERUA ALVAREZ,  
de l'Université de Madrid.

Les persels que nous avons obtenus et étudiés sont les pernitrate, les perphosphates, les perarséniate, les pertungstate, les perphosphotungstate. Ils sont tous dérivés des acides peroxygénés correspondants, dont l'oxygène est en partie faiblement uni au reste de la molécule, une petite élévation de température ou l'action de l'eau, surtout acidifiée, étant suffisante pour que ces sels se décomposent avec mise en liberté de tout cet oxygène que nous pouvons appeler disponible et qui s'unit avec l'eau, si la température est basse, pour produire de l'eau oxygénée; par conséquent, ce sont des sels *hydroperoxyliques*.

Ils s'obtiennent tous facilement au moyen du bioxyde de sodium et des sels alcalins des acides nitrique, phosphorique, arsénique, tungstique et phosphotungstique.

Nous avons préparé le pernitrate de potasse en dissolvant 100 gr. de nitrate de potasse dans un mélange de 200 gr. d'eau et 1.500 gr. d'alcool à 98°, en refroidissant avec un mélange de glace et de sel le vase qui contenait la solution, ajoutant ensuite peu à peu 160 gr. de bioxyde de sodium, précipitant avec 1.500 gr. d'alcool absolu une partie du sel engendré par la réaction, filtrant rapidement le liquide au moyen de la trompe, lavant soigneusement avec l'alcool anhydre le produit recueilli dans le filtre et le desséchant dans le vide en présence de l'anhydride phosphorique.

Les liquides filtrés, en s'évaporant spontanément, donnent la plus grande partie du sel.

Le moyen que nous avons employé pour obtenir les autres persels est le même que celui que nous venons de décrire.

Les quantités des substances employées sont les suivantes :

### *Perphosphate sodique :*

Phosphate disodique . . . . .	50 gr.
Alcool . . . . .	3.000 --
Eau . . . . .	3.000 —
Bioxyde de sodium . . . . .	70 —

### *Perarséniate sodique :*

Arséniate disodique . . . . .	50 gr.
Eau . . . . .	2.000 —
Alcool . . . . .	2.000 —
Bioxyde de sodium . . . . .	100 —

NOVEMBRE 1906.

*Pertungstate sodique :*

Tungstate sodique . . . . .	50 gr.
Alcool . . . . .	1.000 —
Eau . . . . .	1.000 —
Bioxyde de sodium . . . . .	90 —

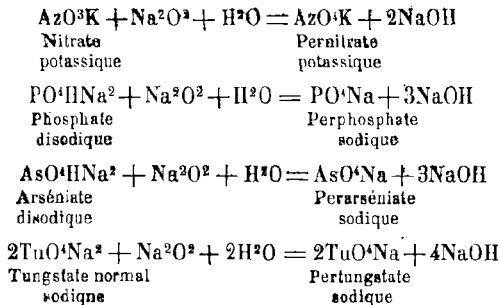
*Perphosphotungstate sodique :*

Acide phosphotungstique . . . . .	20 gr.
Eau . . . . .	750 —
Alcool . . . . .	750 —
Bioxyde de sodium . . . . .	80 —

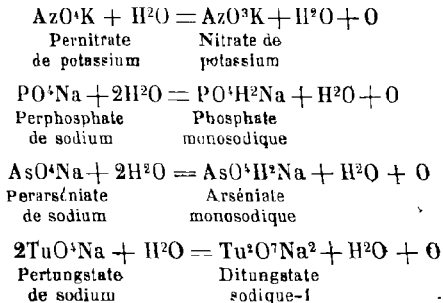
Dans tous les cas, nous avons réalisé la précipitation avec l'alcool éthylique anhydre lavé et desséché le précipité comme nous venons de le dire.

Les liquides de filtration nous ont donné, par évaporation spontanée, la plupart des sels cristallisés.

Les réactions de formation sont les suivantes :



Les réactions de décomposition par l'eau sont les suivantes :



Les quantités d'oxygène déterminées expérimentalement sont celles que représentent les équations ci-dessus.

Dans le cas où l'eau serait fortement acidifiée, nous trouverions, dans les seconds membres de ces équations, le bisulfate corres-

pendant de sodium et les acides nitrique, phosphorique, arsénique, tungstique en liberté.

Tous les persels alcalins mentionnés ci-dessus sont solides et de couleur blanche, amorphes ou cristallisés.

Les sels amorphes, obtenus au moyen de la précipitation par l'alcool, contiennent des quantités variables de bioxyde de sodium, qui masquent presque complètement leurs véritables propriétés chimiques.

J'ai aussi observé cela dans beaucoup de perborates amorphes du commerce, qui présentent une forte réaction alcaline, due principalement à l'hydrate de bioxyde qui les rend caustiques et impropres à être employés en médecine.

Par contre, les persels cristallisés, après avoir été soigneusement lavés et desséchés dans le vide, sont neutres, et leurs réactions chimiques sont très différentes de celles que présentent les persels amorphes.

Nous résumons ci-dessous les principales propriétés chimiques des persels cristallisés et celles de l'hydrate de bioxyde, pour les comparer avec celles que présentent les persels amorphes.

1. Avec l'acétate de plomb, tous les persels cristallisés donnent un précipité blanc de persel plombique, soluble dans l'acide nitrique avec vive effervescence.

Les persels amorphes donnent un précipité rouge d'orthoplombate plombique et sodique, qui, avec l'acide nitrique, laisse un résidu brun de  $PbO^2$ .

L'hydrate de bioxyde donne le même précipité rouge.

2. Avec le nitrate d'argent, tous les persels cristallisés donnent un précipité blanc, mais les composés argentiques de ces acides peroxygénés sont si peu stables qu'au bout de peu de temps ils deviennent gris ou jaunes, avec mise en liberté d'oxygène.

Les persels amorphes produisent tous, avec ce réactif, un précipité gris ou noir, qui est un mélange d'argent et de peroxyde de ce même métal.

L'hydrate de peroxyde réagit comme les sels amorphes.

3. Avec le nitrate mercureux, le précipité blanc produit par les persels cristallisés se décompose très rapidement et devient gris noir ou marron.

Les persels amorphes donnent immédiatement, comme l'hydrate de peroxyde de sodium, un précipité noir.

4. Avec le chlorure mercurique, tous les persels cristallisés donnent un précipité rouge très intense, soluble avec effervescence dans l'acide chlorhydrique.

Les persels amorphes produisent avec ce chlorure un précipité jaune-rouge, comme celui de l'hydrate de peroxyde de sodium.

5. Avec le sulfate de cuivre, les persels cristallisés donnent un précipité bleu de persel cuprique.

Les persels amorphes en donnent un de sel basique qui, avec un grand excès de persel et de chaleur, devient noir.

6. Avec les sulfates de zinc et de cadmium, les persels cristallisés donnent, aussi bien que les amorphes, un précipité blanc.

7. Avec la solution de nitrate de bismuth, neutralisée jusqu'au point de la rendre légèrement trouble, les persels cristallisés donnent un précipité blanc cristallin.

Les persels amorphes donnent un précipité jaune-rouge, qui est de l'hydrate de bioxyde de bismuth  $[\text{BiO}(\text{OH})^2]$ .

Cette dernière réaction est identique à celle que donne l'hydrate de peroxyde de sodium avec le même sel bismuthique.

8. Avec le chlorure d'or, les persels cristallisés ne produisent qu'une légère effervescence, due à l'oxygène mis en liberté par l'hydrolyse du persel.

Les persels amorphes donnent, d'abord, un liquide bleu, dû à la réduction de l'hydrate aurique en hydrate aureux, puis un précipité d'or métallique.

L'hydrate de bioxyde engendre de l'hydrate aurique, qui avec l'eau oxygénée, se réduit en hydrate aureux (bleu) et enfin en or métallique.

9. Avec le chlorure et le sulfate manganoux, les persels cristallisés donnent un précipité rose de persel manganoux, très stable, soluble avec effervescence dans l'acide chlorhydrique.

Les persels amorphes produisent un précipité marron ou brun foncé d'hydrate manganique.

L'hydrate de bioxyde produit la même réaction.

10. Avec le sulfate et le chlorure de nickel, les persels cristallisés donnent un précipité blanc verdâtre de persel de nickel.

Les persels amorphes donnent un précipité de sel basique, comme l'hydrate de bioxyde de sodium.

11. Avec le nitrate et le chlorure cobalteux, les persels cristallisés donnent des précipités de belle couleur rose, qui sont des persels cobalteux.

Les persels amorphes produisent, d'abord, un précipité jaune-verdâtre, d'hydrate cobalteux, qui devient de suite brun foncé.

L'hydrate de bioxyde de sodium produit aussi cette dernière réaction.

12. Avec le sulfate ferreux, tous les persels cristallisés donnent

un précipité vert ou bleu-verdâtre, qui, avec le pernitrate, est si intense qu'il paraît noir.

Les persels amorphes donnent, comme l'hydrate de bioxyde, un précipité rouge d'hydrate ferrique.

13. Avec le chlorure ferrique, les persels cristallisés, aussi bien que les amorphes, donnent un précipité rouge d'hydrate ferrique.

14. Avec les chlorures de calcium, de strontium et de baryum, tous les persels cristallisés, y compris les pernitrates, donnent un précipité blanc cristallin de persel calcique, strontianique et barytique.

15. Lorsque les persels cristallisés, sont ajoutés à une solution d'iodure potassique et additionnés ensuite de quelques gouttes d'acide sulfurique, l'iode est mis en liberté, et le liquide prend une couleur jaune-rouge.

Les persels amorphes présentent le même phénomène, mais avec plus d'intensité, ainsi que l'hydrate de bioxyde de sodium.

Les pernitrates, avec le sulfate ferreux et l'acide sulfurique, produisent une vive effervescence, due à la mise en liberté de l'oxygène, puis ils prennent la coloration propre des nitrates.

Les perphosphates et les perarséniates précipitent avec la *mixture magnésienne et molybdique*.

Finalement, si à 0gr.50 de pertungstate ou de perphosphotungstate sodique, on ajoute 10 cc. d'eau distillée et 5 cc. d'acide chlorhydrique, on aperçoit immédiatement une abondante mise en liberté d'oxygène. En faisant bouillir le mélange dans un petit vase de verre, on voit apparaître, au bout de quelque temps, un abondant précipité jaune d'acide métatungstique; si l'on ajoute alors du chlorure stanneux, le liquide prend une couleur bleue et il se précipite de l'oxyde bleu de tungstène.

On comprend donc les applications importantes que peuvent recevoir ces sels dans la médecine, les arts et l'industrie, ainsi que dans l'analyse chimique.

Les pernitrates, par exemple, qui donnent, sous l'action de la chaleur, de 15 à 16 p. 100 d'oxygène, sans compter celui qu'ils donnent comme nitrates, sont des comburants très énergiques, et, pour cela, recommandés pour la fabrication d'explosifs.

Les perphosphates qui, sous l'action de l'eau, mettent en liberté de 13 à 14 p. 100 d'oxygène, peuvent rendre de grands services à la médecine.

(*Note présentée au VI<sup>e</sup> Congrès de chimie appliquée de Rome, 1906*).

## Dosage des essences dans les liqueurs,

PAR M. LE PROF. BRUYLANTS (1).

Toutes les essences sont volatiles ; elles sont entraînées avec l'alcool et la vapeur d'eau lorsqu'on soumet les liqueurs à la distillation. Le dosage des essences doit se faire dans le distillatum, la présence du sucre en entravant l'extraction.

Nous suivons, pour ce dosage, deux procédés : l'un, basé sur le titrage au brome des huiles essentielles, contenues dans un éther de pétrole déterminé ; l'autre, basé sur la pesée directe des essences obtenues par évaporation, dans des conditions données, d'un véhicule d'extraction (pétroléine bouillant à basse température).

Le dosage par titrimétrie est appliqué aux liqueurs qui sont préparées à l'aide d'une seule essence ou à l'aide de plusieurs essences appartenant à un même groupe et ayant une grande analogie de composition : ainsi l'anisette qui est faite à base d'anis vert ; l'anisette de Bordeaux, pour laquelle on se sert d'un mélange d'anis vert et de badiane ; le kummel, qui renferme des essences de carvi et de cumin ; le curaçao, qui contient les huiles essentielles de curaçao bigarade et d'orange Portugal ; la crème de menthe, à base d'essence de menthe poivrée. Nous négligeons ici les traces d'essences autres, telles que cannelle de Ceylan, fenouil, etc., qu'on ajoute parfois à ces liqueurs.

Le dosage par pesée est appliqué aux liqueurs qui renferment des essences appartenant à des groupes divers et ne présentant pas suffisamment d'analogie pour être titrées par rapport à une essence déterminée : ainsi les chartreuses verte et jaune, la bénédictine, les élixirs divers, etc., etc.

Dans les deux cas, on procède, tout d'abord, à la distillation des liqueurs, de façon à séparer le sucre et à recueillir un distillatum devant servir à la détermination de la richesse alcoolique.

MODE OPÉRATOIRE. — *Prélever 200 cc. de liqueur à 15° ; y ajouter 100 cc. d'eau ; distiller le mélange sur des fragments de pipe ; recueillir 200 cc. de distillatum à 15° ; déterminer la richesse alcoolique à l'aide d'un alcoomètre.*

4. — **Titrimétrie à l'eau de brome.** — Toutes les essences absorbent du brome ; la quantité absorbée, constante pour une même essence dans des conditions identiques d'opération, varie avec celles-ci ; elle varie surtout avec la nature de l'essence. La menthe du Japon, par exemple, fixe douze à quinze fois moins de brome que l'essence de citron, de genévrier, etc.

(1) Extrait d'un rapport au Conseil supérieur d'hygiène publique de Belgique.



Le dosage se fait par comparaison : on détermine, d'une part, le nombre de cc. d'une solution titrée d'eau de brome qu'absorbe un liquide pétroléique, dans lequel on a fait passer l'essence d'un volume déterminé de liqueur, et, d'autre part, le nombre de cc. de cette solution de brome qui sont absorbés par une même pétroléine, préparée à l'aide d'une quantité fixe de solution-type d'essence, de richesse alcoolique semblable à celle de la liqueur (1).

*Liqueur titrée de brome.* — On se sert d'une solution demi-décimale, préparée en dissolvant 4 gr. de brome dans un litre d'eau distillée contenant 40 gr. de bromure potassique.

*Liquide pétroléique.* — On prend comme telle la pétroléine du commerce, dite *Motocarline* ( $D = 0,680$ ); on y ajoute un cinquième de son volume d'eau, puis du brome jusqu'à ce que, après une agitation vive, il persiste une teinte jaunâtre due au brome non fixé; on décante l'eau; on abandonne la motocarline jusqu'à décoloration complète, et on la soumet à un nouveau lavage, afin d'enlever l'acide bromhydrique formé.

*Solutions-types d'essences.* — Elles doivent avoir la même richesse alcoolique que la liqueur à analyser et contenir une quantité déterminée (ne dépassant pas 1 gr.) d'essence par litre. On commence par dissoudre cette quantité d'une essence unique ou d'un mélange d'essences dans 100 cc. d'alcool à 94°.

On prélève ensuite 20 cc. de ces solutions, et on les amène, à l'aide d'alcool et d'eau, à un volume de 200 cc. de richesse alcoolique semblable à celle de la liqueur; on y ajoute 100 cc. d'eau et l'on soumet à la distillation, de façon à recueillir 200 cc. de distillatum.

**EXTRACTION PÉTROLÉIQUE.** — *Prélever 100 cc. (2) du distillatum de la liqueur et autant de celui de la solution-type; les introduire chacun dans une éprouvette graduée bouchée à l'émeri; y ajouter 15 cc. de motocarline, puis de l'eau en quantité suffisante pour amener le titre alcoolique à 25° environ (3); agiter vivement à trois ou quatre reprises, après un intervalle de quelques minutes; laisser reposer; au bout d'un*

(1) Nombre de cc. de liqueur décimale de Br. absorbés par quelques essences (opération effectuée sur 0,05 d'essence, 40 cc. de motocarline, 40 cc. d'eau) : Menthe Mitcham 1,8—2,0; Portugal 20,5—21; Curaçao 19,7; Bigarades 19,4; Citron 20,0—20,5; Bergamote 17,7—18,0; Coriandre 17,8—18,2; Fenouil 8,11—10,0; Carvi 11,8—13,0; Badiane 11,0—12,5; Anis vert 11,5—12,0.

(2) On peut réduire la quantité de distillatum à 50 cc., excepté pour les liqueurs à base d'essence de menthe.

(3) Soit un distillatum de la richesse de 38°5.

$$\frac{38,5 \times 100}{25} = 154.$$

C'est-à-dire que 100 cc. du distillatum doivent être amenés à 154 cc.

quart d'heure, verser dans le mélange 15 à 20 gr. de chlorure de sodium ; l'émulsion formée se résout instantanément ; décanter soigneusement la pétroléine.

**TITRAGE.** — Verser 10 cc. de chacune de ces solutions pétroléiques dans des flacons bouchés à l'émeri, d'une contenance de 50 cc. environ ; y ajouter 10 cc. d'eau ; dans un troisième flacon, verser 10 cc. de motocarline et 10 cc. d'eau pour un essai à blanc ; laisser s'écouler dans des flacons la liqueur titrée de brome, contenue dans des burettes graduées divisées en dixièmes de cent. cube, en agitant de temps en temps très vivement le contenu des flacons ; arrêter l'écoulement lorsque la pétroléine a pris une coloration jaune persistante, d'égale intensité dans les trois flacons.

Déduire, de la quantité d'eau de brome absorbée par les solutions pétroléiques d'essences, celle que fixe la pétroléine seule ; une règle de trois suffira pour établir la richesse en essence de la liqueur.

**B. — Dosage par pesée.** — La pétroléine dont on se sert pour cette opération bout entre 25° et 35°.

L'extraction se fait de la même façon que pour la titrimétrie au brome, en prenant la précaution de refroidir dans l'eau glacée les solutions d'essence et le liquide extracteur.

L'opération préliminaire à la pesée s'effectue dans les conditions suivantes :

Prélever 10 cc. de pétroléine ; les introduire dans un matras d'Erlenmeyer préalablement taré, d'une contenance de 30 cc. environ ; placer celui-ci dans un exsiccateur à chaux, dans lequel on peut faire le vide et où se trouve un thermomètre divisé en dixièmes de degré ; faire le vide et arrêter l'action de la trompe lorsque le thermomètre, qui a baissé au cours de l'évaporation, est remonté au degré initial ; au bout d'une demi-heure, laisser entrer de l'air sec dans l'appareil ; peser ; multiplier le poids par  $\frac{3}{2}$  et le produit par 10, pour connaître la quantité d'essence par litre.

Cette opération donne des résultats assez constants, comme le montrent les chiffres suivants.

Nous attribuons cette constance à ce fait que, dans l'atmosphère sèche où se produit l'évaporation, la rosée ne peut altérer les chiffres de pesée.

Les opérations dont les résultats sont indiqués ci-dessous et servent de types pour les différentes essences, ont été menées de manière que, dans 10 cc. de pétroléine, se trouvent 0gr.05 d'essence ; un essai de contrôle a été fait en évaporant 20 cc. de pétroléine contenant 0gr.10 d'essence.

ESSENCES	0 <sup>sr</sup> 05 d'essences dans 10 cc. de pétro- léine T° initiale entre 16° et 18°5	0 <sup>sr</sup> 10 d'essences dans 20 cc. de pétro- léine T° initiale entre 15° et 19°
	Anis vert. . . . .	0 <sup>sr</sup> 048
Badiane . . . . .	0 049	0 097
Citron . . . . .	0 035	0 072
Bigarades . . . . .	0 036	0 073
Orange Portugal . . . . .	0 036	0 073
Curaçao . . . . .	0 037	0 075
Bergamote . . . . .	0 038	0 079
Menthe. . . . .	0 046	0 092
Coriandre . . . . .	0 043	0 085
Fenouil . . . . .	0 047	0 088
Carvi. . . . .	0 041	0 087
Cumin. . . . .	0 039	»
Genévrier. . . . .	0 028	0 053
Térébentine. . . . .	0 027	0 054
Angélique . . . . .	0 036	0 070
Cannelle. . . . .	0 048	0 095

**Note sur des repousses poisseuses sur cuir,**

PAR M. FERDINAND JEAN.

Nous avons été chargé de l'examen d'une veste confectionnée en peau de mouton noircie et de rechercher l'origine et la cause des repousses qui maculaient cette peau.

Ces repousses se présentaient sous forme de petites gouttes jaunâtres, transparentes et poisseuses, venant exsuder principalement aux trous d'aiguille des piqûres, et, sur diverses parties de la peau, sous forme de gouttelettes lenticulaires ne pénétrant pas dans l'intérieur de la peau.

Ayant pu détacher 0gr.234 de ces matières poisseuses, on en a fait l'analyse, qui a donné :

Eau . . . . .	8 p. 100
Fibres et colorants . . . . .	17 —
Acides gras. . . . .	36.36 —
Huile oxydée . . . . .	15 —
Huile neutre . . . . .	23.34 —

Faisant abstraction de l'eau et des impuretés, ces matières poisseuses étaient donc constituées de :

Acides gras libres. . . . .	48.88
Huile neutre . . . . .	31.1
Huile oxydée . . . . .	20
	<hr/> 99.98

Les gouttes de matières poisseuses se manifestant principalement aux piqûres du vêtement, aux trous d'aiguilles, et par des taches lenticulaires disséminées en surface sur la peau côté fleur, nous avons supposé que ces matières pouvaient provenir de l'emploi, pour la couture de la veste, de fil poissé ou passé dans une préparation chaude ayant pour objet de faciliter le passage du fil et de l'aiguille et que les autres taches étaient produites accidentellement par des éclaboussures de la matière ayant servi à imprégner le fil. L'enquête faite auprès du fabricant ayant établi que le fil n'avait subi aucun trempage, nous avons dû abandonner l'hypothèse que nous avons émise et chercher une autre explication.

Sur ces entrefaites, nous reçûmes une peau de veau tannée, nourrie au dégras, qui présentait, sur divers points de la fleur, des exsudations ayant le même aspect que celles observées sur la veste en peau de mouton ; soumise à l'analyse, la matière poisseuse a donné :

Eau et débris de peau . . . . .	6.43	p. 100
Acides gras . . . . .	28.01	—
Huile neutre . . . . .	61.20	—
Huiles oxydées . . . . .	4.31	—

Soit, en rapportant les résultats à 100 parties de matière poisseuse :

Acides gras . . . . .	28.99
Huile neutre . . . . .	63.40
Huiles oxydées . . . . .	5.61

Dans les deux matières poisseuses, on n'a pas trouvé de glycérine libre.

Ayant examiné à nouveau la peau de mouton et le cuir de veau sur lesquels j'avais, l'avant-veille, enlevé les exsudations au scalpel, je constatai que les repousses poisseuses s'étaient reproduites aux mêmes endroits.

Ces repousses provenaient donc bien de l'intérieur de la peau et devaient résulter d'une modification profonde des huiles employées pour la nourriture.

De l'huile de lin entrant dans la nourriture de la peau de mouton, et le cuir de veau avait été passé avec un fort dégras de peau coupé d'huile de morue, huiles essentiellement siccatives et oxydables.

On peut admettre, pour expliquer la formation de ces sortes de repousses, que, sous l'influence de l'humidité, de la chaleur et probablement sous l'action de sortes de diastases se produisant

dans les dégras et dans la peau et de certains micro-organismes, bactéries et moisissures, les huiles siccatives sont oxydées et saponifiées, avec mise en liberté de glycérine, qui est retenue par l'eau de la peau. De ces oxydations et acidifications doit résulter une augmentation du volume des matières grasses dont la peau est saturée; de là les exsudations poisseuses qui se manifestent sur certains points de la fleur, là sans doute où la membrane hyaline est altérée et la fleur moins imperméable.

Pour éviter la production des repousses poisseuses, il semble donc indiqué de couper les dégras trop chauds (ceux faits avec de l'huile de morue) avec des huiles non siccatives, l'huile de baleine par exemple, au lieu d'employer de l'huile de morue, et si, dans certains cas, l'huile de lin est nécessaire, il conviendrait d'en atténuer la siccativité en la mélangeant avec des huiles froides non siccatives ou de l'huile minérale. Il conviendrait aussi de ne mettre en œuvre que des huiles bien déposées, les matières constituant le *piéd* des huiles paraissant contribuer à l'acidification des huiles neutres et à la production des repousses.

Pour rechercher si les repousses poisseuses renferment des corps capables de déterminer la décomposition des huiles par l'action de sortes de diastases ou de micro-organismes, on a introduit dans une plaque de Pétri des repousses détachées de la peau de mouton, qui ont été délayées dans de l'huile de morue industrielle. Dans une autre plaque, on a disposé des morceaux de cuir de veau sur lequel on avait observé des repousses, qu'on a recouverts avec la même huile de morue.

Une troisième plaque a été préparée avec de l'huile de morue seule, pour servir de témoin. Cette huile, analysée quelques jours avant la mise en essai, renfermait :

Acides gras libres . . . . .	8.88 p. 100
Huile oxydée . . . . .	2.21 —

Les trois plaques ont été maintenues à 22° pendant 45 jours, puis elles ont été examinées.

L'huile témoin s'est fortement épaissie; le microscope n'a pas décelé de micro-organismes. A l'analyse, elle a donné :

Acides gras libres . . . . .	22.5
Huile neutre . . . . .	38.59
Acides gras oxydés . . . . .	63.7

Dans la plaque contenant les repousses de la peau de mouton, l'huile est également devenue visqueuse et poissante. Au microscope, on voyait quelques bactéries et de nombreux microcoques

mobiles et quelques spores et moisissures ; à l'analyse, l'huile a donné :

Acides gras libres. . . . .	49.28
Huile neutre . . . . .	34.52
Acides gras oxydés . . . . .	44.3

L'huile ayant baigné les morceaux de cuir de veau était moins visqueuse que les précédentes. Au microscope, on observait les mêmes micro-organismes que dans l'huile de la plaque précédente, mais beaucoup moins nombreux.

L'analyse a donné :

Acides gras libres. . . . .	45.75
Huile neutre . . . . .	62.
Acides gras oxydés . . . . .	20.58

Pour autant qu'il soit possible de tirer une conclusion de ces quelques essais, on voit : 1<sup>o</sup> que l'huile de morue, abandonnée à elle-même dans une plaque de Petri pendant 45 jours à 22<sup>o</sup>, s'est profondément modifiée comme aspect et comme composition, et que l'oxydation et l'acidification se sont produites sans l'intervention de micro-organismes.

2<sup>o</sup> Que des modifications se sont produites dans le même sens dans l'huile mélangée avec une très petite quantité des repousses de la peau de mouton ; si l'acidité est restée à peu près identique à celle de l'huile témoin, par contre l'oxydation a été beaucoup plus profonde. Il serait peut-être prématuré d'attribuer cette augmentation d'oxydation à la présence des micro-organismes qui se sont développés dans l'huile au cours de l'expérience, et je me borne à signaler le fait.

L'acidification et l'oxydation ont été moindres dans l'huile restée en contact avec le cuir de veau ; elles ont été moindres que dans le témoin, sans doute parce que la surface de l'huile exposée à l'air était réduite par le volume des morceaux de cuir.

---

### Méthodes pour l'analyse du beurre,

Par M. J. BELLIER,

Directeur du Laboratoire municipal de Lyon.

Les méthodes pour l'analyse du beurre sont fort nombreuses. Celles destinées à la recherche et au dosage de la margarine sont généralement basées sur les poids différents d'acides gras fixes et insolubles et d'acides gras volatils et solubles qui existent dans le beurre et dans les autres graisses.

Ces méthodes ne sont susceptibles que d'une certaine approxi-

mation pour le dosage des proportions respectives de beurre et des autres corps gras qui existent dans un mélange et laissent facilement échapper dans certains beurres 10 à 15 p. 100 de corps gras étrangers. Tous les procédés basés sur ce principe ne paraissent pas susceptibles d'amélioration, parce que leur imperfection provient uniquement de ce que le beurre ne présente pas une composition invariable et de ce que les proportions relatives de ses éléments constitutifs : glycérides à acides gras insolubles et fixes, glycérides à acides insolubles et volatils, glycérides à acides volatils et solubles dans l'eau, oscillent dans des limites relativement assez étendues.

Certains pays ont tourné cette difficulté en exigeant l'introduction dans la margarine d'un indicateur : huile de sésame, fécule, qui permettent de déceler cette substance avec rapidité, même dans les beurres qui n'en renferment qu'une très faible quantité. En France, cette mesure n'a pas encore été prise, et beaucoup de marchands de beurre, connaissant l'imperfection des méthodes analytiques, en abusent pour introduire dans leur marchandise 10 à 15 p. 100 de margarine, laissant ainsi l'expert dans une certaine incertitude, l'obligeant, le plus souvent, à conclure : beurre anormal, beurre suspect, plutôt qu'à beurre falsifié.

Pour la recherche et le dosage de la graisse de coco, qui est si répandue aujourd'hui comme graisse alimentaire sous les noms les plus divers (végétaline, lactine, cocose,ocolait, etc.) et qu'on commence à rencontrer de temps à autre dans le beurre, on a préconisé également de nombreuses méthodes. Celle de MM. Müntz et Coudon, considérée comme une des meilleures, est d'une exécution délicate et ne présente pas une sensibilité très grande ; à 10 p. 100 on a certainement de fortes présomptions, mais, dans la plupart des cas, on n'oserait pas réellement conclure d'une manière formelle à la falsification.

Frappé de ces imperfections, j'ai cherché à créer une méthode d'exécution simple et présentant une plus grande sensibilité. Je n'y suis pas parvenu en ce qui concerne la margarine, mais, pour la graisse de coco, j'ai pu en instituer une qui permet de la reconnaître avec une certitude absolue dès que sa proportion dans le beurre atteint 5 p. 100 et même moins. Avant de donner le principe de cette méthode et d'entrer dans les détails de son exécution, je rappellerai un procédé que j'ai présenté à la Société des sciences industrielles de Lyon, en janvier 1890, et qui, tout en permettant de doser la margarine avec la même approximation que les autres méthodes usuelles, permet, par

une simple filtration supplémentaire, de rechercher la graisse de coco avec la même approximation que la méthode de MM. Müntz et Coudon.

A. — Cette méthode repose sur le principe suivant : lorsqu'on fait réagir un sel de magnésium en solution aqueuse sur le produit parfaitement neutre et en solution aqueuse également de la saponification des corps gras, on précipite à l'état de sels magnésiens insolubles tous les acides gras insolubles et fixes, tandis que les sels magnésiens d'acides volatils, qu'ils soient solubles ou non, restent en solution. On voit immédiatement qu'on peut baser sur ce principe un procédé donnant exactement les mêmes résultats que les procédés les plus généralement employés ; il a, de plus, cet avantage que tous les dosages peuvent être faits sur la même prise d'essai et que les acides gras insolubles et fixes sont engagés dans une combinaison dont le poids, après dessiccation, est d'une fixité absolue, même en le chauffant pendant 48 heures à 105°, ce qui est impossible en dosant ces acides à l'état de liberté, leur poids diminuant pour ainsi dire à l'infini, à tel point qu'un beurre, qui donnait 88,5 p. 100 après 4 h. 1/2 de dessiccation, était descendu à 74 p. 100 quatre à cinq jours plus tard.

*Exécution du procédé.* — Dans une fiole d'Erlenmeyer de 50 à 75 cc., on pèse 2 gr. de beurre et l'on ajoute 10 cc. de solution alcoolique normale de potasse (56 gr. KOH par litre) ; on chauffe sur un bain-marie en agitant, jusqu'à dissolution complète du beurre, puis on couvre avec un disque de verre, et on laisse pendant quinze à vingt minutes à une température de 60 à 70° ; on ajoute quelques gouttes de solution de phénolphtaléine et, goutte à goutte, de l'acide sulfurique demi-normal jusqu'à décoloration ; on détermine ainsi l'indice de saponification ou de Koettstorfer.

On ajoute une goutte de solution normale de potasse, afin de ramener au rose, et l'on transvase dans une capsule, en évitant toute perte ; avec de l'eau distillée, on fait passer dans la capsule tout le liquide savonneux qui était resté adhérent aux parois de la fiole, puis on fait bouillir, afin de chasser tout l'alcool ; on ramène au volume de 50 cc. environ avec de l'eau distillée ; on ajoute 10 cc. de solution de sulfate de magnésie contenant 100 gr. de sulfate cristallisé par litre ; on agite vivement, puis on porte à l'ébullition ; le précipité, d'abord très volumineux, se contracte peu à peu et subit ensuite une demi-fusion ; ce point atteint, on rassemble le sel magnésien en un seul fragment et on laisse complètement refroidir.

Après refroidissement, on verse le liquide sur un filtre de



7 centimètres de diamètre, plié en quatre et taré après dessiccation.

On écrase le précipité avec un agitateur aplati à une de ses extrémités, et, au moyen d'eau distillée, on le fait passer en entier sur le filtre, puis on lave jusqu'à ce que le filtratum et les eaux de lavage aient atteint le volume de 120 cc. Si l'on a soin de laisser écouler tout le liquide du filtre après chaque remplissage, le lavage est toujours parfait lorsque ce volume est atteint. Le sel de magnésie n'étant pas complètement insoluble dans l'eau distillée, il y a utilité à fixer un volume toujours le même pour le filtratum et les eaux de lavage.

On dessèche le filtre à 100-105° jusqu'à poids constant. Le beurre donne, pour 2 gr., de 1gr.79 à 1gr.84 de sels magnésiens insolubles ; la graisse de coco donne un poids différent ; la margarine donne 1gr.98 à 1gr.99 et le saindoux sensiblement 2 gr.

On incinère dans un creuset de platine, en chauffant suffisamment pour décarbonater la magnésie, et l'on pèse après refroidissement ; le beurre, la margarine et le saindoux donnent, pour 2 gr., un poids de magnésie variant de 0gr.137 à 0gr.138 ; la graisse de coco donne 0gr.156 à 0gr.157 ; on soustrait le poids des cendres des sels de magnésie, et l'on multiplie le reste par 51.65 ; on obtient ainsi, pour 100, sensiblement le poids des acides gras fixes tels qu'on les dose par les procédés usuels ; on y parvient encore plus simplement en multipliant les sels magnésiens insolubles par 47.7.

Au filtratum et aux eaux de lavage, on ajoute 5 cc. d'acide sulfurique demi-normal ; il se forme un précipité qu'on recueille un peu plus tard sur filtre mouillé, qu'on lave, qu'on redissout dans de l'alcool bien neutre et qu'on titre avec la potasse décimormale (ne contenant pas de carbonate), en présence de la phénolphthaleïne. Les beurres de la région lyonnaise exigent de 1cc.3 à 2 cc., correspondant à 0.572 0.880 d'acide butyrique pour 100 de beurre. Avec la margarine et le saindoux, la liqueur reste limpide, la quantité d'acides insolubles libérés étant négligeable. Avec la graisse de coco, le précipité est beaucoup plus abondant qu'avec le beurre et exige, pour sa saturation, 8 à 9 cc. d'alcali décimormal, correspondant à un poids moyen, calculé en acide butyrique, de 3 74 p. 100 de graisse de coco.

En filtrant bouillant le produit de l'action du sulfate de magnésie sur le savon neutre de coco, la quantité de ces acides est encore augmentée de 1 cc. à 1cc.5 d'alcali décimormal. Le liquide se trouble, en effet, assez fortement par le refroidissement. Après nouvelle filtration à froid, le liquide limpide se trouble encore par dilution avec les eaux de lavage. Avec le beurre pur, les résultats

obtenus en filtrant après refroidissement ne diffèrent guère de ceux qu'on obtient avant refroidissement ; ils sont cependant un peu plus élevés dans ce dernier cas.

Le liquide limpide duquel ont été séparés les acides précipités par l'acide sulfurique est traité de l'une des manières suivantes, qui conduisent sensiblement au même résultat :

1° On distille les  $\frac{4}{5}$  environ du liquide, en ajoutant un peu de pierre ponce dans le but de régulariser l'ébullition, et, dans le distillatum, on dose les acides avec une solution alcaline décimale en présence de la phénolphthaléine (sans carbonate).

2° On fait bouillir, sans recueillir les vapeurs, jusqu'à réduction au  $\frac{1}{3}$  environ, et l'on titre l'excès d'acide sulfurique avec une solution alcaline décimale. Le volume employé, soustrait de 25 cc., donne le volume qui aurait été saturé par les acides volatils (j'ai vainement cherché un indicateur qui permette de titrer l'excès d'acide minéral en présence de l'acide butyrique, ce qui éviterait de chasser ce dernier par l'ébullition).

3° On introduit le liquide acide dans une boule à décantation ; on épuise deux fois par 50 cc. d'éther sans alcool, chaque fois, en agitant vigoureusement pendant une minute. Les portions d'éther, décantées, sont successivement passées sur un filtre sec et recueillies dans un flacon fermant avec un bon bouchon, puis on ajoute une solution alcaline décimale jusqu'à ce qu'après vive agitation, le liquide qui se sépare de l'éther reste coloré en rose. On peut aussi ajouter d'un coup un excès mesuré d'alcali décimale et titrer l'excès avec l'acide sulfurique décimale.

On obtient ainsi, à très peu de chose près, les mêmes résultats que par la détermination de l'indice de Reichert-Meissl-Wolny, à condition cependant de multiplier les résultats obtenus par 2,5, puisque la quantité de beurre employée n'est que de 2 gr. au lieu de 5.

Pour 2 gr. de beurre, il faut une quantité d'alcali décimale voisine de 12 cc. Pour 2 gr. de margarine, 0cc.7 à 0cc.9, et pour 2 gr. de graisse de coco 5cc.8 à 5cc.9.

Ce procédé d'analyse est extrêmement commode et donne des résultats remarquablement concordants, mais il ne peut donner la margarine et la graisse de coco qu'avec la même approximation que les méthodes usuelles ; il n'en est pas de même du suivant, qui permet de caractériser 5 p. 100 et même moins de graisse de coco, soit dans le beurre, soit dans la margarine et le saindoux.

**B. — PROCÉDÉ DE RECHERCHE DE LA GRAISSE DE COCO DANS LE BEURRE, APPLICABLE A LA RECHERCHE DE LA MARGARINE.**

1. Le beurre de vache est composé de glycérides d'acides de la série grasse. Ces acides sont, les uns insolubles et fixes, d'autres insolubles et volatils; enfin d'autres sont solubles dans l'eau et volatils. L'ensemble de ces acides provenant de 100 gr. de beurre sature en moyenne 22gr.8 de potasse KOH (indice de Kœttstorfer). La graisse de coco est composée de même, mais elle renferme des acides insolubles et fixes de poids moléculaire inférieur (acide laurique) et des acides volatils insolubles en plus grande quantité que le beurre; leur ensemble exige, pour leur saturation, une quantité de base plus considérable, en moyenne 25.8 de potasse KOH pour 100 gr. de graisse de coco.

Le saindoux et les autres graisses ne contiennent pratiquement que des acides fixes et insolubles; leur ensemble exige, pour leur saturation, 19 gr. 6 de potasse KOH pour 100 gr. La margarine donne des chiffres peu différents.

2. Il est possible, en faisant réagir sur des solutions de savon de potasse neutre de beurre de vache et de graisse de coco des sels métalliques appropriés, de précipiter, à l'état de sels insolubles, soit les acides gras insolubles et fixes seulement (magnésie, etc.), soit les acides insolubles et fixes avec partie des acides insolubles volatils (baryum, etc.), soit la totalité des acides fixes et insolubles et la totalité des acides volatils insolubles (cuivre, plomb, etc.), sans toucher aux acides volatils solubles.

3. Les acides volatils solubles de 5 gr. de beurre de vache saturent en moyenne 28 cc. d'alcali décimormal (indice de Reichert-Meissl-Wolny), soit 0 gr.1568 de potasse KOH ou 3gr.136 p. 100 de beurre.

Les acides volatils solubles de 5 gr. de graisse de coco saturent 10 à 11 cc. d'alcali décimormal, soit 0 gr.0588 de potasse KOH ou 1 gr.176 p. 100 de graisse de coco.

Le saindoux et les autres graisses ne donnent pratiquement pas d'acide volatils solubles; la margarine en donne une quantité très faible.

Si l'on soustrait la quantité de KOH nécessaire pour saturer les acides volatils solubles de l'indice de Kœttstorfer total, on trouve:

Beurre de vache. . . . .	228	—	31.36	=	196,64
Saindoux. . . . .	196	—	0	=	196
Graisse de coco. . . . .	238	—	11.76	=	246,24

Les acides gras insolubles du beurre de vache et ceux du saindoux exigent donc sensiblement la même quantité de base pour leur saturation. Ceux de la graisse de coco en exigent, au contraire, une quantité beaucoup plus grande.

4. Si l'on ajoute à une solution neutre de savon de potasse la quantité théorique de sel métallique pour précipiter exactement la totalité des acides insolubles fixes et volatils du beurre de vache et qu'on filtre après vive agitation, le filtratum ne renferme ni excès de sel métallique ni excès de sels alcalins d'acides gras précipitables par le même sel métallique. Par conséquent, en ajoutant au filtratum une nouvelle quantité du sel métallique précipitant, il doit rester limpide ou sensiblement.

Avec le saindoux ou la margarine, il en est de même, puisqu'ils exigent la même quantité de base.

Si, au contraire, on ajoute à du savon de potasse neutre de graisse de coco la quantité théorique de sel métallique pour précipiter exactement tous les acides insolubles fixes et volatils du même poids de beurre de vache que celui de graisse de coco mise en expérience, la quantité de sel métallique sera insuffisante pour précipiter la totalité des acides insolubles fixes et volatils, et, pour 100 gr. de graisse de coco, il restera à l'état de sels de potasse soluble un poids de ces acides gras correspondant à 4gr.954 de potasse KOH.

Si donc, après vive agitation, on filtre, on doit obtenir un filtratum précipitant abondamment par le même sel métallique ; c'est, en effet, ce que vérifie l'expérience.

En pratique, la filtration avec excès de savon alcalin soluble est impossible en employant la solution métallique seule ; on tourne cette difficulté en ajoutant un sel alcalin soluble dont l'acide ne puisse gêner en rien la réaction, et dont le rôle consiste entièrement à faciliter l'agglomération du précipité.

Les faits théoriques, absolument exacts, exposés ci-dessus permettent d'établir une méthode très sensible, conduisant sûrement à la découverte de la graisse de coco, soit dans le saindoux, soit dans la margarine, soit dans le beurre, la présence dans ce dernier du saindoux ou de la margarine ne contrariant en rien la réaction.

Les seuls métaux précipitant la totalité des acides insolubles fixes et volatils peuvent, dans tous les cas, conduire à un résultat exact. Avec la magnésie, par exemple, dans un mélange en proportions convenables de beurre, de margarine et de graisse de coco, cette dernière échapperait à l'analyse, parce qu'elle renferme une quantité d'acides non précipitables par cette base,

supérieure au beurre, et qu'il est possible avec de la margarine d'établir une compensation.

Après de très nombreuses expériences, je me suis arrêté au cuivre, parce qu'il remplit bien le but cherché et que la liqueur d'épreuve en est très facile à préparer. Ses sels présentent cependant l'inconvénient de posséder une réaction acide qui oblige à opérer en milieu un peu alcoolique.

#### DESCRIPTION DE LA MÉTHODE.

*Précautions.* — Pour la recherche de petites quantités de coco, faire les pesées à 1 milligr. près et ne se servir que de ballons jaugés et de pipettes dont l'exactitude a été soigneusement vérifiée.

*Préparation de la liqueur d'épreuve.* — Pour 100 gr. de beurre, il faut une quantité de sel de cuivre correspondant à 43gr.84 d'oxyde CuO ou à 43gr.62 de sulfate cristallisé, contenant exactement 5 molécules d'eau. Pour 100 gr. de graisse de coco, il faut une quantité de sel de cuivre correspondant à 47.35 d'oxyde CuO ou à 54.68 de sulfate à 5 molécules d'eau.

Peser exactement 24gr.85 de sulfate de cuivre chimiquement pur, récemment cristallisé, essoré dans du papier buvard et abandonné à l'air jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. (Celui qu'on a dans les laboratoires a généralement perdu de l'eau de cristallisation et donne souvent une liqueur trop forte).

Peser, d'autre part, environ 50 gr. de sulfate de soude cristallisé et pur; faire dissoudre dans l'eau distillée et compléter à un litre; 20 cc. de cette solution précipitent les acides gras insolubles, volatils et fixes de 1 gr. de beurre ou de saindoux. Elle est généralement juste, mais il faut néanmoins la vérifier par des essais l'un sur du beurre pur, qu'il est toujours facile de préparer avec du lait, l'autre avec le même beurre additionné de 5 p. 100 de graisse de coco. Le filtratum obtenu dans les conditions indiquées plus loin ne doit pas précipiter en ajoutant quelques gouttes de la même liqueur cuprique ou il doit donner seulement un très léger louche; il ne doit pas se colorer avec le ferrocyanure de potassium ou il doit donner seulement une coloration rose à peine apparente avec le beurre pur, et un précipité avec le beurre contenant 5 p. 100 de coco.

*Manière d'opérer.* — On pèse au milligr. près, dans une fiole d'Erlenmeyer de 50 à 75 cc., 1 gr. de beurre bien desséché et bien filtré; on ajoute 5 cc. de solution alcoolique normale de potasse; on chauffe, en imprimant un mouvement circulaire jusqu'à dissolution complète du beurre; on ferme avec un liège, afin d'éviter

l'évaporation de l'alcool, et l'on abandonne pendant un quart d'heure à une température de 60 à 70°; après ce temps, on ajoute quelques gouttes de solution de phénolphthaléine et, goutte à goutte, de l'acide sulfurique demi-normal jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine; on détermine ainsi l'indice de Kœtstorf; on ajoute maintenant au liquide de la soude normale, afin de ramener nettement au rose, puis, en faisant couler lentement et en imprimant au vase un mouvement circulaire, 20 cc. exactement de la solution de cuivre; on place le vase dans de l'eau chauffée à 80°, et, lorsque le précipité s'est suffisamment contracté et se sépare nettement du liquide, on enlève le vase, qu'on laisse refroidir complètement. (Ne pas chauffer à l'ébullition, parce que le sel fond et se fixe aux parois; il est, en outre, plus difficile à laver).

On filtre sur un filtre de 9 centimètres de diamètre, plié en quatre et taré après dessiccation; on ajoute au filtratum limpide quelques gouttes de la liqueur de cuivre. Trois cas peuvent se présenter: ou bien le liquide reste limpide ou louchit légèrement: beurre pur ou contenant de la margarine ou du saindoux, mais pas de graisse de coco; ou bien il se forme un trouble sensible qui se rassemble assez rapidement en flocons: présence de coco en proportion ne dépassant pas 10 p. 100; ou encore il se produit un trouble ou un précipité très abondant: présence de coco en plus grande quantité.

En cas d'analyse qualitative en vue de la recherche du coco seulement, les opérations s'arrêtent ici. 5 p. 100 et même moins de ce corps gras peuvent ainsi être caractérisés.

Pour la recherche de la margarine et le dosage de la graisse de coco, on poursuit l'analyse comme suit. Si le filtratum n'a pas troublé par la liqueur de cuivre, il suffit de laver à fond, en faisant passer tout le précipité sur le filtre; si le filtratum a troublé, il faut ajouter un excès léger de la liqueur; on rassemble le tout sur le filtre, et on lave comme précédemment; il faut pour cela au moins 200 cc. d'eau distillée; il faut, dans tous les cas, pousser le lavage jusqu'à ce que les eaux qui s'écoulent du filtre ne troublent plus par le chlorure de baryum, même après dix minutes de contact.

On ne doit recueillir, en vue du dosage des acides volatils, en plus du filtratum, que les premiers 100 cc. d'eau de lavage; on place le filtre sur du papier buvard, afin d'enlever la majeure partie de l'eau, puis on le dessèche dans une étuve à 100° (pas au-delà parce que le sel de cuivre fondrait et traverserait le filtre) jusqu'à poids constant. La différence entre la tare du

filtre vide et celle du filtre contenant les sels de cuivre desséchés donne le poids de ces derniers pour 1 gr. du beurre analysé.

Les beurres purs donnent un poids très voisin de 0gr.99.

La margarine, la graisse de coco et le saindoux donnent un poids de 1.05 à 1.06.

Après la pesée, on incinère le produit avec le filtre dans un creuset de porcelaine taré, en chauffant assez longtemps pour que tout le charbon soit brûlé et que le cuivre soit totalement oxydé, puis on pèse après refroidissement dans un exsiccateur.

Le beurre pur, le saindoux, la margarine donnent un poids d'oxyde de cuivre égal à 0.141-0.142.

La graisse de coco un poids égal à 0.177-0.178.

Ces chiffres dépassent un peu les chiffres théoriques, parce qu'il reste toujours des traces de sulfate. On s'assure qu'il n'y en a que des traces en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique étendu et ajoutant du chlorure de baryum, qui ne doit pas donner de précipité immédiatement, mais seulement après quelque temps.

S'il en est ainsi, si le précipité de sels de cuivre ne dépasse pas sensiblement 0.99 et s'il donne par incinération un poids d'oxyde très voisin de 0.142, le beurre est pur.

Si le poids des sels de cuivre ne dépasse pas beaucoup 0.99 et que l'oxyde de cuivre dépasse sensiblement 0.142, il y a un peu de graisse de coco.

Si le poids des sels de cuivre dépasse beaucoup 0.99 et que le poids d'oxyde de cuivre ne dépasse pas sensiblement 0.142, il y a de la margarine ou du saindoux.

Si le précipité dépasse beaucoup 0.99 et que le poids d'oxyde dépasse également 0.142, on est en présence de graisse de coco ou d'un mélange de beurre et de graisse de coco, ou encore d'un mélange de beurre, de margarine et de graisse de coco. Le calcul permettra de distinguer entre ces trois cas.

Si l'augmentation de poids des sels de cuivre est proportionnel à celui de l'oxyde, il n'y a pas de saindoux ni de margarine, mais seulement un mélange de beurre et de graisse de coco, ou de la graisse de coco pure.

Le calcul permet encore de distinguer et de déterminer la proportion de graisse de coco.

La différence entre 0.142, poids de l'oxyde de cuivre provenant de 1 gr. de beurre, et 0.178, poids de l'oxyde de cuivre provenant de 1 gr. de graisse de coco, est de 0.036 ; chaque augmentation de 0,00036 dans le poids de l'oxyde de cuivre correspond donc à 1 p. 100 de graisse de coco dans le beurre de vache.

*Contrôle de la présence de la margarine ou du saindoux.* — Les acides volatils solubles n'étant pas précipités par le sel de cuivre, même ajouté en excès, il est possible de faire, sur le filtratum et les premières eaux de lavage, l'indice de Reichert-Meissl-Wolny, en multipliant le résultat obtenu par 5, puisqu'on n'opère que sur 1 gr. de beurre.

Pour cela, on ajoute au liquide 1 cc. d'acide sulfurique normal, et l'on opère suivant l'un des procédés suivants : 1<sup>o</sup> on distille comme dans les méthodes usuelles, et l'on titre le distillatum avec l'alcali normal décime ; 2<sup>o</sup> on épuise deux fois par 50 cc. chaque fois d'éther ne contenant pas d'alcool, et, après filtration sur un filtre sec, on titre les acides dissous par l'éther avec l'alcali décinormal, jusqu'à ce qu'après vive agitation le liquide qui se sépare reste coloré en rose.

Les faits exposés ci-dessus démontrent que cette méthode est applicable à la recherche de la graisse de coco dans le saindoux. Il faut, dans ce cas, augmenter la quantité de sulfate de soude, parce que, dès qu'il y a 10 p. 100 de graisse de coco, il est absolument impossible d'obtenir un filtratum limpide ; on n'y parvient même pas toujours en augmentant le sulfate de soude, mais un liquide qui filtre obstinément trouble est un indice certain de la présence de la graisse de coco. On pourrait sans doute tourner cette difficulté en ajoutant à chaque essai 0.1 à 0.2 d'acétate ou de butyrate de soude, si l'on ne désire pas doser les acides volatils apportés par la graisse de coco. Cette méthode, fondée sur un principe scientifique parfaitement exact, ne peut que donner des résultats exacts, si l'on suit ponctuellement les instructions données. Elle permet de déterminer la margarine avec la même approximation que toutes les méthodes connues ; elle permet, de plus, de déterminer sûrement la graisse de coco dans le beurre et le saindoux qui en renferment seulement 5 p. 100 et même moins.

Il est évident qu'on peut encore déterminer la proportion de graisse de coco en ajoutant d'un coup un excès de cuivre et titrant cet excès en retour par un des procédés usuels. Ainsi pratiqué, le procédé ne donne pas des résultats aussi favorables ; on n'arrive pas à un meilleur résultat en remplaçant le cuivre par l'argent, qui se titre plus facilement.

On peut encore préparer des liqueurs de titre donné pour dissimuler 10, 20, 30, 40 p. 100, etc., de graisse de coco et faire un dosage à 5 p. 100 près.

J'ai répété ces expériences avec les sels des différents métaux. Il y en a peu qui donnent des résultats favorables, et les liqueurs



d'épreuve sont plus difficiles à préparer, tandis qu'il est toujours facile, en faisant cristalliser du sulfate de cuivre pur, de l'obtenir exactement avec 5 molécules d'eau ; mais, pour cela, je le répète, il faut qu'il soit récemment cristallisé ou conservé humide dans le flacon.

NOTA. — Dans le cas où l'oxyde de cuivre provenant de la calcination des sels de cuivre de 1 gr. de corps gras ne contiendrait pas traces de sulfate, ce qui arrive lorsqu'on ne contracte que peu le précipité, on obtient sensiblement le poids théorique, c'est-à-dire 0.1382 à 0.1385, et une augmentation quelque peu sensible de ce chiffre correspond à une addition de graisse de coco.

#### C. — PROCÉDÉ APPLICABLE SEULEMENT A LA RECHERCHE DE LA GRAISSE DE COCO.

*Principe.*— Les sels magnésiens d'acides gras saturés insolubles présentent des solubilités différentes dans les liquides alcooliques et paraissent d'autant plus solubles que le poids moléculaire est plus bas. Les sels magnésiens des acides gras saturés volatils et des acides gras non saturés sont solubles dans l'alcool. Sur ce principe, on peut encore baser une méthode pour la recherche et le dosage de la graisse de coco dans le beurre et dans le saindoux. En effet, si l'on ajoute du chlorure de magnésium dans le liquide obtenu en dissolvant du savon parfaitement neutre dans de l'alcool de titre convenable, on constate qu'avec le beurre et la margarine, on obtient immédiatement un précipité cristallin et abondant, tandis qu'avec la graisse de coco, le précipité est lent à se former et est toujours beaucoup moins abondant.

Ce procédé, que je n'ai pas suffisamment étudié, pourrait, dans certains cas, être utilisé, mais je ne le crois pas susceptible de donner des résultats excellents, parce que les sels qui se précipitent sont relativement solubles dans l'alcool ; en second lieu, la température influe beaucoup sur les résultats ; d'autre part, les beurres de différentes saisons ne paraissent pas donner des résultats identiques, et enfin, les résultats sont assez variables d'un beurre à l'autre. Quoi qu'il en soit, voici comment j'opère : 1 gr. de beurre est saponifié par 5cc. de potasse alcoolique normale ; on neutralise exactement ; on évapore à siccité ; on dissout le savon dans 100 cc. d'alcool à 80°, et l'on ajoute 2 cc. de chlorure de magnésium préparé en saturant à chaud par du carbonate de magnésie pur un mélange de 20 cc. d'HCl pur ( $D=1,185$ ) et de 80 cc. d'eau distillée, et en filtrant la solution ainsi obtenue. On agite et on laisse reposer pendant une heure dans un

endroit à 18-19°, ou en plaçant le vase dans de l'eau à la même température.

On verse sur un filtre taré, et on lave avec 10 cc. d'alcool à 80°, en remplissant le filtre et le laissant vider chaque fois ; on dépose le filtre sur du papier buvard, afin d'absorber le liquide, et l'on sèche jusqu'à poids constant. Le beurre et la margarine m'ont donné 44 à 48 p.100 de précipité ; la graisse de coco de 10 à 12 p. 100 et les mélanges des poids proportionnels.

En ajoutant du chlorure de baryum au filtratum, on obtient un précipité infiniment plus abondant avec la graisse de coco qu'avec le beurre et la margarine, mais, pour les mélanges, on obtient des poids très au-dessous de la théorie, le beurre et la margarine paraissant exercer une influence dissolvante.

On peut continuer en évaporant le filtratum du sel de baryum à un petit volume, décantant, lavant avec de l'eau et pesant, après dessiccation, les sels de baryum restés en solution alcoolique, mais insolubles dans l'eau. Les substances donnant l'indice d'iode sont surtout concentrées dans ces derniers sels et dans les sels de baryum précipités en liqueur alcoolique. On peut le déterminer par le procédé rapide que j'ai indiqué autrefois. En présence de la graisse de coco, cet indice est fortement abaissé.

On peut également faire les acides volatils sur les sels de baryum solubles dans l'eau, séparés en dernier lieu par décantation et lavage.

---

### **Falsification des substances alimentaires au moyen des balles de riz,**

Par M. EUG. COLLIN.

Des divers résidus industriels qui sont utilisés pour la falsification des substances alimentaires, celui qui paraît avoir actuellement conquis la faveur des spécialistes dans ce genre d'industrie est constitué par la balle de riz. De prime abord, cette falsification peut paraître étrange, parce que le riz arrive généralement en France privé de ses enveloppes ; mais il est probable que cette marchandise de vil prix, qui ne peut supporter de gros frais de transport pour que son emploi devienne avantageux, est achetée à nos portes et tirée de l'Italie, qui fournit annuellement 9 millions d'hectolitres de riz.

Quoi qu'il en soit, j'ai eu l'occasion de retrouver cette substance dans la plupart des provendes ou poudres alimentaires destinées à l'alimentation des bestiaux ; sa présence a été constatée dans le poivre et d'autres épices pulvérisées. Tout récemment, j'ai

eu à examiner un produit offert couramment aux grainetiers comme propre à falsifier le son et qui était entièrement constitué par des balles de riz.

Vue en masse, cette substance imite assez bien celle qu'elle est destinée à remplacer : elle en a la couleur, et, pour lui en donner l'apparence extérieure, on l'a soumise à une contusion légère, qui a divisé grossièrement les enveloppes en fragments inégaux. Elle ne doit pas être employée seule, car la substitution, apparente pour un œil même peu exercé, serait de suite révélée par la répugnance des bestiaux pour cette matière absolument indigeste ; mais lorsqu'elle est mélangée en proportion même notable au son de blé, sa présence peut passer inaperçue.

En examinant attentivement à la loupe un certain nombre des éléments qui constituent cette substance, on constate qu'ils sont généralement plus minces que ceux du son de blé. Leur surface extérieure, au lieu d'être luisante et lisse, est mate et rugueuse. La face interne, au lieu d'être blanchâtre, est légèrement jaunâtre ; tandis que le son, comprimé dans la main ou sur du papier, est élastique, onctueux et mou, la balle de riz contusée est sèche, dure et friable. Au contact de la solution d'iodure de potassium iodée, celle-ci prend une teinte brune ou blonde, tandis que le son prend une coloration bleue plus ou moins foncée, due aux particules d'amidon qui lui sont restées adhérentes.

Cette marchandise de rebut, tout au plus bonne à être brûlée, n'est pas toujours très homogène dans son apparence : les éléments qui la constituent ont parfois une teinte grise ou brunâtre, qui doit tenir à une altération produite soit par la vétusté, soit par les conditions défectueuses dans lesquelles elle a été placée à fond de cale pendant le transport, ou durant son séjour dans les magasins.

Ce résidu industriel varie d'aspect selon l'usage auquel il est destiné : il est simplement contusé et divisé en menus fragments, lorsqu'il est destiné à falsifier le son ; celui qui doit être utilisé pour la falsification des substances pulvérulentes est réduit en poudre plus ou moins fine.

Sous ces divers états, il est assez difficile d'apprécier à l'œil nu la nature et l'origine de la balle de riz, mais, au moyen du microscope, on y arrive très facilement.

Comme toutes les balles de céréales, la balle de riz se compose de quatre léguments offrant une apparence et des caractères tout spéciaux.

1<sup>o</sup> Une enveloppe extérieure *ex'* (fig. 1), formée de grosses cellules, qui, vues de face, sont caractérisées par l'épaisseur et les

sinuosités de leurs parois latérales, qui s'engrènent profondément les unes dans les autres. Ces cellules sont à peu près aussi larges que longues ; leurs parois transversales sont très minces ; de distance en distance, on observe sur cette enveloppe, au point de séparation de deux cellules voisines, de gros poils tecteurs ( $\mu t$ ) unicellulaires, coniques, ou des cicatrices arrondies, correspondant aux points d'insertion de ces poils.

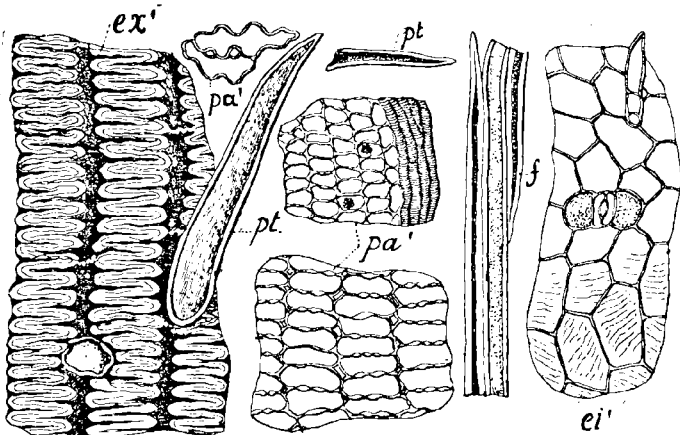


Fig. 1. — Éléments anatomiques de la balle de riz.  
 $ex'$ , enveloppe externe ;  $ei'$ , enveloppe interne ;  $f$ , fibres de l'hypoderme ;  
 $pa'$ , enveloppe parenchymateuse ;  $\mu t$ , poils entiers ou brisés.

2° Un hypoderme fibreux, constitué par un massif plus ou moins épais de fibres très résistantes, qui, avec l'enveloppe précédente, contribuent à donner à la balle de riz sa rigidité caractéristique. Ces fibres, vues en long ( $f$ ), sont munies de parois plus ou moins épaisses ;

3° Un parenchyme ( $pa'$ ), peu développé, lacuneux et formé de cellules assez régulièrement disposées et allongées perpendiculairement au grand axe de la balle. Au voisinage des faisceaux fibrovasculaires qui sillonnent ce parenchyme, ses éléments constitutants se modifient dans leur forme et leur apparence ; quelques-uns d'entre eux contiennent des cristaux d'oxalate de chaux.

4° Une enveloppe interne, mince, formée d'une assise de cellules polygonales ( $ei'$ ) munies de parois minces plus ou moins striées. Cette enveloppe est caractérisée par la présence de poils courts bicellulaires, coniques et de stomates offrant la disposition qu'on observe constamment dans les graminées, c'est-à-dire

qu'ils sont généralement allongés et entourés par deux cellules annexes symétriquement placées.

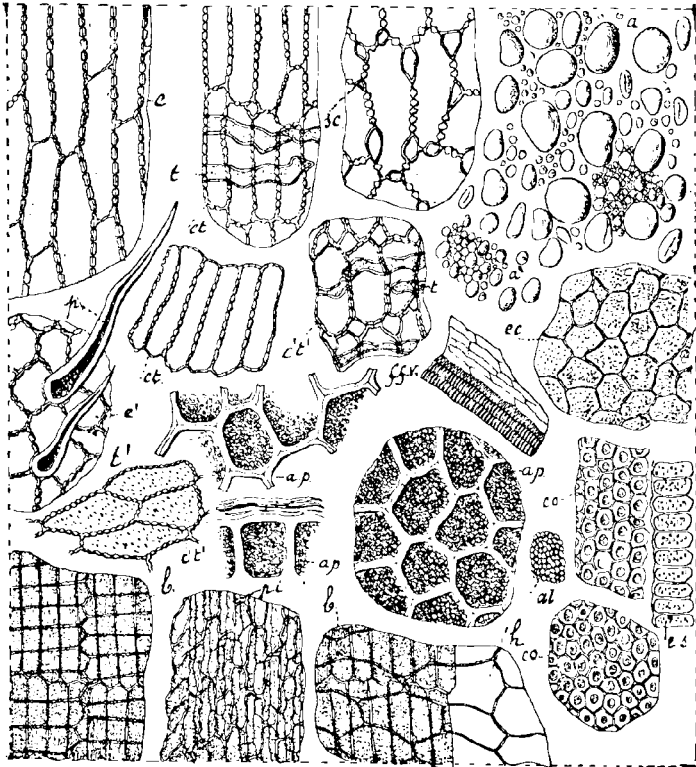


Fig. 2. — Eléments anatomiques du son de blé.

*a*, amidon ; *al*, aleurone ; *ap*, assise protéique ; *b*, enveloppe brune ; *co*, débris de cotylédon ; *ct*, *ct'*, cellules transversales ; *e*, épicarpe ; *ec*, écusson ; *es*, enveloppe de l'écusson ; *ffv*, faisceau fibro-vasculaire ; *pi*, massif de pigment ; *p*, poils ; *sc*, cellules scléreuses ; *t*, cellules tubulaires.

L'ensemble de ces caractères permet de déterminer facilement la nature des balles de riz.

Les quatre enveloppes qui constituent ce résidu industriel sont intimement soudées les unes aux autres et conservent cette adhérence et leur rigidité, même après ébullition du produit dans l'eau alcalinisée. Ce caractère peut être mis à profit pour suspecter et constater la falsification du son de blé par la balle de riz. En isolant les fragments les plus résistants, et en les soumettant à une dissociation parfois assez pénible, on arrive, après ébullition dans l'eau alcaline, à séparer les quatre enveloppes l'une de l'autre et à constater leurs caractères distinctifs.

En comparant la forme des éléments qui constituent le son de blé (fig. 2) et la balle de riz (fig. 1), on peut se rendre compte des différences profondes qui les séparent.

Bien que le son de blé soit considéré comme un résidu industriel, son mélange avec un autre résidu industriel tel que la balle de riz constitue une falsification, car la valeur alimentaire et commerciale de ces deux produits est toute différente. La balle de riz, uniquement composée de cellulose, n'a pas plus de valeur alimentaire que la sciure de bois, tandis que le son de blé possède une valeur nutritive très appréciable et renferme une notable proportion d'azote, due à la présence des principes contenus dans l'assise protéique qui reste le plus souvent adhérente au péricarpe et au tégument séminal du blé.

---

### **Dosage de l'humidité et des matières volatiles dans les charbons,**

Par MM. H. PELLET et A. ARNAUD.

#### *I. — Dosage de l'humidité.*

Si, pour certains charbons, le dosage de l'humidité ne présente aucune difficulté, il n'en est pas de même pour d'autres, notamment avec les charbons renfermant de fortes doses de matières volatiles, et si l'on veut, par exemple, prendre le Newcastle comme type, on peut avoir des résultats très différents d'un laboratoire à un autre. D'abord disons qu'en général on chauffe bien trop longtemps les charbons, et qu'il faut de 10 à 20 minutes au plus pour dessécher à l'étuve à 100°-101° 2 gr. de charbon finement pulvérisé et bien étalé dans une capsule très plate de platine.

Cependant, pour certains charbons à haute teneur en produits volatils, on a des résultats qui ne concordent pas toujours, et l'on ne sait au juste quel chiffre on doit adopter.

On a admis que, même en chauffant trop longtemps, il pouvait y avoir dégagement de produits volatils autres que l'eau, et parfois aussi oxydation et augmentation de poids.

A ce propos, nous avons fait quelques essais ; nous avons pris un charbon Newcastle ayant donné à l'analyse :

Cendres. . . . .	5.55
Matières volatiles . . . . .	32.52
Coke pur . . . . .	58.73
Humidité . . . . .	3.20
Total. . . . .	100.00

Mais le dosage de 3,20 p. 100 d'humidité n'a pas été obtenu de suite, et les résultats ont été variables. On ne l'a adopté que par suite des essais ci-après mentionnés. Nous avons pris le charbon bien pulvérisé et l'avons soumis à la dessiccation à *froid*, sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré.

On a eu :

	Après 2 h.	4 h.	8 h.	24 h.	48 h.	72 h.
Eau p. 100.	1.85	2.02	2.72	3.10	3.18	3.18

On a opéré sur 2 gr. de matière, placée dans la capsule plate de platine que nous avons signalée pour le dosage rapide des cendres dans les combustibles.

Les résultats ont été obtenus en double.

On a dosé ensuite l'humidité en laissant le charbon à l'étuve à divers degrés, et ce durant des temps différents. On a eu le tableau ci-après, également par expériences en double :

Eau p. 100	Durée					
	Températures	5 min.	15 min.	30 min.	45 min.	1 heure
50. . . . .		1.07	1.40	1.65	1.75	1.85
60. . . . .		1.58	1.95	2.27	2.38	2.38
70. . . . .		2.00	2.22	2.28	2.47	2.52
80. . . . .		2.20	2.58	2.70	2.78	2.82
90. . . . .		2.75	3.17	3.17	3.17	3.25
100. . . . .		3.02	3.20	3.20	3.30	3.30

(103°)

Donc on peut dire qu'on a eu le résultat voulu soit après 15 minutes à 100°, soit après une heure à 90°, soit après 48 h. à froid (25-28°) sous la cloche sulfurique.

Par conséquent, le cas échéant, s'il y a des doutes sur les résultats obtenus par la dessiccation à chaud, on peut toujours procéder au dosage de l'humidité à froid sous cloche sulfurique jusqu'à poids constant.

Pour la dessiccation à chaud, il nous paraît préférable d'adopter la température de 100-105° et de peser une première fois après 15 minutes, puis 10 minutes après, et, si le poids est sensiblement le même, arrêter la dessiccation.

## II. — Dosage des matières volatiles.

D'après MM. E. Constant et Rougeot, le dosage des matières volatiles donnerait lieu à des difficultés par l'emploi du procédé Muck. Ils disent que la dimension des creusets influe sur les

résultats et qu'il y a plus de coke dans un petit creuset que dans un grand (1).

Cela est tout à fait naturel, puisque, par la calcination, il y a une certaine quantité de charbon brûlé par l'oxygène de l'air restant dans le creuset.

C'est ainsi que l'un de nous, par des calcinations successives, a pu déterminer, pour un creuset de dimension connue, la quantité de carbone brûlé par l'air du creuset, quantité sensiblement la même pour chaque recalcination (environ 2 à 3 milligrammes pour 2 gr. de charbon).

Pour des essais de haute précision, on peut donc déterminer cette quantité en laissant refroidir le creuset contenant le coke, mais après l'avoir fortement chauffé pour être certain de n'y avoir pas laissé de matières volatiles

On chauffe ensuite pendant 6 minutes, à la température à laquelle on a déterminé une première fois les matières volatiles; on laisse refroidir et l'on pèse; on renouvelle l'essai trois ou quatre fois sur le même creuset et la même pesée.

On obtient ainsi une perte de carbone moyenne pour une calcination dont on peut tenir compte dans les conditions où l'on opère.

L'influence du creuset n'intervient plus. Il est évident également que le poids de matière pesée, pour un même creuset, influe aussi et que plus le poids de matière pesée est élevé, moins il y a de perte de charbon brûlé, puisqu'on diminue le volume d'air en augmentant le poids de carbone; mais, d'autre part, si l'on prend trop de matière, on peut craindre que l'intérieur de la masse cokifiée ne soit pas suffisamment atteinte par la chaleur.

C'est pourquoi nos essais ont fait admettre la pesée de 2 gr., au lieu de 5 gr. souvent indiqués pour la détermination des matières volatiles dans les charbons.

Il est évident qu'on pourrait admettre une dimension bien déterminée pour le creuset de platine destiné à cette opération, creuset fermé par un simple couvercle à recouvrement sur 4 à 5 millimètres de hauteur, sans aucune addition de tube, etc.

D'après nous, il n'y a pas de difficulté à distinguer le moment précis où la flamme éclairante a cessé. Alors même qu'il y aurait eu une incertitude, le chauffage prolongé encore 3 minutes après

(1) En 1900, des essais ont été exécutés par M. Schmidt. En prenant 2 gr. pour le dosage de la matière volatile, on a eu :

	Creuset de 30 cc.	Creuset de 20 cc.
Matière volatile p. 100. . . . .	24.80	24.36
	24.93	24.50



ce moment ne permet pas de s'arrêter trop prématurément selon les craintes de M. Arth.

Il est évident aussi que le creuset doit reposer sur un triangle en platine, de manière à être chauffé de toutes parts avec la flamme d'un bon bec Bunsen.

Nous ne voyons aucun inconvénient à utiliser un chalumeau pour chauffer tout le creuset.

Nous avons vu des dosages de matières volatiles obtenus en ayant bien la hauteur de flamme voulue, mais, le creuset étant porté sur un triangle en terre de pipe, les résultats étaient trop faibles, vu le refroidissement occasionné par le triangle à l'endroit où il touchait le creuset.

En tous cas, même avec le triangle de platine, il est préférable de maintenir le creuset plutôt par le haut, afin que la matière soit chauffée régulièrement.

En ayant une flamme suffisante et en portant rapidement au rouge le creuset, on évite tout dépôt de matière noirâtre, soit à l'intérieur du creuset, soit sous le couvercle ou même sur le couvercle.

En se conformant exactement à ces indications, on arrive à obtenir des résultats très concordants sur un même charbon, analysé par plusieurs personnes dans un même ou dans plusieurs laboratoires, et cela avec le matériel dont on dispose généralement.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Papier à filtrer, cause d'erreurs en chimie analytique.** — M. LABAT (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1906). — Nous avons publié dans ce Recueil (1902, p. 341) le résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris par M. Mansier, communication dans laquelle ce confrère signalait des faits assez troublants pour les chimistes. Il annonçait que, en prenant du papier à filtrer lavé avec HCl, puis à l'eau distillée, jusqu'à réaction neutre, et en faisant passer sur ce filtre une solution de soude normale, cette solution de soude filtrée avait perdu 1/20 de son titre, ce qui prouve que le papier avait fixé de la soude; les proportions fixées étaient relativement plus considérables encore en opérant avec des solutions de soude plus étendues.

M. Mansier avait annoncé que la même fixation se produisait avec la chaux, la baryte et les carbonates alcalins; avec le

sublimé, la perte de mercure était d'un quart et celle du chlore d'un vingtième ; avec une solution de morphine au millième, la perte était de 22 p. 100, et il en était de même pour les autres alcaloïdes.

M. Labat a renouvelé les expériences de M. Mansier, et il a constaté que, pour les solutions normales de soude, le titre ne baissait que de 1/40, et encore, dans certains cas, le titre ne variait pas ; l'abaissement du titre n'était vraiment important que pour les solutions centinormales. Pour ces dernières, la plus forte perte de titre observée par M. Labat a été de 28 p. 100. Comme l'a dit M. Mansier, la baisse du titre est d'autant plus forte que les solutions filtrées sont plus étendues.

En plaçant dans un verre un quart de feuille de papier Pratumas sur lequel on verse 4 cc. de solution de soude N/10, en jetant ensuite sur ce papier de l'eau bouillante, de manière à avoir 50 cc. de liquide et en titrant ce liquide, M. Labat a constaté que la perte n'était que de 17.5 p. 100. M. Mansier, dans les mêmes conditions, avait signalé une perte de près de la moitié.

Pour l'eau de chaux, M. Labat a constaté, après filtration, une baisse de titre de 3 p. 100, et, pour l'eau de baryte, 6.5 p. 100.

D'après M. Mansier, en filtrant une solution de chlorure de calcium à 2/1000, le chlore ne serait pas fixé, mais le calcium le serait dans la proportion de 1/5. M. Labat n'a constaté aucune perte semblable.

Quant au sublimé, les faits annoncés par M. Mansier étaient très graves, et M. Labat a considéré, dès le principe, les résultats publiés par M. Mansier comme entachés d'exagération. En effet, on connaît la méthode de M. Denigès pour le dosage de la caséine du lait et des albuminoïdes de l'urine, méthode consistant à précipiter ces matières en milieu acétique, sous forme de combinaisons mercurielles, à l'aide d'un excès d'iodure mercurico-potassique, à filtrer et à déduire, du dosage cyanométrique du mercure, la dose de caséine ou d'albumine contenue dans le liquide examiné. M. Deycke a proposé ce procédé pour le dosage des albumines du sang. Or, le réactif précipitant est préparé avec le sublimé et l'iodure de potassium ; si le filtre retenait le mercure d'une solution de sublimé, il retiendrait le mercure de la solution employée pour la préparation du réactif. Ni M. Denigès, ni M. Deycke n'ont observé des faits de cet ordre.

M. Labat a, lui-même, titré des solutions de sublimé après filtration, et il n'a jamais observé de baisse de titre.

Il a fait des titrages qui lui ont permis de constater qu'une solution de sublimé qui contenait, avant filtration, 0gr.745 de mercure et 0gr.266 de chlore, contenait exactement ces mêmes proportions après filtration.

En ce qui concerne les alcaloïdes, M. Labat n'a pas observé les pertes signalées par M. Mansier ; il n'a d'ailleurs opéré que sur

des solutions de chlorhydrate de morphine et de sulfate de quinine.

Il ressort des recherches de M. Labat que, comme l'a dit M. Mansier, la cellulose du papier à filtrer peut fixer les alcalis, surtout lorsque ceux-ci sont en solution étendue. En ce qui concerne le chlorure de calcium, le sublimé, le chlorhydrate de morphine et le sulfate de quinine, M. Labat n'a constaté aucune perte. Il ne s'ensuit pas qu'il n'existe pas certains corps susceptibles d'être retenus par le papier ; en tout cas, ils ne paraissent pas très nombreux.

---

**Dosage rapide de l'acide urique dans l'urine.** — M. F. SAINT-LAURENS (*Union pharmaceutique* du 15 août 1906). — M. Saint-Laurens propose, pour le dosage de l'acide urique dans l'urine, le procédé ci-dessous décrit, qui est rapide et exact et qui nécessite l'emploi du réactif suivant :

On prend 10 cc. de liqueur de Fehling titrée (dont 10 cc. sont réduits par 5 centigr. de glucose) ; on les décolore exactement et sans excès par une quantité suffisante de bisulfite de soude liquide ; on complète le volume de 100 cc. avec de l'eau distillée. 1 cc. de ce liquide précipite 0 gr.002334 d'acide urique.

Pour faire le dosage, on opère sur 20 cc. d'urine ou toute autre quantité ; on ajoute 5 cc. d'une solution de carbonate de soude à 16 p. 100, destinée à précipiter les phosphates alcalino-terreux ; après agitation, on ajoute goutte à goutte le réactif ci-dessus ; la fin de la réaction est donnée par le procédé à la touche, pratiqué de la manière suivante : on prépare, au moment du besoin, une solution alcoolique de diphénylcarbazine au centième ; on ajoute quelques gouttes d'eau et une pincée de peroxyde de magnésium ; on pose sur une assiette des gouttes de ce liquide, auxquelles on ajoute du carbonate de soude pulvérisé ; on porte sur ces gouttes de réactif indicateur une goutte d'urine traitée, et l'on arrête l'affusion de la liqueur de Fehling décolorée lorsque la couleur des gouttes sur l'assiette devient violette, au lieu de rouge qu'elle était.

La quantité d'acide urique contenue dans la prise d'essai est égale au nombre de cc. de liqueur de Fehling décolorée employés, multiplié par 0.002334.

Il est nécessaire que la liqueur de Fehling ait été exactement titrée ; si elle est réduite par 0 gr.055 de glucose, 1 cc. de cette liqueur décolorée et diluée précipite 0 gr.023674 d'acide urique.

Si, au contraire, elle est réduite par 0 gr.0045 de glucose, le titre pour l'acide urique sera de 0 gr.0021.

---

**Examen de l'essence de térébenthine.** — M. J. CRUIK-SHANK SMITH (*Les corps gras industriels*). — L'échantillon doit

être incolore, non fluorescent, d'odeur *sui generis*, et ne doit pas avoir une saveur brûlante ou âcre.

Une goutte, déposée sur un papier non collé, ne doit, après évaporation, laisser aucune tache huileuse.

Quelques cc., sur un verre de montre, doivent s'évaporer entièrement au bain-marie à 60-90°. Un résidu fluide indiquerait la présence d'huile minérale, et un résidu visqueux indiquerait la présence d'huile de résine ou de térébenthine russe.

On détermine la densité 15°5. Les adultérants sont en général moins denses que l'essence de térébenthine. Leur densité dépasse rarement 0,840.

On recherche le point d'ébullition, lequel permet de conclure à une falsification avec les produits du pétrole.

*Recherche des hydrocarbures.* — Dans une fiole de 750 cc., munie d'un bouchon à deux trous portant un tube de dégagement et un entonnoir à robinet, on introduit 300 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  fumant ( $D = 1,43$ ) et, dans l'entonnoir, 100 cc. de l'essence de térébenthine à essayer.

On fait couler goutte à goutte l'essence dans l'acide, en agitant et s'arrêtant quand la réaction devient trop vive. Lorsque tout a été introduit, on laisse refroidir ; on vide le contenu du ballon dans un grand entonnoir à décantation ; on lave à l'eau chaude, et l'on mesure ou l'on pèse le résidu insoluble, lequel constitue les hydrocarbures.

L'addition d'essence de résine est la plus difficile à caractériser.

P. T.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Méthode rapide pour l'analyse des alliages d'imprimerie.** M. H. YOCKEY (*Journ. amer. chemical Soc.*, 1906, p. 646). — Cette méthode peut s'appliquer à tous les alliages contenant du plomb, de l'antimoine, de l'étain et du cuivre ; elle ne demande que trois heures à trois heures et demie environ pour être terminée.

On traite dans une capsule 1 gr. de l'alliage en limaille ou en petits copeaux avec 20 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1,42$ ) mélangé de 2 parties d'eau ; on maintient au bain-marie la capsule couverte jusqu'à ce que l'attaque soit terminée ; on évapore à siccité, puis on porte le résidu dans une étuve à 120° pendant une heure ; au bout de ce temps, les oxydes ainsi chauffés sont humectés d' $\text{AzO}^3\text{H}$  concentré ; on additionne le tout avec 30 ou 40 cc. d'eau chaude ; on fait bouillir pendant cinq minutes ; les oxydes d'étain et d'anti-

moins restent insolubles ; on les sépare par filtration ; on les lave à l'eau chaude ; on les sèche et l'on pèse  $Sb^2O^3 + SnO^2$ .

Le filtratum est amené au volume exact de 250 cc. dans une fiole graduée ; on en prend 50 cc. avec une pipette, auxquels on ajoute 10 cc. d'ammoniaque (1 p. d'ammoniaque D. = 0,9 et 1 partie d'eau), puis 6 cc. d'acide acétique cristallisable ; ce mélange est porté à l'ébullition, et le plomb est titré avec une solution de molybdate d'ammoniaque (1 cc. = 0,01 Pb), laquelle a été titrée à l'aide d'une solution de plomb pur dans  $AzO^3H$ . Comme indicateur, on emploie une solution de tannin à 1 p. 300.

Il reste 200 cc. de solution ; on ajoute à ceux-ci du carbonate de soude jusqu'à formation d'un précipité, puis 1 ou 2 cc. d'ammoniaque ; on agite et l'on abandonne au repos ; s'il y a du cuivre, celui-ci est mis en évidence par la coloration bleue qui se développe ; on le détermine avec une solution de cyanure de potassium ; le carbonate de plomb ne modifie pas la réaction.

D'un autre côté, on pèse une portion de l'alliage, dans lequel on détermine l'antimoine par la méthode d'Andrews ; 1 gr. de l'alliage est traité dans une fiole conique de 150 cc. par 1 gr. d'iodure de potassium et 40 cc. d'HCl concentré (D = 1,2), additionné de 40 cc. d'eau ; on maintient à une douce ébullition pendant une heure ; on filtre, et on lave le précipité avec HCl dilué au 1/10, puis avec de l'eau chaude et finalement avec de l'alcool ; cette filtration s'opère sur un filtre équilibré ; on sèche à 100° les deux filtres, et l'on pèse ; le poids représente l'antimoine à l'état métallique ; on transforme celui-ci par le calcul en  $Sb^2O^3$ , et l'on retranche le poids trouvé du mélange  $Sb^2O^3 + SnO^2$ , ce qui donne  $SnO^2$ .

*Résultats obtenus avec cette méthode.*

	1 <sup>er</sup> Echantillon	2 <sup>e</sup> Echantillon
Plomb. . . . .	78.47	68.76
Etain . . . . .	12.09	15.93
Antimoine . . . . .	9.06	15.02
Cuivre. . . . .	0.25	0.14
	<u>99.87</u>	<u>99.85</u>

H. C.

**Analyse des bauxites.** — M. Dr HERMANN (*Chemiker Zeit.*, 1905, p. 584). — *Dosage de l'humidité et de l'eau combinée.* — L'humidité s'obtient en chauffant 10 gr. de produit pendant 10 heures à une température de 110°. Pour avoir l'eau combinée, on prend 0gr.5 à 1 gr. de l'échantillon préalablement desséché à 110°, et on le calcine au rouge.

*Désagrégation et dosage de la silice.* — On prend 1 gr. de produit

bien pulvérisé et desséché, qu'on introduit dans un becher de 150 à 200 cc., et, au moyen d'une pipette, on ajoute 5 à 8 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 1/2 ( $D = 1.34$ ); on agite fortement, afin de former un magma homogène. Cette opération doit être faite rapidement, car il peut se former des grumeaux qui empêcheraient l'attaque complète. On ajoute ensuite un même volume de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; on couvre le becher, et l'on chauffe à l'ébullition, jusqu'à ce que le tout soit à peu près décoloré; on voit nager des flocons de silice, et en même temps des vapeurs de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  commencent à se dégager; on cesse alors de chauffer; on laisse refroidir; on lave avec très peu d'eau les parois et le verre de montre qui sert à couvrir le becher, puis on évapore lentement à siccité; on laisse refroidir; on ajoute 20 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au 1/5 ( $D = 1.18$ ); on couvre le becher, et l'on chauffe de nouveau à l'ébullition jusqu'à ce que la solution devienne parfaitement limpide et incolore; on ajoute beaucoup d'eau chaude et on laisse déposer la silice. Cette façon d'opérer réussit très bien avec les bauxites qui ont moins de 10 p. 100 de silice; si la quantité est supérieure à 10 p. 100, il faut faire subir à l'insoluble une fusion au bisulfate.

La silice étant déposée, on filtre; on lave à l'eau chaude et le précipité est calciné et pesé.

*Précipitation de l'acide titanique.* — La solution filtrée contient l'acide titanique, le fer et l'alumine. Pour précipiter l'acide titanique, on ajoute à la solution 500 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 5 p. 100, puis 50 cc. d'une solution de carbonate de soude à 10 p. 100; on obtient ainsi une solution neutralisée, dont le volume est de 900 cc. environ; on couvre le becher avec un verre de montre, et l'on chauffe à l'ébullition au bain de sable pendant 1 heure environ; on filtre ensuite l'acide titanique; on lave à l'eau chargée d' $\text{AzH}^3\text{Cl}$  et le précipité d'acide titanique est calciné. Le filtratum est concentré pour le ramener à 50 cc.

*Titrage du fer.* — On prend 50 cc. ou 100 cc. du filtratum; on ajoute 10 cc. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré et du zinc, et l'on chauffe au bain de sable pendant quelque temps; on refroidit et l'on titre le fer par le permanganate de potasse.

*Dosage de l'alumine.* — On prend 200 cc. du filtratum précédent lorsque les bauxites contiennent peu de fer et 100 cc. quand il y en a beaucoup. La précipitation de l'alumine se fait en mettant la solution dans une capsule de porcelaine; on oxyde le fer à chaud; on ajoute  $\text{AzH}^3$  jusqu'à odeur ammoniacale, et ensuite on revient avec l'acide acétique jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale; on fait bouillir pendant un instant; on laisse déposer; on décante; on filtre, et le précipité est lavé à l'eau chaude; on calcine, et, du poids trouvé, on retranche le poids du fer obtenu par le titrage précédent; la différence donne le poids de l'alumine.

L. G.

**Dosage du soufre dans les pétroles.** — M. SAMUEL S. SADTLER (*Journ. of Franklin Inst.*, 1906, p. 214). — Dans la méthode décrite par Mabery, l'air ou l'oxygène nécessaire à la combustion est amené par un petit tube, pénétrant dans le tube principal et formant étranglement. A ce point, lequel est chauffé fortement, il rencontre le courant de vapeur de pétrole, mélangé d'un peu d'air nécessaire à son entraînement; le pétrole se trouve dans une petite nacelle placée à peu près à mi-distance entre l'extrémité du tube et la partie étranglée.

L'amélioration consiste à étirer légèrement le tube de combustion à son centre et à introduire un tampon d'amiante platinée dans la partie rétrécie. La vapeur de pétrole brûle alors tranquillement dans la substance de contact, l'opération pouvant être facilement surveillée et régularisée.

P. T.

**Dosage du soufre dans les pétroles et dans les substances bitumineuses.** — (*Industria Química*, 1907, p. 239). — On introduit 0 gr. 7 à 1 gr. 5 de la substance dans un petit creuset de platine, et l'on mélange intimement avec 3 à 4 gr. d'un réactif composé de 4 parties de chaux pure et 1 partie de carbonate de soude sec; on remplit tout le creuset avec le même mélange; on recouvre le creuset avec un autre plus grand; on retourne l'ensemble, et, dans l'espace intermédiaire, on introduit aussi du mélange calco sodique; on recouvre le grand creuset avec une plaque d'amiante, et on l'introduit dans un four à moufle chauffé au rouge vif; après une ou deux minutes, commence la distillation, et, lorsque paraît la flamme, on enlève la plaque d'amiante. Pour oxyder complètement le carbone, on chauffe pendant deux heures.

On verse ensuite le mélange dans l'eau; on oxyde les sulfures par le brome, et la solution, acidulée et filtrée, est traitée par le chlorure de baryum à la manière ordinaire. Lorsque la quantité de soufre est faible, on abandonne la solution au bain-marie pendant 24 heures avant la filtration.

M. Sadler, depuis la description de cette méthode, a publié quelques modifications; il se sert d'un creuset de platine de forme spéciale et emploie un mélange à parties égales de carbonate de soude et de magnésie; il chauffe au chalumeau, et il ne remplit pas l'espace intermédiaire avec le mélange.

P. T.

**Détermination du pouvoir calorifique des charbons.** — M. SAMUEL S. SADTLER (*Journ. of Franklin Institute.*, 1906, p. 213). — La détermination du pouvoir calorifique est exécutée à l'aide du calorimètre Parr, comparativement à la bombe calorimétrique Mahler.

M. Parr employait seulement le charbon mélangé de peroxyde de sodium.

Depuis, Lunge a démontré que, pour des charbons durs (anthracite), un mélange de persulfate d'ammoniaque et d'acide citrique en quantité connue et dont le pouvoir calorifique était déterminé d'autre part, permet de brûler complètement le carbone, qui autrement échappait à l'action du peroxyde de sodium seul.

L'auteur préfère produire la combustion avec le peroxyde seul, puis il dissout à l'aide de l'eau le produit de la réaction dans une capsule; il acidifie par HCl et il filtre sur un creuset de Gooch garni d'amiante.

S'il y a un résidu dans la capsule, on le lave plusieurs fois à l'eau, puis à l'eau nitrique (1 partie d'AzO<sup>3</sup>H et 5 parties d'eau), afin de dissoudre les particules d'oxyde. Le creuset est séché à poids constant, dans une étuve à 110°, calciné et repesé. La différence donne le carbone. On multiplie le poids trouvé en grammes par 2 (pour une prise de 0gr. 5 de charbon), puis par 14400 pour le convertir en calories (B. T. U., British temperature unity); on ajoute ce résultat à celui trouvé par le calorimètre. Les résultats correspondent à une approximation de 50 calories en plus ou en moins.

Par cette méthode, des résultats satisfaisants ont été obtenus, non-seulement pour les charbons, mais pour les goudrons, les tourbes, etc.

Les pétroles bruts ont donné de mauvais résultats.

P. T.

---

**Dosage volumétrique de l'acide formique.** — M. F. RUPP. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 256). — L'acide formique concentré obtenu par la méthode de Goldschmidt, c'est-à-dire par la réaction de l'oxyde de carbone sur la soude, n'est pas pur.

Il contient toujours un peu de chlore, qui est facile à caractériser par le nitrate d'argent; de plus, cet acide se trouble lorsqu'on l'étend avec de l'eau, ce qui prouve qu'il contient un peu de soufre qui se précipite.

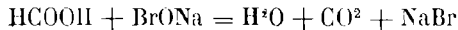
Afin d'enlever ces impuretés de l'acide formique, on ajoute à celui-ci un peu de litharge (env. 1 gr. par litre); on agite fortement, et on l'abandonne pendant 24 heures, puis on le distille dans une cornue en verre sur un bain de sable. Le dosage volumétrique de l'acide ainsi purifié est fait au moyen de l'hypobromite de soude. Pour préparer ce réactif, on dissout 15 gr. de soude caustique dans environ 450 cc. d'eau, et l'on ajoute ensuite 15 gr. de brome, en agitant, jusqu'à ce que tout le brome soit dissous; on complète ensuite 500 cc.

Le titrage de l'hypobromite se fait en mettant 5 cc. de réactif



dans un ballon muni d'un bouchon en verre ; on ajoute ensuite 50 à 70 cc. d'eau, 20 cc. d'HCl à 10 p. 100 et finalement 1 gr. environ de KI ; on abandonne pendant quelques minutes, et l'on titre ensuite l'iode mis en liberté au moyen d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude. On détermine de la même manière l'acide formique. On met dans un ballon un volume déterminé d'hypobromite ; on étend à environ 100 cc., et l'on ajoute l'acide formique, de façon qu'il reste environ la moitié d'hypobromite en excès. Au moyen d'une pipette, on fait tomber goutte à goutte une solution étendue d'HCl, jusqu'à persistance de la coloration jaune qui se forme. Après 1/2 heure environ de repos à l'abri de la lumière, on ajoute environ 1 gr. de KI et 10 à 20 cc. d'HCl, et l'on titre l'iode mis en liberté par une solution N/10 d'hyposulfite de soude.

De l'équation :



on déduit : 1 cc. de solution N/10 d'hyposulfite = 0 gr. 0023 d'acide formique.

En combinant cette méthode iodométrique avec une méthode acidimétrique, on peut doser un mélange d'acide formique et de formiates.

L. G.

**Dosage du fer et de l'alumine dans un mélange calciné contenant peu de fer et beaucoup d'alumine.** — M. ERNST DEUSSEN (*Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1905, p. 815). — On attaque le mélange par le fluorure de potassium. La méthode est préférable à celle de Hillebrand (attaque par le méta-bisulfate de potasse) parce que le platine n'est pas attaqué et que l'opération demande moins de temps.

L'opération se fait de la manière suivante : on attaque dans un creuset de platine, avec 1 gr. environ de KFl. FllH pur ; on mélange intimement le fluorure avec les oxydes ; au moyen d'une petite flamme de Bunsen, le mélange est amené à fusion ; après quelques minutes, la masse fondue se reprend ; on chasse ensuite FllH par  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , et l'on introduit ensuite le mélange dans un vase en platine ; on ajoute de l'eau, et, en chauffant légèrement, on a les sulfates en solution.

Pour doser le fer dans cette solution, on opère la réduction par  $\text{SO}^2$  ; on chasse l'excès de  $\text{SO}^2$  par  $\text{CO}^2$ , et l'on titre au moyen du permanganate de potasse ; on a ainsi le fer et, par différence, l'alumine.

L. G.

**Dosage dans les superphosphates de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.** — M. OTTO SEIB (*Industria química*, 1906, p. 240). — Cette méthode, d'après l'auteur, concorde assez étroitement avec celle de Petermann.

On mélange avec précaution, dans un vase de Bohême, 20 cc. de  $\text{SO}_2\text{H}^2$  avec 80 cc. d'eau, et l'on triture 2 gr. 5 de superphosphate dans un petit mortier avec 10 cc. de ce mélange ; on verse le liquide dans un ballon de 250 cc. ; on répète ce traitement trois fois, et l'on entraîne le superphosphate avec le reste de l'acide dilué ; on agite pendant une demi-heure ; on refroidit le ballon ; on complète ; on filtre et l'on dose comme de coutume.

P. T.

**Dosage de la caséine.** — MM. H.-V. ARNY et T.-M. PRATT (*American Journal of pharmacy*, 1906, p. 421). — L'alun ferrique précipite la caséine en proportions moléculaires. On mesure 10 cc. de lait, auxquels on ajoute 20 cc. de solution décimale d'alun ferrique (48 gr. 1 par litre) ; on laisse en contact pendant une demi-heure ; le mélange est filtré sur un tampon de coton, et le précipité est lavé jusqu'à ce qu'il ne retienne plus de fer ; on doit obtenir ce résultat lorsque le liquide recueilli mesure 200 cc. au maximum ; on titre alors l'excès d'alun ferrique avec l'iode et l'hyposulfite de soude (procédé U. S. P. 1900), en employant tout ou partie du liquide filtré. Il est indispensable que le liquide filtré soit absolument limpide.

A. D.

**Essai de la vaseline.** — M. HOCHNEL (*Chemiker Revue über die Fette und Harze Industrie*). — La vaseline de bonne qualité doit être inodore et neutre à l'iodéosine.

Lorsqu'on ajoute à une vaseline jaune, après l'avoir fait fondre, son volume d'une solution de permanganate de potasse au millième, cette solution ne doit pas se décolorer en moins de 6 minutes ; avec la vaseline blanche, la décoloration ne doit pas se produire avant un quart d'heure.

On ne peut guère établir le point de fusion de la vaseline ; il est plus facile de déterminer le point de congélation, qui est compris entre 37 et 50°.

Pour distinguer la vaseline et la paraffine, on détermine la viscosité à des températures assez élevées ; on a affaire à de la paraffine, si la viscosité est inférieure à 3 à la température de 60°.

**Détermination de l'huile dans les eaux de condensation des moteurs** (*Ind. Química*, 1906, p. 72). — Dans un matras de 2 litres 1/2, on introduit 2 litres de l'eau à examiner ; on ajoute 3 cc. d'une solution de chlorure ferrique et l'on fait bouillir ; le fer est ensuite précipité par un léger excès d' $\text{AZH}^3$  et il entraîne l'huile ; on le recueille sur un filtre lavé préalablement à l'éther ; on lave soigneusement le précipité à l'eau chaude ; on sèche le filtre et son contenu à 100° ; on extrait ensuite dans un appareil Soxhlet ; on évapore l'éther et l'on pèse l'huile.

La solution de chlorure ferrique s'obtient en dissolvant 10 gr. de fer dans 20 cc. d'HCl, oxydant par  $AzO^3H$  et complétant un litre.  
P. T.

---

**Nouvelles colorations des aldéhydes.** — M. A. B. LYONS (*Amer. Journ. of pharmacy*, 1905, p. 492). — La formaldéhyde, mélangée de  $SO^4H^2$ , est employée comme réactif pour la morphine, et inversement la morphine et  $SO^4H^2$  peuvent être employés comme réactifs de la formaldéhyde; cet essai permet de rechercher 1 partie d'aldéhyde dans 20.000 parties. Si le réactif est additionné d'une trace de sel ferrique, la sensibilité est encore plus grande, et l'on peut déceler 1 partie d'aldéhyde dans deux millions de parties.

Les autres aldéhydes donnent des réactions analogues; le sucrose et le lactose, en particulier, peuvent être identifiés, mais non distingués par cette méthode.

Dans le cas du sucrose (en sol. à 0,1 ou 1 p. 100), la coloration bleu-violette obtenue comme avec la formaldéhyde est masquée sur les bords par une coloration caractéristique jaune. L'essai pour la formaldéhyde est seulement applicable aux distillats.

Le réactif ne peut pas être employé directement avec le lait, même après coagulation, ni pour la recherche du glucose dans l'urine.  
H. C.

---

**Réaction de la pipérine.** — M. C. REICHARD (*Pharmaceutical Journal*, 1906, I, p. 167). — Un cristal d'azotate mercurieux étant placé à côté d'un cristal de pipérine, on ajoute une goutte d'eau. La pipérine se colore en jaune, et le sel mercurieux reste incolore. Cette réaction est caractéristique.  
A. D.

---

**Analyses de jalap.** — M. R. W. MOORE (*Pharmaceutical Journal*, 1906, II, p. 239). — Le dosage de la résine dans 276 échantillons de jalap a donné comme moyenne 5,95 p. 100. Le maximum a été 15,63 p. 100 et le minimum 2,10 p. 100. 26 échantillons seulement contenaient plus de 9 p. 100 de résine.  
A. D.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

**Études sur la constitution des savons du commerce dans ses rapports avec leur fabrication**, par F. MERKLEN, directeur technique de la savonnerie Ch. Roux fils, Canape suc<sup>r</sup>, à Marseille. 1 vol. de 206 pages (Librairie Ruat, 54, rue de

Paradis à Marseille). Prix : 6 fr. — La savonnerie est une industrie qui continue à vivre surtout de traditions basées sur un ensemble d'observations. Les connaissances acquises par cette longue pratique ne sont assurément pas à rejeter ni à dédaigner, mais elles pourraient et devraient être utilement complétées par des études théoriques. C'est ce qu'a cherché à faire M. Merklen. Nous ne saurions faire un éloge meilleur de son travail que celui que lui adresse M. Haller dans la préface.

« Envisageant le problème sous un jour tout nouveau, M. Merklen a cherché à l'éclairer à la lumière des théories nouvelles. C'est ainsi qu'il applique très ingénieusement à l'industrie du savon la règle des phases et considère les principaux cas qui peuvent se présenter. Il attribue, d'autre part, aux savons et à leurs solutions aqueuses une nature colloïdale et montre que cette façon de les envisager concorde pleinement avec ce qu'on sait déjà sur ce singulier état que peuvent affecter certaines matières d'ordre minéral et organique.

« Nous ne saurions, ajoute M. Haller, trop recommander la lecture de cet opuscule à tous ceux qu'intéresse l'industrie savonnaire, aux théoriciens et aux praticiens, persuadé que nous sommes qu'ils en tireront le plus grand profit ».

---

**Les applications courantes du microscope. Manuel à l'usage du pharmacien pratiquant**, par G.-N. PELTRISOR, docteur ès-sciences, chef des travaux micrographiques à l'École supérieure de pharmacie de Paris. — (Vigot frères, éditeurs, place de l'École-de-Médecine, 23, Paris). Un volume de 88 pages avec 17 planches en couleur. Prix : 3 fr. — Cet ouvrage est avant tout un manuel pratique. L'auteur y a exposé aussi clairement que possible les connaissances micrographiques les plus élémentaires indispensables aujourd'hui à tous les pharmaciens, non pour leur satisfaction morale, mais pour l'exercice rationnel de leur profession. On y trouve décrites minutieusement dans tous leurs détails les manipulations qui peuvent se présenter couramment dans la pratique pharmaceutique et que tout praticien doit pouvoir exécuter sans installation spéciale. Ces notions strictement élémentaires sont débarrassées de toutes les difficultés rares ou inutiles et mises ainsi à la portée des personnes peu familiarisées avec le microscope. A côté des manipulations d'ordre clinique (examen des dépôts urinaires, recherches bactériologiques), l'auteur s'est efforcé de rendre très facile au praticien, même inexpérimenté, l'étude des poudres médicinales les plus importantes.

Les pharmaciens et les chimistes qui ont besoin de se livrer à la pratique micrographique y puiseront les notions élémentaires indispensables qu'on ne trouve pas dans les traités théoriques plus savants et plus complets.

---

**Précis d'hydrologie**, par le Dr E. FLEURY. 1<sup>re</sup> partie : *hydrologie générale et eaux potables*. 1 vol. de 211 pages (H. Deforges, éditeur, 29, quai des Grands Augustins, Paris). Prix : 3 francs. — Ce livre, qui sera complété par un deuxième volume, traitant des eaux minérales, est une seconde édition, plus complète, du traité publié par l'auteur en 1896.

Dans le volume actuel, la première partie est consacrée à l'hydro-

logie générale, à la géologie appliquée à l'hydrologie et à l'étude des propriétés physiques et chimiques de l'eau.

La deuxième partie est relative aux eaux potables. L'auteur indique les caractères des diverses eaux potables, décrit l'analyse chimique et bactériologique des eaux et indique enfin les divers modes de purification des eaux non potables.

Ce volume, qui s'adresse plus particulièrement aux étudiants en pharmacie, sera également consulté avec fruit par les chimistes.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

---

**Les haricots à acide cyanhydrique devant le Conseil d'hygiène de la Seine.** — Dans sa séance du 29 juillet 1906, le Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine a adopté les conclusions du rapport qui lui était présenté par M. Guignard, relativement à la question des haricots à acide cyanhydrique dont nous avons entretenu nos lecteurs (1). Voici quelles sont ces conclusions :

« Les haricots ou pois dits de Java doivent être, en raison de la « dose toxique d'acide cyanhydrique qu'ils peuvent fournir, proscrits « en France de l'alimentation et, par suite, interdits à l'importation. « Ils constituent un produit toxique dont la vente, la mise en vente « et la détenton, prévues par les articles 3 et 4 de la loi sur les « fraudes du 1<sup>er</sup> août 1905, tombent sous les sanctions édictées par « ladite loi ;

« Les haricots ou pois de Birmanie, dans lesquels la dose d'acide « cyanhydrique ne doit pas excéder normalement 20 milligr. pour « 100 gr., peuvent continuer à être importés, sous la condition qu'ils « seront accompagnés d'un certificat d'origine et qu'ils seront soumis, « dans les laboratoires des douanes, à une analyse justifiant le « dosage ci dessus.

« Les farines de haricots ou pois d'origine exotique ne peuvent être « admises qu'aux mêmes conditions ».

---

**Les cacaos dits solubles devant le Conseil d'hygiène de la Seine.** — Nos lecteurs connaissent les cacaos en poudre qu'on trouve dans le commerce et dont certaines marques, telles que celles de Van Houten et de Blooker, font l'objet d'un commerce considérable. Ces cacaos en poudre, vendus sous le nom de cacao soluble, sont obtenus en enlevant au cacao une partie de sa matière grasse, de manière à faciliter sa pulvérisation, et en l'additionnant ensuite d'une certaine proportion de carbonate de potasse ou de soude, destiné à émulsionner la poudre, ce qu'on traduit par le mot *solubiliser*.

Déjà en 1893, l'autorité judiciaire s'était émue de la vente du cacao soluble et elle avait pensé qu'on devait considérer ce cacao, débarrassé et alcalinisé, comme constituant un produit falsifié ; un procès fut

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 226.

intenté à la maison Van Houten, et les poursuites se terminèrent par un acquittement ; le jugement rendu le 3 mai 1893 portait « qu'il « résultait du rapport des experts que la poudre de cacao, préparée à « la dose indiquée par le prospectus (une cuillerée à café par tasse de « chocolat), ne constituait pas un aliment nuisible à la santé, et « décidait, en conséquence, que les vendeurs de cette poudre pou- « vaient licitement, sans se rendre coupables de falsification, enlever « à la fève du cacao, non comestible à l'état brut, une partie de sa « graisse végétale, pour augmenter ses propriétés digestives, et aug- « menter la dose naturelle des sels de potasse, sans falsifier le produit « et le rendre nuisible à la santé ».

La question qui s'était posée en 1893 devant le Tribunal correctionnel de la Seine vient de se poser devant le Conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine, qui, après avoir entendu un long et intéressant rapport de M. Bouchardat, a adopté les conclusions de son rapporteur ainsi formulées :

1<sup>o</sup> Le nom de cacao *pur* doit être réservé au cacao torréfié non débeurré et non traité par un agent chimique.

2<sup>o</sup> Les cacaos en poudre et les cacaos dits solubles doivent contenir au moins 28 p. 100 de beurre de cacao.

3<sup>o</sup> Les cacaos traités par des principes alcalins doivent être indiqués au public sous la dénomination de cacaos *solubilisés* et non de cacaos *solubles*.

4<sup>o</sup> Est interdite la vente de cacaos *solubilisés* qui donneraient à l'analyse plus de 3 p. 100 de potasse anhydre ( $K_2O$ ), avec tolérance de 0,3 p. 100.

---

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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>.

**PHARMACIEN** jeune, marié, demande place stable de chimiste dans l'industrie. Prétentions modestes. — S'adresser au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales C. S.

**CHIMISTE** diplômé, connaissant l'espagnol, très bonnes références, demande une place dans un laboratoire privé ou dans l'industrie chimique. Très au courant des analyses de minéraux et des analyses agricoles (œnologie, engrais, etc.). Trait à l'étranger. Adresser les offres à XYZ. 123, à Baziège (Haute-Garonne)

---

Le Gérant : C. CRINON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

---

### Réaction des sels de cobalt utilisable en analyse chimique,

Par M. le prof. E. PINERUA ALVAREZ, de l'Université de Madrid.

En étudiant les sels de cobalt, j'ai pu constater, sans connaître les observations ou expériences de Reichel, Winkler et Donath (1901), qu'ils donnent, avec les hydrates de sodium et de potassium en grand excès, un liquide de couleur bleue très intense, surtout à chaud.

Je n'ai pu me procurer et, par conséquent, je n'ai pas lu les travaux de ces savants chimistes, mais, de l'étude que j'ai faite de ce liquide bleu, il résulte que ce n'est autre chose qu'une solution alcaline de l'anhydroxyde cobalteux de couleur bleue (CoO).

Par l'action de la soude en solution concentrée, l'hydrate cobalteux de couleur rose perd son eau et devient bleu ; si on le dissout dans un excès de soude, la solution obtenue possède la même couleur bleue.

La déshydratation de l'hydrate cobalteux  $\text{CoO}, \text{H}_2\text{O} = \text{CoO}^2\text{H}^2$  se produit, non-seulement par la soude, mais aussi par la baryte caustique, le chlorure de calcium anhydre et d'autres substances avides d'eau, en changeant toujours en bleu la couleur rose.

Cette solution de belle couleur bleue se décolore par l'action de l'eau, à cause de l'hydrolyse du composé cobalteux alcalin ou cobaltite qui se forme ( $\text{CoO}^2\text{K}^2$ ) ; on régénère alors l'hydrate primitif ( $\text{Co}(\text{OH})^2$ ) ou d'autres hydrates polymériques avec des formules variables et des colorations qui oscillent entre le rose intense et le blanc rosé, selon la concentration de la solution alcaline et la température.

La réaction est si sensible qu'elle peut être utilisée en analyse.

Il suffit d'ajouter une goutte d'une solution diluée à 1 p. 100 de chlorure ou de sulfate cobalteux à un grand excès de solution bouillante saturée de potasse ou de soude pour obtenir un liquide bleu.

En présence d'une grande quantité de sels de nickel, le précipité obtenu présente un ton azuré très perceptible, même lorsque le cobalt est en faible proportion.

DÉCEMBRE 1906.

Cette coloration azurée ne doit pas être confondue avec celle du composé qui se précipite lorsqu'on ajoute à froid de la soude ou de la potasse aux solutions des sels cobaltéux. Ce dernier précipité, qui prend à chaud une couleur rose, donne *le liquide bleu* lorsqu'on ajoute un fragment d'hydrate sodique ou potassique et lorsqu'on chauffe de manière à concentrer fortement la solution alcaline.

---

### **Recherche de la farine de riz dans la farine de blé,**

PAR M. EUG. COLLIN.

Longtemps considérée comme une exception, l'introduction de la farine de riz dans la farine de blé est devenue actuellement une opération des plus communes. Cette addition n'a pas pour but, comme le prétendent beaucoup de minotiers incriminés, de répondre aux exigences des consommateurs, qui réclament du pain de plus en plus blanc. Destinée surtout à rendre leur teinte primitive à des farines de blé vieilles ou mélangées d'une proportion notable de farine de seigle ou de féverole, elle constitue une véritable tromperie sur la qualité de la marchandise vendue.

La recherche de cette falsification semble être des plus délicates, si l'on en juge par les rapports tout à fait contradictoires auxquels elle a donné lieu dans plusieurs grandes villes de France, à l'occasion de procès récents; en réalité, elle est des plus simples, et nous sommes conduit à supposer que les experts qui se sont trompés dans leurs appréciations ont utilisé la méthode si défectueuse qui consiste dans l'examen direct de la farine.

Au moment où l'on se préoccupe, en France, d'appliquer la nouvelle loi sur les fraudes et d'organiser les laboratoires destinés à l'analyse des substances alimentaires, nous avons cru utile de fournir quelques indications sur la technique à adopter pour la recherche de cette falsification de plus en plus fréquente.

La recherche de la farine de riz dans la farine de blé ne peut être faite qu'au moyen du microscope.

Les caractères qui distinguent ces deux farines, examinées *directement* sous l'eau ou la glycérine, sont les suivants :

La farine de blé est nettement caractérisée par le mélange d'une multitude de petits grains d'amidon et de grains beaucoup plus volumineux associés à une proportion relativement restreinte de grains intermédiaires. Les petits grains ne mesurent



guère plus de 2 à 8  $\mu$ ; ils ont en moyenne un diamètre de 6 à 7  $\mu$ . La plupart d'entre eux sont arrondis ou ovales; parfois ils sont devenus polyédriques par leur pression réciproque. Les gros grains sont lenticulaires. Vus de face, ils sont tantôt nettement arrondis, tantôt légèrement irréguliers ou ovales; ils ne présentent pas de hile apparent, et, dans la plupart d'entre eux, on ne distingue pas nettement de couches concentriques; leur diamètre, qui peut atteindre parfois 45  $\mu$ , est en moyenne de 32 à 36  $\mu$ . Vus de profil, ils sont elliptiques ou parfois fusiformes et présentent une strie longitudinale toujours simple et généralement droite ou peu ondulée.

Les grains d'amidon de blé sont toujours simples; le plus souvent ils sont isolés, mais parfois ils se trouvent réunis en groupes plus ou moins volumineux. Ces groupes, qui représentent toute la masse amylicée renfermée dans une cellule ou dans plusieurs cellules de l'albumen, constituent ce qu'on appelle des gruaux; *ils sont toujours formés de grains de grosseur inégale.*

A côté des grains d'amidon isolés ou groupés, la farine de blé présente des grains d'aleurone, qui proviennent de l'assise protéique et qui sont rarement isolés, mais le plus souvent réunis en masses compactes dont le volume ne dépasse pas celui des cellules qui constituent cette assise. Ces grains d'aleurone isolés sont polygonaux, un peu plus petits et plus réfringents que les petits grains d'amidon de blé; *les granules qui constituent les amas d'aleurone ont tous la même grosseur.* Ce caractère, joint à celui qu'ils possèdent de ne pas se colorer en bleu par la teinture d'iode, distingue les grains d'aleurone des petits grains d'amidon de blé.

Outre l'amidon et l'aleurone, la farine de blé renferme du gluten, qui, en raison de ses propriétés extensibles, s'agglomère très facilement en masses plus ou moins volumineuses, lorsqu'on délaye simplement la farine dans l'eau, ou bien lorsqu'on la presse avec un peu d'eau entre les deux lames de verre à travers lesquelles on veut l'observer. Ce gluten se présente en amas aussi irréguliers dans leur forme que dans leur dimension et formés de granules polyédriques qui sont semblables aux grains d'aleurone et qui ont à peu près les mêmes dimensions que les petits grains de blé. Parfois ces masses glutineuses, qui sont composées de grains uniformes, paraissent séparées par des lignes noirâtres, plus ou moins droites, qui ressemblent à des parois cellulaires, donnant à ces masses l'apparence de gros gruaux de riz et prêtent ainsi à une fausse interprétation constatée par plusieurs micrographes. Ces fausses parois ne sont

autre chose que les lignes de séparation de diverses masses glutineuses juxtaposées, laissant entre elles un peu d'air interposé.

Indépendamment de ces éléments, la farine de blé renferme encore des débris cellulosiques formés par les éléments qui constituent les diverses enveloppes du fruit et de la graine, par l'assise protéique, ainsi que par des fragments très divisés de l'embryon. La proportion de ces divers éléments varie naturellement avec le degré de blutage de la farine.

Examinée directement sous l'eau, la farine de riz paraît composée en majeure partie d'amidon, qui se présente sous trois formes distinctes : en grains simples, en grains composés et en gruaux.

Les grains simples sont assez homogènes dans leur forme et leur dimension : ils sont généralement anguleux, très rarement arrondis, et mesurent en moyenne de 4 à 6  $\mu$  ; ils présentent tous un petit hile arrondi, qui n'est pas toujours très apparent. Les grains composés sont formés par l'agglomération en une masse homogène de petits grains simples ; ils ont généralement une forme ovale, un contour mamelonné et des dimensions qui varient naturellement avec le nombre des granules qui les constituent ; leur diamètre moyen est de 38 à 40  $\mu$ . Ces granules ont tous la même dimension. Si la plupart des grains composés sont intacts, on en observe un certain nombre d'autres qui sont déformés par une désagrégation plus ou moins profonde.

Les gruaux d'amidon de riz varient notablement quant à leur forme et à leur dimension : ils représentent tantôt une parcelle, tantôt la totalité de la masse amylicée contenue dans une ou plusieurs cellules de l'albumen. Parfois ils sont composés uniquement de grains simples ; le plus souvent ils sont formés de grains simples et de grains composés juxtaposés ; les granules qui constituent ces gruaux sont tous pourvus d'un petit hile plus ou moins apparent. Les gruaux de riz, pressés entre les deux lames de verre à travers lesquelles on les observe, offrent généralement plus de résistance que les gruaux de blé et se laissent dissocier plus difficilement.

A côté de l'amidon, on ne trouve, dans la farine de riz, qu'une très faible proportion d'aleurone, qui se présente, comme celle du blé, en masses agglomérées plus réfringentes que les amas d'amidon.

Le gluten du riz, n'étant pas extensible, ne se rassemble pas en masses volumineuses comme celui du blé ; il se présente généralement en petits grains isolés, ayant sensiblement les

mêmes dimensions que les petits grains simples d'amidon, mais ils sont dépourvus de hile. Quant aux débris cellulósiques, ils sont bien moins abondants dans la farine de riz que dans la farine de blé, et ils présentent toujours des caractères qui permettent de les distinguer des éléments qui constituent le son de blé.

De ce qui précède, il semblerait résulter que les farines de blé et de riz possèdent des particularités bien distinctes, qui rendent leur confusion impossible. Il n'en est cependant pas ainsi, et nous sommes obligé de reconnaître, avec d'autres expérimentateurs, qui l'ont observé comme nous, que plusieurs des éléments constitutants de ces farines peuvent être confondus entre eux. C'est cette confusion qui a égaré plusieurs experts, qui ont cru trouver de la farine de riz dans des farines de blé absolument pures, et d'autres qui n'ont pas su reconnaître le riz dans des farines qui en renfermaient une proportion sensible.

Même pour des observateurs qui sont familiarisés avec l'emploi du microscope et qui examinent directement sous l'eau un mélange de ces farines, il est possible de confondre certains grains simples ou composés ou certains gruaux de riz avec certaines masses d'aleurone ou de gluten. On peut aussi confondre les petits grains d'amidon de riz avec les petits grains d'amidon de blé qui sont rendus polyédriques par leur pression réciproque, comme cela s'observe parfois dans des farines provenant de blés très durs. On pourrait objecter que la présence d'un hile sur tous les petits grains d'amidon de riz permet de les distinguer des petits grains d'amidon de blé; que la forme spéciale et nettement ovale, le contour mamelonné des grains composés de riz permettent de les distinguer des masses d'aleurone qui sont plus irrégulières; que les gruaux, ainsi que les grains composés d'amidon de riz, possèdent la propriété de se colorer en bleu au contact de l'iode, tandis que le gluten et l'aleurone se colorent en jaune brun. A cela nous répondrons que les petits grains hilés sont bien difficiles à distinguer dans la multitude de petits grains d'amidon qui existent dans la farine de blé; que les masses d'aleurone, quoique généralement moins régulières dans leur forme que les grains composés d'amidon de riz, leur ressemblent singulièrement lorsqu'elles représentent toute la masse incluse dans une cellule de l'assise protéique; qu'il est parfois extrêmement difficile d'atteindre ces éléments douteux par la solution iodée, qui lèverait toute incertitude sur leur nature, car, au moment où la goutte de réactif pénètre entre les deux lames de verre, elle entraîne souvent bien loin les grains composés ou

gruaux qui prêtent à la confusion, et l'on a énormément de peine à les retrouver. C'est parce que nous avons très souvent éprouvé ces embarras et constaté ces difficultés que nous réprouvons absolument l'examen direct des farines comme étant, de tous les moyens d'observation, le plus défectueux et le plus propre à égarer les experts.

M. Gastine a essayé de perfectionner ce mode opératoire (1) et il a proposé une nouvelle méthode d'analyse qui serait très sensible, très sûre et permettrait de mettre en évidence, dans les farines de blé ou dans les semoules préalablement transformées en farine, les plus faibles traces de riz, soit 1 à 2 p. 100, par exemple.

Cette méthode consiste à imprégner la farine suspecte d'une solution colorante, à la dessécher ensuite lentement, à l'exposer durant quelques minutes à la température de 110 à 130°. enfin, à l'examiner au microscope dans une goutte d'essence transparente ou dans le baume de Canada. A la suite de ce traitement, le hile des grains d'amidon se montre avec une grande netteté sous forme d'une ponctuation de couleur rouge, au moins pour certaines variétés. Les grains polyédriques d'amidon de riz apparaissent avec un hile rougeâtre très distinct et relativement gros pour leur taille ; l'amidon de blé ne présente que rarement, au contraire, un hile apparent.

Comme matières colorantes, on peut employer le bleu d'aniline, le bleu lumière, certains bleus pour coton, le vert d'aniline, les verts de méthyle, les bruns et jaunes d'aniline, la safranine, la vésuvine. La concentration la plus convenable serait de 0gr. 05 pour 100 cc. d'alcool à 33°.

La technique opératoire consiste à déposer sur une lame porte-objet deux gouttes de la solution colorante, dans lesquelles on délaie une très petite quantité de farine, en étalant la liqueur jusqu'au diamètre de la lamelle qui, plus tard, recouvrira la préparation. On évapore à 28-30° sur l'un des étages inférieurs de la tablette chauffante de Malassez ; lorsque l'eau a disparu, on achève la dessiccation vers 50° ; au bout de quelques minutes, on porte à 110-130°, en se rapprochant du bec qui chauffe la tablette supérieure ; on verse ensuite sur la lame une goutte d'essence de cèdre ou de baume de Canada ; on recouvre d'une lamelle, en chauffant encore un instant pour étaler le baume, s'il s'agit d'une préparation durable ; enfin, on laisse refroidir, et l'on examine au microscope. Les préparations doivent être trans-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1906, p. 281.

parentes avec fond incolore et contenir assez peu de farine pour offrir des vides nombreux. Les caractères de l'amidon de riz ainsi traité, déjà visibles avec un grossissement de 150 à 200 diamètres, sont surtout nets avec un grossissement de 600 à 650 diamètres. Les grains composés montrent alors un aspect mûriforme tout à fait typique, ainsi que les plaques ou fragments de la farine de riz.

Après avoir essayé et fait essayer à plusieurs reprises le procédé proposé par M. Gastine, nous n'hésitons pas à reconnaître qu'il est bien plus compliqué et moins pratique que la méthode employée, depuis plusieurs années, au laboratoire du Syndicat de la boulangerie parisienne et au laboratoire du Ministère du Commerce, et qu'il ne donne pas, à beaucoup près, des résultats aussi satisfaisants.

Ce procédé, imaginé par M. Arpin, et aussi sensible que rapide, nous a toujours donné les résultats les plus satisfaisants ; il se recommande spécialement en ce sens qu'il permet de localiser les éléments caractéristiques de la farine de riz, de les séparer de tous les autres éléments avec lesquels ils peuvent être confondus et de les présenter sous un état qui permet de les distinguer nettement des grains d'amidon de blé.

Le mode opératoire, qui est des plus simples, consiste à faire, avec 33 gr. 33 de farine et 17 gr. d'eau, un pâton qu'on malaxe sous un mince filet d'eau, au-dessus d'un tamis n° 120, pour en extraire le gluten ; l'eau de lavage, qui entraîne l'amidon, est recueillie dans une cuvette ou une capsule de porcelaine ; après l'avoir bien agitée, on la verse dans un vase conique de 750 cc. ; après 12 heures de repos, il s'est formé, au fond du verre, un dépôt amylicé, comprenant trois couches bien distinctes, qu'on peut séparer assez nettement l'une de l'autre par la simple inclination du verre et décantation de l'eau surnageante ; on prélève une certaine quantité de chacune de ces trois couches, qu'on place dans un verre de montre pour la soumettre à un examen minutieux ; la couche supérieure, blanche, sans cohésion, qui se sépare très facilement des autres, est presque entièrement constituée par les petits et moyens grains d'amidon ; la couche moyenne, d'apparence glaireuse, d'un blanc grisâtre ou jaune grisâtre, renferme, avec les grains d'amidon moyen, la presque totalité des éléments celluliques du son, des débris cellulaires provenant de l'albumen et de l'embryon ; la couche inférieure, très blanche et très résistante, est constituée presque entièrement par les gros grains d'amidon.

De nombreuses expériences, répétées sur des mélanges de

farine de blé et de farine de riz faits dans les proportions les plus diverses, ont nettement démontré que la presque totalité des grains composés d'amidon de riz se retrouvent dans la couche intermédiaire, d'apparence glaireuse, tandis que les gruaux plus lourds et plus volumineux sont réunis au fond du verre. Ces grains composés et ces gruaux, après le malaxage du pâton et leur immersion prolongée dans l'eau, ont acquis des caractères plus nets et plus apparents ; comme ce sont eux qui constituent les éléments de détermination de la farine de riz, il est facile de les retrouver dans les deux couches où ils se sont rassemblés.

Au lieu d'un tamis n° 120, nous préférons, pour recevoir les eaux de lavage du pâton d'amidon, employer un tamis n° 250, dont les mailles, assez larges pour laisser passer les gros grains d'amidon de blé et les petits grains composés de riz, sont trop étroites pour livrer passage aux gros grains composés, aux gruaux de riz et à la plus grande partie des éléments qui constituent le son ; on racle avec une carte ou une spatule la matière grise qui reste sur le tamis ; on la délaie avec un peu d'eau dans un verre de montre. Dans le cas où la farine de blé aurait été mélangée avec une très minime proportion de farine de riz, on peut être certain de retrouver, dans chaque prise d'essai de cette matière grise, un ou plusieurs des gros grains composés ou des gruaux du riz ajouté. L'expérience, répétée plusieurs fois sur des farines de blé additionnées par nous de 1 p. 100 de riz, nous a constamment donné des résultats très nets. L'emploi de ce tamis permet, en outre, d'isoler à peu près tout le son contenu dans la farine, de constater plus sûrement la nature de celui-ci et d'apprécier le degré de blutage de la farine.

Si l'expert peut facilement, au moyen de ces procédés, constater sûrement et facilement la présence de la farine de riz dans la farine de blé, il devra se montrer très circonspect dans ses conclusions lorsqu'il s'agira de fixer la proportion du mélange. Cette évaluation ne pourra jamais être rigoureusement exacte. Pour la fixer aussi approximativement que possible, l'examen de la farine devra être pratiqué sur des prises d'essai faites dans toute la masse amylicée qui s'est déposée au fond du verre conique ; les conclusions ne devront être tirées qu'après comparaison faite avec des mélanges faits dans des proportions connues et se rapprochant de celles qui sont habituellement adoptées par les fraudeurs.

La présence de grains composés d'amidon dans une farine de blé n'implique pas absolument l'addition de farine de riz ni

l'existence d'une fraude justiciable des tribunaux. Il y a d'autres amidons que l'amidon de riz qui se présentent en grains composés affectant les mêmes dimensions. Tels sont ceux de l'avoine et de l'ivraie. L'amidon d'avoine se distingue nettement de l'amidon de riz par la forme de ses granules, qui sont très souvent fusiformes, falciformes ou tranchants; l'amidon d'ivraie est plus difficile à distinguer de l'amidon de riz. Si la farine de blé a été très rarement additionnée de farine d'avoine dans un but de spéculation frauduleuse, il arrive quelquefois, et surtout dans les années pluvieuses, alors que la moisson a été faite dans des conditions défectueuses, que la farine est préparée avec des blés mélangés d'ivraie et criblés très imparfaitement. La farine ainsi obtenue présente alors des grains composés d'amidon qui peuvent prêter à la confusion et faire attribuer à une intention frauduleuse un fait qui n'est dû qu'à une négligence du minotier. Ayant eu l'occasion de faire cette constatation, nous croyons devoir appeler sur ce fait l'attention des experts lorsqu'ils auront constaté dans une farine de blé la présence d'une quantité très minime de grains composés d'amidon. Dans ce cas, il sera nécessaire, afin de dissiper toute incertitude, d'examiner les fragments de son qui restent sur le tamis n° 250. Si la farine a été préparée avec des blés souillés d'ivraie, on retrouvera toujours, parmi les débris du son de blé, des fragments très menus provenant des balles de l'ivraie, qui possèdent des particularités toutes spéciales et tout à fait distinctes de celles qu'on observe sur les téguments du blé.

Le riz n'étant pas cultivé dans les mêmes régions que celles où l'on récolte le blé, il n'y a pas lieu d'adopter pour lui la tolérance qu'on admet pour le seigle, qui, dans les farines provenant de blés de l'Inde et de la Russie, peut exister dans la proportion de 5 p. 100. La présence du riz, même en faible quantité dans une farine de blé, ne pourra donc jamais être considérée comme un fait naturel ou normal; mais, avant de conclure à une intention frauduleuse de la part du vendeur, l'expert devra apprécier aussi exactement que possible la proportion du mélange et utiliser les indications que peut fournir l'analyse chimique de la farine.

Dans une des dernières séances de la Commission des fraudes, M. Arpin, rapporteur de la sous-commission chargée de l'analyse des farines, a exposé que fréquemment le riz avait été introduit indirectement dans la farine de blé sous forme de mélange avec la farine de féverole, dont on tolère la présence à la dose de 4 p. 100.

## Recherche des falsifications du beurre, à l'aide de la graisse de coco et de l'oléo-margarine,

Par M. LUCIEN ROBIN,

chimiste au Laboratoire municipal de Paris (1).

Dans une note présentée à l'Académie des sciences (2), j'ai succinctement indiqué un mode opératoire qui permet de constater la présence du beurre de coco ou de l'oléo-margarine dans le beurre, alors même que ces substances étrangères y ont été simultanément introduites, et cela, en m'appuyant sur les constatations de M. Vandam, qui a précédemment observé (3), que les acides gras du beurre de coco sont presque totalement solubles dans l'alcool à 60°, tandis que ceux du beurre ne le sont que partiellement et ceux de la margarine fort peu.

Au lieu d'alcool à 60°, j'utilise l'alcool à 56°3, parce que j'ai constaté qu'à ce degré de concentration, on dissout encore la presque totalité des acides gras du coco et sensiblement moins ceux du beurre.

Ma méthode, qui condense, en quelque sorte, celle de M. Planchon, consistant à rechercher la margarine en appréciant la teneur en acides solubles dans l'eau, et celle de MM. Muntz et Coudon pour la recherche du coco (4), se distingue essentiellement par son extrême simplicité, sa rapidité et la facilité avec laquelle elle permet d'effectuer des essais en série, puisque, ainsi qu'on en pourra juger après l'exposé détaillé que je me propose d'en faire ici, il suffit de disposer de ballons et de bécherglas portant des numéros d'ordre et qu'aucun appareil spécial ou dispendieux n'est indispensable.

*Ustensiles nécessaires.* — 1° Ballons jaugés à 150 cc., dont le nombre dépend de celui des essais qu'on désire faire simultanément. Ceux que j'utilise ont une hauteur totale de 12 centimètres; le col comptant pour 5 centim. 5 ou 6 centim., sa faible hauteur permet plus facilement l'introduction de la prise d'essai du beurre;

2° Un thermomètre ordinaire.

*Liqueurs.* — 1° Une liqueur de potasse à 60 p. 100, qu'on prépare en dissolvant 300 gr. de potasse à l'alcool dans 150 cc. d'eau distillée et complétant à 500 cc. après refroidissement. On conserve pour l'usage dans un flacon bouché au caoutchouc;

(1) Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.

(2) Séance du 8 octobre 1906 (note présentée par M. A. Haller).

(3) *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 273.

(4) *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 281 et 342.



2° De l'alcool absolu (99°8 à 100°) et neutre ;

3° De l'alcool à 56°3-56°5, qu'on prépare en étendant, avec de l'eau distillée, de l'alcool à un titre déterminé, après avoir calculé, à l'aide de la formule suivante, le volume d'eau ( $x$ ) à ajouter à 1000 parties de cet alcool :

$$x = 1000 \left( D' \frac{v}{v'} - D \right)$$

$v$  = titre alcoométrique de l'alcool à diluer ;  $D$  = densité de cet alcool ;  $v'$  = titre alcoométrique à obtenir (56°5) ;  $D'$  = densité de l'alcool à 56°5.

C'est ainsi qu'à 1000 cc. d'alcool absolu (celui du commerce titre généralement 99°8 à 100°), on devra ajouter 835 cc. 8 d'eau distillée ;

4° Une liqueur alcoolique demi-normale d'acide chlorhydrique, préparée de telle façon qu'elle titre 56° à 56°3 alcoométriques.

Pour cela, on mélange : alcool absolu, 1000 cc. ; eau distillée, 752 cc. ; acide chlorhydrique pur à 22° Baumé, 100 cc. ; après refroidissement, on détermine le titre acidimétrique avec une liqueur demi-normale de potasse, et l'on calcule la dilution à lui faire subir pour l'amener à être exactement demi-normale.

Si l'on a, je suppose, employé 7 cc. 6 de liqueur potassique pour neutraliser 10 cc. de liqueur chlorhydrique, en présence de l'orangé de méthyle comme indicateur, on aura :

$$10 \text{ cc.} - 7,6 = 2,4$$

puis :

$$\frac{2,4 \times 1.700}{10} = 408$$

Il faudra donc prendre 1700 cc. de liqueur chlorhydrique ci-dessus et les additionner de 408 cc. d'alcool à 56°3-56°5, puis mélanger et conserver en flacon bouché pour l'usage.

Cette liqueur, quoique alcoolique, se conserve très longtemps ; j'ai constaté que, même après 8 mois d'abandon à la température du laboratoire, son titre n'avait pas changé.

5° Une liqueur décinormale de potasse.

On voit qu'exception faite pour la liqueur alcoolique d'acide chlorhydrique, aucun réactif particulier n'est nécessaire.

*Mode opératoire.* — On commence par préparer une liqueur de saponification ; pour cela, on ajoute à 100 cc. d'alcool absolu 16 cc. de liqueur de potasse à 60 p. 100 ; on agite et l'on filtre. Comme on n'utilisera que 25 cc. de cette solution alcaline pour chaque beurre à essayer, et un même volume (25 cc.) pour éta-

blir un type par chaque série d'essais, on n'en préparera que le volume nécessaire, car on ne peut guère conserver plus de 24 à 48 heures une solution alcoolique de potasse.

Pendant que se fait la filtration, on procède aux prélèvements des beurres à essayer, lesquels auront été préalablement fondus et filtrés. La prise d'essai est de 5 gr. environ (je dis environ, car à 5 milligr. près, en plus ou en moins, cela est sans importance sensible, pourvu cependant qu'on note le poids réel du prélèvement, qui pourra, par conséquent, être compris entre 4 gr. 995 et 5 gr. 005).

Pour aller vite, il est bon d'avoir un certain nombre de tubes effilés à une extrémité et ayant à peu près 1 centimètre de diamètre sur 11 à 12 centimètres de longueur.

On en jauge un avec 5gr. de beurre fondu, afin qu'il serve d'éta- lon pour jauger les autres, ce qui se fait très facilement avec le mercure, et même de l'eau.

Ayant taré un ballon jaugé à 150 cc. sur une balance sensible au milligr., on prélève le beurre à essayer avec un tube jaugé, et on le laisse tomber dans le ballon, mais en en retenant un peu à l'extrémité du tube. On s'assure alors que le poids versé n'at- teint pas encore 5 gr.; on ne laisse plus ensuite tomber le beurre que par goutte, vérifiant chaque fois si l'on a introduit les 5 gr. environ qui sont nécessaires. On procède ensuite aux manipulations suivantes : dans un ballon de 125 cc. environ, on introduit 25 cc. de liqueur alcoolique de potasse; on fait bouillir très doucement pendant 5 minutes, au réfrigérant ascendant; après avoir laissé refroidir pendant 3 minutes envi- ron, afin que les dernières vapeurs d'alcool se condensent et retombent, on sépare le ballon du réfrigérant, et, après addition de 17 cc. d'eau distillée, ayant pour but d'amener la liqueur au titre alcoométrique de 56°5, on titre l'alcalinité avec la liqueur alcoolique N/2 d'acide chlorhydrique, en se servant de la phta- léine comme indicateur. On fait la même opération, dans les mêmes conditions, avec le beurre à essayer.

La différence entre les deux volumes de liqueur chlorhydrique utilisée indique celui qu'il faudra verser dans le ballon de 150 cc. pour libérer les acides gras du savon formé (1).

Ce volume étant versé avec soin à l'aide de la burette graduée, on ajoute de l'alcool à 56°5, de façon à ne remplir le ballon que

(1) On pourra, bien entendu, calculer aussi l'indice de saponification, mais je n'attache, pour ma part, qu'un intérêt très médiocre à cet indice.

jusqu'à 3 ou 4 centimètres de la naissance du col, après quoi on l'agite dans une cuve à courant d'eau froide, pendant environ 40 secondes, dans le but de mettre les acides gras en émulsion ; on évite ainsi qu'en se refroidissant, ils se prennent en masse.

Ayant ensuite complété le volume à 150 cc. avec l'alcool à 56°, on bouche au liège ; on retourne le ballon 2 ou 3 fois, et on le refroidit dans la cuve à courant d'eau froide, jusqu'à ce que la température du liquide atteigne 15° ; un séjour d'une demi-heure est suffisant si la température de l'eau courante de la cuve est de 13 à 15,° mais un séjour plus prolongé est sans influence appréciable.

Ce but étant atteint, on retourne encore le ballon 2 ou 3 fois ; on complète 150 cc si cela est nécessaire, avec quelques gouttes d'alcool à 56°, et l'on verse sur un filtre à plis de 19 centimètres environ. La filtration s'effectue avec une grande rapidité.

*Essai de la liqueur filtrée.* — 1° Sur 50 cc., on détermine l'acidité avec la potasse décimale et la phtaléine du phénol, et l'on exprime en cc. de liqueur de potasse pour 1 gr. de beurre ; c'est ce qui représente le *soluble dans l'alcool à 56°5*.

2° Dans un bécherglas de 125 cc., sur lequel on a fait un trait à la hauteur qu'atteignent 15 cc., on introduit 50 cc. de la liqueur filtrée, et l'on porte au bain-marie presque bouillant jusqu'à réduction au volume de 15 cc. (1).

Les acides insolubles dans l'eau surnagent ; on les recueille sur un petit filtre sans plis préalablement mouillé, et on les lave 4 fois, ainsi que le bécherglas, avec de l'eau à 50 60°. Cette filtration et ces lavages se font aisément, et le filtratum est toujours limpide. Ayant ensuite placé l'entonnoir sur un petit ballon propre, on l'arrose 4 fois avec un mélange d'alcool à 95°, 2 parties, et éther sulfurique, 1 partie, mélange avec lequel on rince le bécherglas ; les acides gras sont ainsi dissous ; il suffit de titrer, comme plus haut, l'acidité du liquide éthéro-alcoolique, en arrêtant l'addition de potasse décimale dès que la teinte rose faible persiste, pour avoir le chiffre qui représente l'*insoluble dans l'eau* (le virage de la phtaléine s'observe nettement).

3° Le *soluble dans l'eau* sera représenté par la différence entre le volume de liqueur décimale de potasse qui correspond au *soluble alcool* et celui qui exprime l'*insoluble eau*.

N.-B. — On doit se servir, pour la préparation des liqueurs, d'alcool de bonne qualité et bien neutre. Celui que j'emploie est

(2) Cette évaporation demande de 1 heure 3/4 à 2 heures.

de l'alcool de grains, bon goût, ce qui me permet de pouvoir préparer, 3 et 4 jours à l'avance, la liqueur de saponification sans qu'elle brunisse.

Pour les titrages, on doit verser 2 gouttes d'une solution de phtaléine du phénol à 2 p. 100 dans l'alcool à 95°.

Lorsqu'on a préparé sa provision de liqueur potassique à 60 p. 100, il est prudent de s'assurer de sa densité, qui doit être de 1,34 à 1,36, car les potasses pures du commerce renferment des proportions d'eau assez variables.

Les tubes destinés aux prises d'essais sont jaugés (par soi-même bien entendu) à 6 cc., ce volume étant à peu près celui qu'occupent 5 gr. de beurre fondu et filtré.

Dans la pratique de la saponification, il n'est pas indispensable de faire usage de serpentins avec courant d'eau continu ; je me sers de simples serpentins à 4 spires, non pourvus de manchon, ce qui permet de les maintenir facilement par la tubulure supérieure, à l'aide de la pince d'un support. La réfrigération se fait ainsi très bien à l'air libre, étant donné que l'ébullition doit être très légère et ne durer que 5 minutes. Avec 2 serpentins, on peut très facilement, en réglant bien ses opérations, faire 5 saponifications en 40 à 45 minutes ; si l'on ajoute à ce temps celui qui est nécessaire au refroidissement à 14°-16°, soit 30 à 40 autres minutes, puis 2 heures 1/2 pour l'évaporation au bain-marie, pour la séparation des acides insolubles, pour leur dissolution et leur titrage, cela fait à peu près 4 heures que demandent ces 5 analyses, desquelles il faut déduire les 2 heures d'évaporation dont on peut disposer.

*Résultats obtenus.* — Voici ci-contre un tableau indiquant un certain nombre des résultats que j'ai obtenus, en me servant de ma méthode pour essayer des beurres *purs*, puis les mêmes beurres additionnés soit de coco, soit de margarine, soit d'un mélange de ces derniers, et aussi quelques échantillons de beurres qu'un de mes collègues avait reconnus adultérés en suivant les méthodes courantes.

Je dirai plus loin comment il faut calculer la proportion de graisse étrangère.

M = margarine C = coco	Indice de saponification	Soluble alcool	Insoluble eau	Soluble eau	Rapport : $\frac{\text{insoluble eau}}{\text{soluble eau}} \times 10$	Conclusion
Beurre de la Somme. . . . .	233,5	15,50	9,05	6,47	13,9	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	230,4	13,44	7,58	5,86	12,9	margariné à 5 p. 100.
» 10 p. 100 C. . . . .	237,9	17,98	11,98	6,00	19,9	cocoté à 15 p. 100.
» 7 p. 100 M. et 7 p. 100 C. . . . .	233,9	15,30	9,37	5,93	15,8	cocoté à 15 p. 100.
Beurre de la Mayenne . . . . .	226,0	12,74	6,46	6,28	10,2	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	222,6	11,56	5,87	5,69	10,3	margariné à 8 p. 100.
» 10 p. 100 C. . . . .	229,3	14,35	8,45	5,90	14,2	cocoté à 10 p. 100.
» 7 p. 100 M. et 7 p. 100 C. . . . .	225,8	12,78	7,23	5,55	13,0	cocoté à 10 p. 100.
Beurre de l'Île-et-Villaine. . . . .	231,1	14,83	8,31	6,52	12,7	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	226,2	13,39	7,47	5,92	12,6	limite.
» 10 p. 100 C. . . . .	234,4	17,10	11,22	5,88	14,2	cocoté à 10 p. 100.
» 7 p. 100 M. et 7 p. 100 C. . . . .	229,9	14,82	9,00	5,82	13,0	cocoté à 10 p. 100.
Beurre de la Charente . . . . .	224,4	11,75	5,57	6,18	9,0	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	221,7	10,85	5,22	5,63	9,3	margariné à 9 p. 100.
» 10 p. 100 C. . . . .	228,3	12,83	7,43	5,40	13,7	cocoté à 10 p. 100.
» 7 p. 100 M. et 7 p. 100 C. . . . .	225,0	11,81	6,54	5,27	12,5	margariné à 14 p. 100.
» 20 p. 100 C. . . . .	229,5	15,00	9,90	5,10	19,4	cocoté à 15 p. 100.
Beurre de Gournay. . . . .	223,0	11,11	5,10	6,01	8,5	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	220,7	10,14	4,80	5,34	8,9	margariné à 13 p. 100.
» 20 p. 100 M. . . . .	217,8	9,24	4,56	4,68	9,7	margariné à 23 p. 100.
» 30 p. 100 M. . . . .	215,0	8,46	4,38	4,08	10,7	margariné à 33 p. 100.
» 10 p. 100 C. . . . .	225,7	12,30	6,98	5,32	13,1	cocoté à 10 p. 100.
» 20 p. 100 C. . . . .	230,8	14,16	9,06	5,10	17,8	cocoté à 15 p. 100.
Beurre du Loiret. . . . .	225,4	11,82	5,90	5,92	9,9	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	222,7	10,75	5,28	5,47	9,6	margariné à 11 p. 100.
» 10 p. 100 C. . . . .	229,4	13,26	7,50	5,76	13,0	cocoté à 10 p. 100.
» 7 p. 100 C. et 7 p. 100 M. . . . .	223,8	12,00	6,66	5,34	12,5	margariné à 13 p. 100.
Beurre de la Haute-Saône . . . . .	226,2	12,23	6,09	6,14	9,9	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	222,5	11,05	5,88	5,17	11,4	margariné à 15 p. 100.
» 10 p. 100 C. . . . .	229,9	14,55	9,32	5,23	17,8	cocoté à 15 p. 100.
» 7 p. 100 M. et 7 p. 100 C. . . . .	225,7	12,50	7,38	5,12	14,4	cocoté à 10 p. 100.
Beurre des envir. de Paris . . . . .	228,4	12,64	6,05	6,59	9,2	pur.
avec 10 p. 100 C. . . . .	233,0	15,50	8,10	5,40	15,0	cocoté à 10 p. 100.
Beurre de Paris . . . . .	227,0	12,80	6,72	6,08	11,0	pur.
avec 10 p. 100 M. . . . .	222,9	11,64	6,06	5,58	10,9	margariné à 10 p. 100.
» 10 p. 100 C. . . . .	229,5	14,99	9,47	5,52	17,1	cocoté à 15 p. 100.
» 5 p. 100 M. et 5 p. 100 C. . . . .	226,3	12,80	7,14	5,66	12,6	margariné à 8 p. 100.
Beurre reconnu cocoté à 25 p. 100 (méthode Müntz et Coudon). . . . .	236,5	21,09	15,70	5,39	29,1	cocoté à 25 p. 100.
Beurre reconnu margariné à 16 p. 100 d'après le Reichert et le Kœttstor- fer. . . . .	219,8	10,65	5,68	4,97	11,4	margariné à 20 p. 100
Beurre reconnu margariné à 46 p. 100 d'après le Reichert et le Kœttstor- fer. . . . .	209,3	7,20	3,95	3,25	12,1	margariné à 48 p. 100
Margarine pure . . . . .	197,0	2,67	2,56	0,11	232,7	
Coco pur . . . . .	253,8	46,69	44,71	1,98	225,9	
Coco pur . . . . .	256,0	47,20	45,40	1,80	252,2	
Maximum, beurre pur. . . . .		15,50	9,05	6,47	13,9	
Minimum, beurre pur. . . . .		11,67	5,51	5,92	8,3	
Moyenne, beurre pur. . . . .		12,81	6,52	6,30	10,3	

Les déductions qui s'imposent, à la suite des travaux dont je viens de donner un aperçu, sont celles-ci :

*Beurre cocoté.* — Un beurre aura certainement reçu une addition de coco :

1<sup>o</sup> Lorsque le chiffre du soluble eau sera inférieur à 5,92 et que le rapport  $\frac{\text{insoluble eau}}{\text{soluble eau}} \times 10$  sera au moins égal à 13 ;

2<sup>o</sup> Lorsque, quelque soit le chiffre du soluble eau, fût-il supérieur à 5,92, la somme du rapport et du soluble alcool sera supérieure à 30.

On appréciera la proportion de coco introduite, d'après le rapport, en se basant sur ce que :

Un rapport de 13 à 15	correspond à	10 p. 100	de coco
— 15 à 20	—	15	—
— 20 à 25	—	20	—
— 25 à 30	—	25	—

*Beurre margariné.* — Un tel beurre donne un chiffre de soluble eau inférieur à 5,92 et un rapport plus petit que 13.

La teneur en margarine peut être calculée en estimant que le beurre pur donne au moins en général 6 à 6,30 comme soluble eau, soit 6,15 en petite moyenne.

Exemple : un beurre donne 5,47 de soluble eau avec un rapport de 9,6 ;

On aura :

$$\text{beurre } 0/0 = \frac{5,47 \times 100}{6,15} = 89 ;$$

d'où :

$$\text{margarine } 0/0 = 100 - 89 = 11$$

*Beurre cocoté et margariné.* — Si l'on examine attentivement le tableau ci-dessus, on remarque que, si l'addition du mélange (à parties égales) est au-dessous de 15 p. 100, les chiffres du soluble eau et du rapport permettent, dans la moitié des cas, de conclure à la présence du coco ; dans l'autre moitié des cas, c'est la margarine qui est mise en évidence.

Lorsque la proportion du mélange à parties égales est supérieure à 15 p. 100, ou bien lorsque le mélange de graisses étrangères renferme une quantité de coco supérieure à celle de la margarine, c'est presque toujours le coco qui deviendra apparent.

Il peut exceptionnellement arriver que les chiffres obtenus mènent à conclure à la margarine, alors que c'est le coco qui

a été ajouté, mais cela ne peut se produire que si la proportion de coco est inférieure à 10 p. 100, sans quoi sa présence serait caractérisée, sans confusion possible, et encore est-il possible, lorsqu'on a un peu pratiqué la méthode, de dire qu'on a une forte présomption sur la présence du coco, car, dans ces cas, on remarque que le rapport est élevé et en harmonie avec l'insoluble eau, celui-ci étant élevé par comparaison avec le soluble eau (1).

Cette méthode offre les avantages suivants : elle permet d'observer *de visu* quelques phénomènes, tels que la façon dont se fait l'émulsion lorsqu'on refroidit en agitant dans la cuve à eau ; en effet, la masse reste plus ou moins fluide, moins grumeleuse, s'il y a du coco, tandis que le contraire se produit s'il y a de la margarine ; de plus, lorsqu'on recueille les acides insolubles pour les laver, un peu d'habitude permet aisément de soupçonner l'addition de coco en voyant le volume que ces acides occupent dans le petit filtre ; cela, à mon sens, a bien aussi quelque intérêt, car tout bon analyste sait qu'il doit attacher une certaine importance à ces sortes d'observations, qui sont fréquemment la source d'indices précieux.

On a dû remarquer le rôle important que je fais jouer au rapport  $\frac{\text{insoluble eau}}{\text{soluble eau}} \times 10$ , pour différencier l'addition de coco de celle de la margarine, et l'on a vu que je l'utilise aussi comme base d'appréciation de la proportion de coco introduite ; c'est qu'en effet, si l'on voulait, pour déceler les substances adultérantes, s'en tenir à supputer les différences qui existent entre les chiffres fournis par elles et ceux que donne le beurre pur, ces recherches seraient vaines le plus souvent, puisque, d'un côté, les chiffres extrêmes qui se rapportent aux beurres purs sont relativement très éloignés, et que, d'autre part, ceux de la margarine sont en valeur inverse de ceux du coco, tout au moins pour le soluble alcool et l'insoluble eau.

J'ai voulu mettre ma méthode à l'épreuve. Pour cela, j'ai fait ajouter par une main étrangère de la margarine et du coco à des beurres dont j'ignorais la provenance et la composition.

(1) Dans l'exposé que je vais donner un peu plus loin, on trouvera un exemple de ce cas, pour lequel j'ai pu dire : beurre margariné à 11 p. 100 ou cocoté à 10 pour 100 au plus. ce qui était exact.

Voici un certain nombre des résultats que j'ai obtenus :

Graisse ajoutée M. Margarine C. Coco	Indice de saponification	Soluble alcool	Insoluble eau	Soluble eau	Rapport	Conclusion donnée
20 p. 100 M. . . . .	222,8	10,44	5,34	5,10	10,5	margariné à 18 p. 100. cocoté à 15 p. 100. cocoté à 20 p. 100. margariné à 11 p. 100 ou cocoté à 10 p. 100 au plus.
10 p. 100 M. et 10 p. 100 C.	228,9	13,09	7,92	5,47	15,3	
20 p. 100 C. . . . .	232,4	16,13	11,04	5,09	21,7	
10 p. 100 C. . . . .	26,7	12,42	6,97	5,45	12,8	cocoté à 10 p. 100. margariné à 11 p. 100. cocoté à 20 p. 100. margariné à 20 p. 100.
10 p. 100 C. et 10 p. 100 M.	224,0	12,69	7,26	5,43	13,3	
5 p. 100 C. et 5 p. 100 M. . . . .	224,6	11,36	5,92	5,44	10,9	
20 p. 100 C. . . . .	231,6	14,66	10,03	4,63	21,6	
20 p. 100 M. . . . .	219,5	9,72	4,80	4,92	9,7	

J'ai utilisé de mon mieux, les modestes moyens que j'avais à ma disposition pour réunir un certain nombre de beurres purs authentiques, mais il serait du plus haut intérêt de multiplier considérablement les essais.

J'estime toutefois que, si l'on possédait seulement les analyses de 2 ou 3 beurres prélevés en différents points de chaque département, pendant un été et un hiver, on aurait ainsi des documents d'une très grande utilité, qui seraient des plus précieux pour les experts.

### **Différenciation des divers acides benzoïques pharmaceutiques,**

PAR MM. H. CORMIMBEUF ET L. GROSMAN.

Dans le n° 10 des *Annales de chimie analytique*, p. 370, M. le docteur E. L. Belloni, de Milan, nous reproche d'avoir indiqué, pour la différenciation des divers acides benzoïques commerciaux, une méthode connue depuis 1886 et appliquée depuis cette époque dans presque toutes les Pharmacopées. Nous n'avons nullement la prétention de revendiquer la paternité de cette réaction, que nous pouvons qualifier de classique, qui est connue de tous les chimistes et qui consiste à chauffer soit avec un alcali, soit avec un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, etc., une substance organique dans le but de rechercher les composés halogénés que celle-ci peut contenir ; nous avons simplement voulu attirer l'attention des pharmaciens sur les diverses variétés d'acide benzoïque vendues actuellement et indiquer les conditions dans lesquelles on doit se placer et les proportions des substances qu'on doit mettre en œuvre



pour obtenir une réaction caractéristique permettant de différencier nettement ces acides.

Si M. le docteur Belloni veut bien nous le permettre, nous allons indiquer les essais indiqués par quelques Pharmacopées étrangères pour l'analyse de l'acide benzoïque.

1<sup>o</sup> La Pharmacopée germanique IV conseille de chauffer 0gr 30 d'acide benzoïque avec 0gr.50 de carbonate de chaux ;

2<sup>o</sup> La Pharmacopée italienne II dit de chauffer 0gr 20 de l'acide benzoïque à essayer avec 0gr.30 de carbonate de chaux ;

3<sup>o</sup> La Pharmacopée anglaise (1898) recommande de calciner 0gr. 50 d'acide benzoïque avec deux fois son poids de carbonate de chaux.

Ces essais n'ont donc rien de commun avec le nôtre, qui consiste à chauffer un poids dix fois plus considérable d'acide benzoïque avec un poids égal de carbonate de soude.

Il est tout naturel que, vu les perfectionnements de l'industrie actuelle, les essais indiqués par les Pharmacopées citées plus haut ne peuvent avoir aucune valeur, eu égard, d'une part, à la faible quantité de chlore contenu dans les acides benzoïques fabriqués avec le toluol et, d'autre part, à la faible quantité de substances mises en réaction.

D'un autre côté, nous avons constaté que le carbonate de soude doit être préféré au carbonate de chaux, parce qu'il fixe mieux les petites quantités de chlore organique, surtout dans les conditions où nous opérons.

Si M. le docteur Belloni veut bien relire notre note, il verra que nous indiquons, non-seulement la recherche du chlore pour incriminer un acide benzoïque, mais aussi l'odeur dégagée par les deux variétés d'acide, lorsqu'on les traite par une solution aqueuse et chaude de carbonate de soude. L'odeur dégagée par l'un et l'autre de ces acides est tellement différente qu'elle ne peut être confondue par un odorat exercé.

Dans aucune Pharmacopée il n'est parlé de cette dernière propriété, et M. le docteur Belloni voudra bien en convenir avec nous.

Où nous ne sommes pas d'accord avec ce savant professeur, c'est lorsqu'il dit que certains acides provenant de quelques variétés de résines de benjoins donnent une proportion plus forte de chlore que celle donnée par un acide du toluol bien préparé.

A cela nous répondrons que, depuis dix ans environ que nous nous occupons spécialement de cette question d'analyse des acides benzoïques, nous n'avons jamais rencontré un seul acide benzoïque du benjoin donnant une réaction sensible de chlore *organique*.

Tous les échantillons que nous avons eus entre les mains (et ils sont nombreux) ne nous ont donné qu'une réaction pour ainsi dire négative, tandis qu'avec les acides benzoïques synthétiques, même ceux provenant des meilleures fabriques, nous avons toujours constaté la présence de composés chlorés organiques.

La présence du chlore, dans certains acides benzoïques du benjoin, peut s'expliquer aisément ; on retire l'acide des résines de benjoin soit par sublimation, soit par voie humide ; avec ce dernier procédé, comme la précipitation de l'acide se fait par HCl, si l'on n'a pas soin de laver convenablement le produit obtenu, celui-ci peut retenir quelques traces de chlore, mais, dans ce cas, la solution même aqueuse précipite par le nitrate d'argent, car le chlore ne se trouve pas à l'état de composé chloré *organique*, mais bien à l'état d'HCl. C'est peut-être un semblable acide que M. le docteur Belloni aura eu entre les mains.

Dans notre réaction, il est bien entendu qu'en solution *aqueuse*, ni avec l'acide benzoïque du benjoin, ni avec celui du toluol, on ne doit pouvoir déceler le chlore ainsi directement.

Enfin, nous prétendons qu'actuellement, dans le commerce, il n'existe pas d'acide benzoïque synthétique qui ne contienne pas de chlore ; ce problème n'a pas encore été résolu ; il le sera peut-être un jour, mais il restera toujours, comme caractéristique, l'*odeur*, qui contribuera à différencier les deux variétés d'acides, si l'on opère comme nous l'avons indiqué dans notre précédente note.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

---

**Titrage des quinquinas.** — M. FLORENCE (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juillet 1906). — Le procédé que propose M. Florence consiste à prendre 12 gr. de quinquina finement pulvérisé, qu'on introduit dans une fiole avec 120 gr. d'éther à 65° *exempt d'alcool* ; on agite ; on ajoute 10 cc. de solution de soude caustique à 10 p. 100 ; après une heure de contact et agitations répétées, on ajoute 10 cc. d'eau ; on décante l'éther, qu'on agite avec 20 ou 30 cc. d'eau de chaux seconde, afin d'enlever les matières résineuses (cette opération n'est pas nécessaire pour tous les quinquinas) ; on prend 100 gr. de liquide éthéré ou une quantité aliquote représentant le 1/10 de son poids de quinquina ; on ajoute 30 cc. d'eau, et, à l'aide d'une burette graduée, on ajoute une solution d'acide oxalique N/10 dans l'éther pur, jusqu'à ce qu'une goutte ne produise plus de louche dans l'éther (on prépare

cette solution au moment du besoin avec 0gr.63 d'acide oxalique et 100 cc. d'éther à 65°) ; les oxalates d'alcaloïdes sont précipités ; par agitation *vigoureuse*, ils se dissolvent dans l'eau, sauf l'oxalate de quinine ; en multipliant par 0,035 le nombre de cc. de solution d'acide oxalique employés, on a le poids des alcaloïdes totaux contenus dans 10 gr. du quinquina essayé.

Le chiffre de 0,035 ne représente pas la quantité de quinine capable de se combiner avec 1 cc. de solution N/10 d'acide oxalique, mais la dose d'alcaloïdes totaux du quinquina que l'expérience a montré se combiner avec 1 cc. de solution d'acide oxalique N/10. Ce chiffre varie avec chaque variété de quinquina ; il est de 0,0315 pour le Calissaya vrai et de 0,045 pour certains Carthagène.

Pour doser la quinine d'une façon rigoureuse, on traite la poudre de quinquina par la soude à 1/10 dans les proportions ci-dessus indiquées ; on l'introduit ensuite dans un appareil à extraction continue, et l'on pratique l'épuisement avec un mélange de 4 parties d'éther pur avec 1 partie de chloroforme ; on épuise jusqu'à ce que le dissolvant ne précipite plus par l'addition d'une goutte de solution d'acide oxalique dans l'éther ; on défèque à l'eau de chaux à deux ou trois reprises ; on sépare exactement l'eau de chaux à l'aide d'un entonnoir à robinet, et on l'agite avec de l'éther à 65°, afin de lui enlever les traces d'alcaloïdes dissous ; on réunit les liqueurs éthérées ; on les évapore en totalité dans un verre de Bohême ; on a ainsi les alcaloïdes totaux à l'état de pureté ; on les redissout dans l'éther à 65°, additionné au besoin de 1/5 de chloroforme exempt d'alcool ; on ajoute 30 cc. de solution aqueuse d'oxalate de quinine, et l'on précipite par la solution éthérée N/10 d'acide oxalique ; on décante sur un filtre Schleicher taré l'éther qui surnage ; on laisse l'éther lu filtre s'évaporer pendant un moment, puis on y verse l'eau avec les alcaloïdes ; on lave ceux-ci au compte-gouttes, non au jet brutal d'une pissette, avec une solution aqueuse saturée d'oxalate de quinine, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus, avec l'eau de chaux, qu'un trouble faible de même intensité que celui donné par la solution d'oxalate de quinine ; le lavage terminé, on laisse égoutter ; on comprime doucement le filtre et son contenu dans des doubles de papier à filtrer, et on le pèse ; on dessèche enfin à l'étuve à 100°, et l'on pèse à nouveau.

Du poids trouvé, on retranche d'abord, pour chaque gramme de différence entre les deux pesées (humide et sèche), 0,00069, qui représente la solubilité de l'oxalate de quinine dans 1 cc. d'eau, puis la tare du filtre, et l'on a l'oxalate de quinine ; on n'a plus qu'à le calculer en sulfate de quinine.

On peut ensuite obtenir, comme contrôle, le poids des alcaloïdes autres que la quinine en précipitant par la soude les eaux-mères et les eaux de lavage, dont on prend, d'abord, exactement

le volume, et en les épuisant par agitation avec l'éther ; celui-ci laisse, par évaporation, les alcaloïdes, qu'on dessèche à 100° et qu'on pèse. Il faut diminuer le chiffre trouvé du poids de la quinine qu'on y a ajoutée par les eaux de lavage saturées d'oxalate de quinine ; on retranche donc, pour chaque cc. de ces eaux de lavage, 0,0006, qui représente la quantité de quinine correspondant à 0,00069 d'oxalate de quinine.

**Essai des houblons.** — M. G. COEZ (*Bulletin de la Soc. chim. du Nord de la France*, 1906, p. 152). — L'auteur a cherché un procédé permettant d'apprécier la valeur commerciale des houblons.

En soumettant divers échantillons à des traitements successifs par des dissolvants variés, il a obtenu les résultats suivants : 10 gr. de houblon pulvérisé, épuisés dans un appareil Soxhlet par la benzine cristallisable pendant 1/2 heure, donnent un poids d'extractif dissous variant de 12,85 à 19,05 p. 100.

Cet extrait est très amer, de couleur jaune-brun pour les houblons soufrés et franchement verte pour les houblons naturels.

L'auteur a constaté que ce sont les houblons les meilleurs qui donnent le plus d'extrait benzénique. Il a analysé dix huit échantillons de houblon d'origine très différente ; le classement qu'il en a fait d'après la richesse en extrait correspondait au classement par qualité effectué par les spécialistes.

La teneur en extractif soluble dans la benzine peut donc, d'après l'auteur, donner un renseignement intéressant sur la qualité d'un houblon.

Voici les teneurs en extrait dans la benzine obtenus :

Nature du houblon	Soluble dans la benzine
Yakimas Californie 1904 . . . . .	19,05 p. 100
Wurtemberg 1904 (très belle qualité). . . . .	18,20 »
Orégon's Californie 1904. . . . .	17,90 »
Choice Worcesters 1904 . . . . .	17,10 »
Wurtemberg 1903 (belle qualité) . . . . .	17,00 »
Choice Sussex Luxford 1904. . . . .	16,00 »
Bourgogne 1904 (très belle qualité) . . . . .	15,55 »
Wolnzach 1904 . . . . .	15,00 »
Alsace 1904 . . . . .	14,85 »
Choice Worcesters Rimmel . . . . .	14,80 »
Wurtemberg 1904 (moins beau que le précédent). . . . .	14,65 »
Choice Kentswood 1904 . . . . .	14,60 »
Sussex Corke 1904 . . . . .	14,60 »
Poperingue extra 1904 . . . . .	14,40 »
Kents Swift 1904 . . . . .	14,25 »
Bourgogne 1904 (très mauvaise qualité) . . . . .	13,55 »

Replant 1904 . . . . .	13,50	»
Boeschèpe 1904 . . . . .	12,90	»
Busigny 1904 . . . . .	12,85	»

Lorsqu'on traite par l'éther le houblon préalablement épuisé par la benzine, la liqueur étherée ne laisse, après évaporation, que 0,16 à 0,30 p. 100 d'extrait. Si l'on épuise par l'alcool le résidu du traitement par l'éther, il se dissout de 8 à 11,50 p. 100 de substances dont la couleur est foncée, la saveur âcre et astringente. Enfin, le résidu de l'épuisement par l'alcool, traité par l'eau, abandonne à ce dernier dissolvant de 8,10 à 9,25 p. 100 de substance.

L'auteur a dosé, par la méthode de Löwenthal, le tannin dans les divers houblons ci-dessus mentionnés. Il en a trouvé de 3,40 à 4,80 p. 100, et ce dosage ne lui a pas paru susceptible de donner des indications suffisantes pour permettre d'évaluer la qualité des houblons.

En résumé, l'auteur préconise, pour l'essai des houblons, le dosage de l'extrait obtenu par épuisement à l'aide de la benzine.

---

## REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

---

**Séparation de l'antimoine et de l'étain.** — M. A. CZERWEK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1906, p. 305).— On traite 0gr.5 d'alliage d'étain et d'antimoine par une solution contenant 15 cc. d' $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D = 1,42$ ), 15 cc. d'eau et 6 gr. d'acide tartrique; on chauffe; on laisse refroidir à la température ordinaire; la dissolution est complète au bout de 2 à 3 heures; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute 5 à 6 gouttes (suivant la richesse en étain) d'acide phosphorique à 45 p. 100 ( $D = 1,3$ ). (Un grand excès d'acide phosphorique n'est pas nuisible, mais il faut l'éviter, car il rend difficile le lavage du précipité d'antimoine). Après l'addition d'acide phosphorique, on dilue à 300 cc. environ avec de l'eau bouillante, et on laisse déposer le précipité pendant 1/4 d'heure environ; on filtre; on lave le précipité avec une solution chaude de nitrate d'ammoniaque; après avoir bien lavé le précipité, on met l'entonnoir sur un autre bécber; on perce le filtre et l'on reçoit le précipité dans le bécber; ce qui reste sur le filtre est dissous par une solution chaude de sulfhydrate d'ammoniaque; on chauffe ensuite légèrement pour dissoudre tout le précipité dans le sulfure; la solution obtenue est diluée, et l'on précipite l'étain en ajoutant  $\text{SO}^2\text{H}^2$ ; on laisse pendant quelque temps au bain-marie, pour que le précipité se dépose; on filtre et on lave avec la solution de nitrate d'ammoniaque; on dessè-

che le précipité; on le sépare du filtre; on l'incinère et on l'oxyde avec  $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $D=1,42$ ); on évapore au bain-marie, puis on calcine, et l'on pèse  $\text{SnO}^2$ .

Le premier filtratum obtenu, après la séparation de l'étain à l'état de phosphate, est neutralisé par l'ammoniaque; on ajoute une quantité suffisante de sulfhydrate d'ammoniaque; on chauffe et l'on acidule avec l'acide acétique; le précipité obtenu est abandonné au bain-marie, puis on filtre chaud.

Le dosage de l'antimoine se fait à l'état de tétraoxyde. Le précipité de sulfure est traité de la même façon que celui d'étain, et l'on oxyde par  $\text{AzO}^3\text{H}$  fumant; on obtient du tétraoxyde, qui doit avoir une couleur jaune.

Pour que le dosage de ces deux métaux soit exact, il faut que la solution soit exempte de chlorures; s'il en existait, il faudrait chasser le chlore par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ou  $\text{PO}^4\text{H}^3$ . L. G.

**Dosage volumétrique de la quinine par le sulfocyanure d'ammonium.** — M. P. W. ROBERTSON (*The Analyst*, 1905, p. 22). — Le sulfocyanure d'ammonium, en présence des sels de zinc, de mercure et de quelques autres métaux, donne un précipité avec un grand nombre d'alcaloïdes, principalement la quinine et les autres alcaloïdes du quinquina. Les sels de zinc sont ceux qui réussissent le mieux. Le précipité qui se forme est un sulfocyanure double de zinc et d'alcaloïde. Une partie de quinine, dissoute dans 50.000 parties d'eau, donne un trouble très net avec le sulfocyanure d'ammonium en présence du sulfate de zinc; si l'on opère avec une solution titrée de sulfocyanure, on dose, après la précipitation de l'alcaloïde, la quantité de sulfocyanure non combiné. On a ainsi un procédé permettant de doser volumétriquement la quinine dans les préparations pharmaceutiques ou dans les écorces de quinquina.

**Réaction de la résorcine.** — M. A. CARROBBIO (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1906, p. 365). — La solution obtenue en ajoutant à du chlorure de zinc de l'ammoniaque, en quantité suffisante pour obtenir un liquide limpide, est un excellent réactif de la résorcine.

Sur 1 cc. de réactif contenu dans un tube à essai, on verse avec précaution 1 à 2 cc. de la solution éthérée dans laquelle on cherche la résorcine; à la zone de contact, on voit se former un anneau jaune, passant rapidement au vert bleuâtre et au bleu d'azur intense.

En ajoutant peu à peu  $\text{HCl}$  en solution alcoolique et en agitant légèrement, la solution éthérée devient rouge, et le réactif devient bleu d'azur.

Cette réaction permet de retrouver 0,01 pour 1.000 de résorcine. A. D.

## BIBLIOGRAPHIE

**Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires.** par le D<sup>r</sup> J. LEWKOWITSCH, traduit de la 3<sup>e</sup> édition anglaise, par E. BONToux. *Tome I.* 4 vol. 564 pages. (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49 quai des Grands-Augustins, Paris, VI<sup>e</sup>). Prix : 20 francs. — M. Lewkowitsch et ses travaux sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de présenter cet ouvrage. que trois éditions anglaises et une allemande ont rendu également notoire.

Devant l'accueil fait à l'étranger et en France à ces quatre éditions successives, M. Bontoux a pensé qu'un certain intérêt s'attacherait à une traduction française, en facilitant l'accès d'un ouvrage dont la littérature scientifique de notre pays n'offre pas d'équivalent.

L'auteur, en approuvant ce projet, a tenu à revoir lui-même entièrement l'original, afin de le mettre au courant des derniers travaux scientifiques et techniques relatifs aux corps gras.

Le traducteur, tout en suivant fidèlement l'original, d'accord avec l'auteur, a incorporé dans l'ouvrage des descriptions de méthodes et d'appareils plus spécialement en usage dans les laboratoires et les établissements industriels de France.

Le second volume, consacré aux monographies et à la technologie des corps gras, bénéficiera des mêmes améliorations ; outre la matière des derniers documents scientifiques, techniques et statistiques qui n'avaient pu figurer dans les dernières éditions (anglaise et allemande), on y trouvera décrits les procédés et le matériel particulier au diverses industries françaises des corps gras.

Les chimistes analystes et les industriels qui se serviront de ce livre s'éviteront la recherche des documents épars dans les publications spéciales et la perte de temps qui en résulte.

---

## NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

**Décret et arrêté concernant l'analyse des produits cupriques anticryptogamiques et le prélèvement des échantillons de ces produits.** — 4<sup>o</sup> DÉCRET. — Le Président de la République française,

Sur le rapport du ministre de l'agriculture,

Vu la loi du 4 août 1903, réglementant le commerce des produits cupriques anticryptogamiques ;

Vu l'article 2 de ladite loi, ainsi conçu :

« Un règlement d'administration publique déterminera les procédés analytiques à suivre pour la détermination du cuivre pur dans les produits anticryptogamiques cupriques » ;

Vu l'avis émis par la Commission technique permanente instituée au ministère de l'agriculture par décret du 15 décembre 1905 ;

Le conseil d'État entendu,

Décète :

Art. 1<sup>er</sup>. — Lorsqu'il y a lieu de procéder à l'analyse de produits cupriques anticryptogamiques, par application de la loi du 4 août 1903, il est prélevé, pour chaque opération, un échantillon de 250 grammes.

Art. 2. — Le dosage du cuivre pur contenu dans ces produits s'effectue d'après les méthodes suivantes :

### I. *Sulfate de cuivre commercial.*

Electrolyse d'échantillons dissous dans l'eau distillée, faite en employant des électrodes en platine.

### II. *Verdet ou acétate de cuivre.*

Electrolyse de la quantité de sulfate de cuivre correspondant à 1 gramme de sel, obtenue en traitant une dissolution de ce sel par l'acide sulfurique et en évaporant jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide sulfurique.

### III. *Bouillies cupriques gélatineuses, mélassées, au savon, à l'alun ou au sulfate d'alumine.*

Electrolyse faite après calcination ayant pour objet de détruire les matières organiques et suivie du traitement par l'acide sulfurique.

Si la bouillie renferme beaucoup d'alumine, on précipite le cuivre sous forme de sulfure, qu'on transforme ensuite en sulfate pour procéder à l'électrolyse.

### IV. *Autres produits cupriques.*

Electrolyse de la solution obtenue en traitant l'échantillon par l'acide azotique dilué.

Si la liqueur contient du chlore, on l'élimine d'abord en chauffant la matière avec un léger excès d'acide sulfurique.

Si le produit est très impur, on sépare d'abord le cuivre de la solution à l'état de sulfure, qu'on redissout dans l'acide nitrique bouillant.

Art. 3. — Des arrêtés ministériels détermineront le détail des opérations à exécuter dans chaque cas.

Art. 4. — Le ministre de l'agriculture est chargé de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* et inséré au *Bulletin des lois*.

Fait à Rambouillet, le 9 octobre 1906.

A. FALLIÈRES.

Par le Président de la République :

*Le ministre de l'agriculture,*

RUAU.

---

2<sup>o</sup> **Arrêté.** — Le ministre de l'agriculture,

Vu la loi du 4 août 1903, réglementant le commerce des produits cupriques anticryptogamiques ;

Vu le décret en date du 9 octobre 1906, portant règlement d'administration publique pour l'application de ladite loi et notamment l'article 3 ainsi conçu :

« Des arrêtés ministériels détermineront le détail des opérations à effectuer dans chaque cas » ;

Vu l'avis émis par la Commission technique permanente instituée au ministère de l'agriculture par décret du 15 décembre 1905 ;

Sur la proposition du directeur de l'agriculture,

Arrête :

Art. 1<sup>er</sup>. — En vue d'assurer l'analyse des produits cupriques anticryptogamiques, il est prélevé, pour chaque opération, un échantillon



de 250 grammes. Ces échantillons sont enfermés dans des sacs en papier s'ils sont à l'état solide, dans des bocaux s'ils sont à l'état pâteux ou liquide.

Le dosage du cuivre pur contenu dans ces produits doit être effectué d'après les méthodes suivantes :

### I. *Sulfate de cuivre commercial.*

On pulvérise le sel de manière à en constituer un échantillon homogène ; on en pèse 10 grammes, qu'on fait dissoudre dans 200 centimètres cubes d'eau distillée, et l'on introduit 20 centimètres cubes de la solution, correspondant à 1 gramme de matière, dans une capsule de platine avec environ 80 centimètres cubes d'eau et 2 grammes d'acide sulfurique ou azotique. On fait communiquer la capsule avec le pôle positif d'une pile ou d'un accumulateur, et l'on plonge dans le liquide un creuset ou une spirale de platine, exactement pesés à l'avance et reliés au pôle négatif. Avec un courant de 0 2 ampère environ, surtout si l'on chauffe légèrement, l'électrolyse est terminée après huit ou dix heures.

On enlève alors rapidement l'électrode négative, sans interrompre le courant ; on l'agite vivement dans un bain d'eau distillée ; on la lave à l'alcool ; on la sèche à l'étuve ou, plus simplement, on enflamme l'alcool qui mouille sa surface, en évitant toute surchauffe locale qui pourrait déterminer une oxydation partielle du cuivre, et enfin l'on pèse.

On peut aussi employer, comme appareil d'électrolyse, un creuset de platine relié au pôle négatif de la pile, dans l'axe duquel on place un gros fil de même métal, formant électrode positive. Il faut alors employer un courant un peu plus fort, voisin de 1 ampère, et recouvrir le creuset d'un petit entonnoir renversé pour faire retomber dans le liquide les gouttelettes projetées par le dégagement gazeux.

Le poids du cuivre trouvé, multiplié par le coefficient 3.938, donne la quantité correspondante de sulfate pur et cristallisé ( $\text{SO}_4 \cdot \text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$ ) ; il peut arriver, si le sel est effleuré, qu'on trouve une richesse supérieure à 100 p. 100 : dans les produits commerciaux ordinaires, elle est généralement de 98 à 99 p. 100.

Pour rechercher le fer, il suffit d'ajouter à la solution du sel un excès d'ammoniaque et d'y faire passer un courant d'air pendant quelques heures ; il se précipite du peroxyde de fer, qu'on peut recueillir sur un filtre, laver, calciner et peser.

### II. *Verdet ou acétate de cuivre.*

On prend 25 grammes du sel, qu'on dissout dans l'eau ; on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique ; on ramène le volume à 500 centimètres cubes et l'on filtre.

20 centimètres cubes de cette solution, correspondant à 1 gramme de sel, sont mis dans une capsule avec 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré ; on évapore jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide sulfurique. L'acide acétique est alors chassé, et l'acétate est transformé en sulfate de cuivre.

On redissout dans l'eau, on introduit la solution dans le creuset, et l'on opère comme pour le sulfate de cuivre commercial.

### III. Bouillies cupriques, gélatineuses, mélassées, à l'alun, au savon ou au sulfate d'alumine.

On calcine pour détruire les matières organiques, et l'on traite par l'acide sulfurique.

Si la bouillie renferme peu d'alumine, l'électrolyse de la liqueur peut se faire directement. Si, au contraire, on se trouve en présence d'une quantité très abondante d'allumine, on précipite le cuivre sous forme de sulfure; on transforme en sulfate, et finalement on électrolyse.

### IV. Autres produits cupriques.

On y dose le cuivre soluble, et, s'il y a lieu, le cuivre total soluble dans l'acide azotique dilué. On opère comme pour le sulfate de cuivre, avec une quantité de matière correspondant environ à 4 gramme de sulfate de cuivre cristallisé, ce à quoi il est facile d'arriver par un essai colorimétrique approximatif de la solution.

Si la liqueur renferme du chlore, auquel cas il pourrait y avoir transport de platine par le courant, il faut d'abord s'en débarrasser en chauffant la matière avec un petit excès d'acide sulfurique, jusqu'à dégagement d'épaisses vapeurs blanches; on reprend ensuite par l'eau acidulée si c'est nécessaire, et l'on électrolyse comme précédemment.

Dans le cas où le produit est très impur, il est utile de séparer d'abord le cuivre de sa solution à l'état de sulfure; on recueille alors celui-ci; on le redissout dans l'acide nitrique bouillant, et l'on électrolyse.

Art. 2. — Le directeur de l'agriculture est chargé de l'exécution du présent arrêté.

Fait à Paris, le 19 octobre 1906.

RUAU.

### Cours du Conservatoire des arts et métiers. —

Nous publions ci-dessous la liste des différents cours publics et gratuits du Conservatoire des arts et métiers pour l'année 1906-1907, ainsi que les jours et heures de ces divers cours, avec l'indication de l'amphithéâtre dans lequel ils ont lieu.

*Géométrie appliquée aux arts.* — M. Laussedat, professeur; M. Haag, remplaçant. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

*Géométrie descriptive.* — M. Carlo Bourlet, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

*Mécanique appliquée aux arts.* — M. Sauvage, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

*Physique appliquée aux arts.* — M. Violle, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

*Electricité industrielle.* — M. Marcel Desprez, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

*Métallurgie et travail des métaux.* — M. Le Verrier, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

*Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie.* — M. Jungfleisch, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

*Chimie agricole et analyse chimique.* — M. Schloesing père, professeur; M. Schloesing fils, remplaçant. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

*Chimie industrielle.* — M. Fleurent, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

*Chimie appliquée aux industries des matières colorantes, blanchiment, teinture, impressions et apprêts* (Chaire fondée par la ville de Paris. — M. Rosenstiehl, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

*Chimie appliquée aux industries des chaux et ciments, céramique et verrerie.* — M. Verneuil, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

*Filature et tissage.* — M. Imbs, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

*Constructions civiles.* — M. Pillet, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

*Art appliqué aux métiers.* — M. Magne, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

*Agriculture.* — M. Grandeau, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Salle D.

*Economie politique et législation industrielle.* — M. Lévassé, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

*Economie industrielle et statistique.* — M. André Liesse, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

*Assurance et prévoyance sociales.* — M. Mahilleau, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Salle D.

*Histoire du travail.* (Chaire fondée par la ville de Paris). — M. Renard, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Salle D.

*Economie sociale.* — M. Beauregard, chargé de cours. — Les samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

*Droit commercial.* — M. Algave, chargé de cours. — Les mercredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

*Hygiène industrielle.* — M. Heim. — Les mercredis, à 8 h. du soir. Amphithéâtre A.

---

## 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, 45, rue Turenne, Paris 3<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 Michet, 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>.

---

Le Gérant : C. CRINON.

---

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

# TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1906.

Pages	Pages		
<b>Abrastol</b> ; sa recherche dans les aliments, par M. Leffmann. . . . .	237	solubles dans le citrate, par M. Otto-Seib . . . . .	270
<b>Acétanilide</b> ; son dosage, par M. Puckner. . . . .	72	— ; causes d'erreur dans son dosage au moyen de la méthode citro-mécanique, par M. Pellet . . . . .	331
— ; sa séparation de la caféine, par M. Puchner . . . . .	236	— ; réactions comparées des trois acides phosphoriques, par MM. Arnold et Werner. . . . .	378
<b>Acétone</b> : sa recherche dans l'urine, par M. Frommer . . . . .	154	<b>Acide pyroligneux</b> ; sa recherche dans les vinaigres, par M. Mastbaum . . . . .	32
<b>Acide arsénieux</b> ; son dosage rapide, par MM. Caspari et Suppan . . . . .	413	<b>Acide salicylique</b> ; sa recherche dans les aliments, par MM. Harry et Munnery . . . . .	36
<b>Acide azoteux</b> ; son dosage en présence de l'acide azotique, par MM. Meisenheim et Heim . . . . .	310	— ; sa présence et sa recherche dans les vins. . . . .	277
<b>Acide azotique</b> ; sa densité, par MM. Veley et Manley . . . . .	446	<b>Acide sulfureux</b> ; son oxydation par l'iode en liqueur alcaline, par M. Ashley . . . . .	186
— ; même sujet, par M. Putzer. . . . .	446	<b>Acide sulfurique</b> ; son dosage volumétrique au moyen de la benzidine, par M. Lemaire. . . . .	333
— ; son dosage en présence de l'acide azoteux, par MM. Meisenheim et Heim . . . . .	340	— ; son dosage volumétrique, par M. Telle . . . . .	335
<b>Acide benzoïque</b> ; différenciation des divers acides benzoïques pharmaceutiques, par MM. Cornimbœuf et Grosman . . . . .	243 et 370	— ; son dosage iodométrique, par M. Schlotz . . . . .	338
— ; même sujet, par M. Belloni. . . . .	370	<b>Acide tartrique</b> ; son dosage industriel, par M. Carles . . . . .	58
<b>Acide boïque</b> ; son dosage dans les aliments, par M. Windisch . . . . .	31	<b>Acides tellur-ux et tellurique</b> ; leur dosage, par M. Berg . . . . .	63
— ; son dosage, par MM. Cribb et Arnaud . . . . .	267	<b>Acide titanique</b> ; dosage du zircon en sa présence, par MM. Dittlich et Pohl . . . . .	339
<b>Acide carbonique</b> ; appareil pour son dosage automatique dans les gaz des foyers, par M. Karl Jung . . . . .	49	<b>Acide tungstique</b> ; sa séparation d'avec l'acide niobique, par M. Bedford . . . . .	150
<b>Acide chlorhydrique</b> : dosage volumétrique de l'acide sulfurique qu'il renferme, par M. Lemaire . . . . .	333	<b>Acide urique</b> ; son dosage volumétrique, par M. Ronchèse . . . . .	264
<b>Acide chlorique</b> ; sa préparation et son emploi en analyse, par M. Bernard . . . . .	81	— ; son dosage, par M. Guérin. . . . .	377
<b>Acide cyanhydrique</b> ; son dosage volumétrique, par M. Guérin . . . . .	99	— ; son dosage rapide, par M. Saint Laurents . . . . .	433
— ; sa présence dans certains haricots, par M. Guignard . . . . .	226	<b>Aciers</b> ; dosage du manganèse, par M. Brichant . . . . .	424
— ; même sujet . . . . .	443	— ; dosage du chrome, par M. Walters . . . . .	447
<b>Acide formique</b> ; son dosage volumétrique, par M. Rupp. . . . .	438	— ; dosage du molybdène, par M. Auchy . . . . .	190
<b>Acide iodhydrique</b> ; préparation rapide de ses solutions, par M. Bodroux . . . . .	181	<b>Air</b> ; recherche de petites quantités de chloroforme, par M. Nicloux . . . . .	144
<b>Acide niobique</b> ; sa séparation d'avec l'acide tungstique, par M. Bedford . . . . .	150	<b>Albuminoïdes</b> (matières) ; réaction très sensible, par M. Voisenet . . . . .	43
<b>Acide phosphorique</b> ; son dosage volumétrique, par MM. Hirt et Steel . . . . .	233	— ; leur dosage au moyen de l'acétone, par MM. Bordas et Touplain . . . . .	365
— ; dosage de l'acide phosphorique des superphosphates		— ; albumine acéto-soluble d'un liquide d'ascite, par M. Bretet . . . . .	368

	Pages		Pages
<b>Alcool</b> ; dosage de l'alcool éthylique dans l'huile de fusel, par M. Ball. . . . .	157	comprenant tous les éléments métalliques, par M. Noyes, . . . . .	302 et 380
— ; prix proposés pour sa dénaturation. . . . .	159	— ; emploi de l'hydrosulfite sodico-zincique en analyse, par M. Labat. . . . .	373
— ; préparation de l'alcool pur, par M. Winkler. . . . .	315	<b>Antimoine</b> ; sa séparation de l'étain, par M. Czerwek . . . . .	467
— ; son dosage cryoscopique, par M. Gaurt. . . . .	346	<b>Anticryptogamiques (produits)</b> ; décret et arrêté concernant leur analyse et leur prélèvement . . . . .	469
— ; dosage des alcools supérieurs dans les liqueurs alcooliques, par M. Beckmann . . . . .	390	<b>Appareils</b> ; nouvelle trompe à vide, par M. Villiers. . . . .	9
<b>Alcool méthylique</b> ; réaction caractéristique, par M. Kahn. . . . .	27	— ; appareil pour le dosage automatique de l'acide carbonique dans le gaz des foyers, par M. Karl Jung . . . . .	19
— ; sa recherche, par M. Heyward Scudder. . . . .	74	— ; appareil à niveau constant, par M. Villiers. . . . .	54
— ; son dosage dans l'aldéhyde formique, par MM. Gnehm et Kauffer. . . . .	388	— ; flacons laveurs, par M. Villiers . . . . .	56
<b>Aldéhyde benzoïque</b> ; son dosage, par M. Hérissey. . . . .	228	— ; appareil perforateur pour l'extraction de la saccharine des liquides, par M. Duyk. . . . .	82
<b>Aldéhyde éthylique</b> ; sa différenciation d'avec l'aldéhyde formique, par M. Leys. . . . .	84	— ; régulateur de pression, par M. Villiers . . . . .	88
<b>Aldéhyde formique</b> ; réaction très sensible, par M. Voisenet . . . . .	13	— ; régulateur de température, par M. Villiers. . . . .	90
— ; son dosage, par MM. Frankforter et West. . . . .	29	— ; modification de l'appareil d'Orsat, par M. de Saint-Martin. . . . .	96
— ; sa recherche en présence de la vanilline, par M. Lawatl. . . . .	30	— ; régulateur à échauffements et refroidissements alternatifs, par M. Villiers. . . . .	177
— ; sa différenciation d'avec l'aldéhyde éthylique, par M. Leys . . . . .	84	— ; interrupteur alternatif, par M. Villiers. . . . .	180
— ; son dosage dans les pastilles de trioxyméthylène, par M. Rüst . . . . .	116	— ; modification du laveur de Maquenne, par M. Villiers . . . . .	214
— ; dosage de l'alcool méthylique dans le formol, par MM. Gnehm et Kauffer . . . . .	388	— ; nouveau rhéostat pour analyses électrolytiques, par M. Pascalis. . . . .	216
— ; sa recherche dans le lait, par M. Alcock. . . . .	395	— ; appareil pour le dosage de l'acidité volatile des vins, par M. Hubert. . . . .	245
<b>Aldéhydes</b> ; leur action sur l'oxyde mercurique en milieu alcalin; différenciation du formol et de l'éthanal, par M. Leys . . . . .	84	— ; même sujet, par M. Sautier . . . . .	265
— ; réactions colorées, par M. Lyons . . . . .	441	— ; modification du tube de Liebig, par M. Villiers. . . . .	250
<b>Alliages d'imprimerie</b> ; leur analyse, par M. Yockey . . . . .	434	— ; appareil pour déterminer l'absorption de l'ammoniaque par la terre, par MM. Wohlmann et Schneider. . . . .	270
<b>Aloés</b> ; leur essai, par M. Van Italic . . . . .	392	— ; appareil pour doser le beurre dans le lait, par M. Lohnstein . . . . .	394
<b>Alumine</b> ; son dosage en présence du fer dans un produit calciné, par M. Deussen . . . . .	439	<b>Arachidine</b> , nouvel alcaloïde contenu dans les tourteaux d'arachides, par M. Moser . . . . .	33
<b>Amidon</b> ; dosage de l'amylodextrine dans l'amidon, par M. Wolff . . . . .	166	<b>Argent</b> ; son dosage dans les mattes et cuivres industriels, par M. Atkins. . . . .	22
— ; son dosage dans le chocolat, par M. Robin . . . . .	171	— ; pertes à la coupellation, par M. Kirko Rose . . . . .	25
— ; même sujet, par M. Pellet. . . . .	207	— ; sa séparation d'avec le bismuth, par MM. Stachler et Scharfenberg . . . . .	151
<b>Amylocellulose</b> ; son dosage dans l'amidon, par M. Wolff . . . . .	166		
<b>Analyse qualitative</b> ; nouvelle méthode systématique			

Pages	Pages		
<b>Arséniate de soude</b> ; empoisonnements causés par son emploi en charcuterie au lieu du salpêtre. . . . .	145	merciaux, par Halphen et Arnould. . . . .	37
— ; sa teneur en eau de cristallisation et sa solubilité, par M. Wulff. . . . .	310	— ; Guide pratique de l'expert chimiste en denrées alimentaires, par Pellerin . . . . .	37
<b>Arsenic</b> ; sa recherche dans la glycérine, par M. Galimard. . . . .	145	— ; Guide pratique de chimie, par Boucherie et Coudray . . . . .	38
— ; son dosage et sa séparation du vanadium et du molybdène, par MM. Friedheim, Decker et Diem . . . . .	149	— ; La législation des accidents du travail, par Grillet. . . . .	38
— ; sensibilité du réactif de Bettendorf pour sa recherche, par M. Lobello . . . . .	230	— ; Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie, par Dujardin . . . . .	39
<b>Ascite</b> ; albumine acéto-soluble d'un liquide d'ascite, par M. Bretet . . . . .	368	— ; Annuaire du bureau des longitudes pour 1906 . . . . .	39
<b>Aurifère</b> (minéral) ; essais sur son traitement, par M. Easton . . . . .	488	— ; Etude générale des sels, par Ditte . . . . .	78
<b>Azotates</b> ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez . . . . .	72	— ; Formulaire des réactions et des réactifs, par Roche . . . . .	78
<b>Azote</b> ; son dosage dans les matières organiques, par M. Von Konek . . . . .	412	— ; Etude comparative des méthodes d'analyse des engrais dans les divers pays, par Siccard . . . . .	79
<b>Azotites</b> ; réaction colorée, par M. Pinerua Alvarez . . . . .	72	— ; Législation nouvelle sur les fraudes et falsifications, par de Borssat. . . . .	80
<b>Bacille de Koch</b> ; sa recherche dans les matières fécales, par M. de Nabias. . . . .	15	— ; Recherches sur les huiles minérales, les graisses et les huiles de graissage, par le Dr Holde . . . . .	118
<b>Bacille typhique</b> ; sa recherche dans le sang, par M. Conrad . . . . .	238	— ; Travaux du laboratoire de l'Université de Genève, par Dulac. . . . .	119
<b>Bauxites</b> ; leur analyse, par M. Hermann . . . . .	435	— ; Le phosphate de chaux et son exploitation aux Etats-Unis, par Jumeau . . . . .	158
<b>Benzidine</b> ; son dosage volumétrique, par MM. Roesler et Glasmann . . . . .	389	— ; Les inventions industrielles à réaliser pour répondre aux besoins actuels de l'industrie, par Duvinaige et Michel . . . . .	158
<b>Beurre</b> ; recherche du beurre de coco, par M. Wauters. . . . .	32	— ; Agenda Dunod pour 1906. . . . .	159
— ; même sujet, par M. Robin . . . . . 62 et	454	— ; Le titane, par Pellet et Fribourg . . . . .	159
— ; même sujet, par M. F. Jean . . . . .	121	— ; L'eau dans l'alimentation, par Lhuillier . . . . .	159
— ; recherche du beurre de Karité, par M. F. Jean . . . . .	201	— ; Analyse des métaux par électrolyse, par Hollard et Bertiaux. . . . .	194
— ; méthodes pour leur analyse, par M. Bellier. . . . .	412	— ; Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et les chlorures décolorants, par Pécheux. . . . .	195
<b>Beurre de coco</b> ; sa recherche dans le beurre, par M. Wauters. . . . .	32	— ; Les industries de la conservation des aliments, par Rocques . . . . .	196
— ; même sujet, par M. Robin . . . . . 62 et	454	— ; Manuel de céramique industrielle, par Arnaud et Franche. . . . .	197
— ; même sujet, par M. F. Jean . . . . .	121	— ; L'appareillage mécanique des industries chimiques, par Parnicke et Campagne. . . . .	198
— ; même sujet, par M. Bellier . . . . .	412	— ; La distillation des résines, par Schweizer et Muraour . . . . .	198
<b>Beurre de Dika</b> ; ses caractères, par M. Lewkowitsch. . . . .	237	— ; L'eau, étude microbiologique et chimique, par Ogier et Bonjean . . . . .	239
<b>Beurre de Karité</b> ; ses caractères, par M. F. Jean. 201 et	332		
<b>Bibliographie</b> ; L'art de l'essayeur, par Riche et Forest. . . . .	36		
— ; La pratique des essais com-			

Pages		Pages
<ul style="list-style-type: none"> <li>— ; Du compte-goutte normal, par Yvon . . . . . 240</li> <li>— ; Méthodes officielles d'analyse des engrais en Italie, par Sicard . . . . . 240</li> <li>— ; L'arsenic normal dans l'organisme, par G. Schaefer . . . . . 240</li> <li>— ; Les nouveautés chimiques pour 1906, par Poulenc . . . . . 274</li> <li>— ; Précis de chimie physique, par Pozzi-Escot . . . . . 275</li> <li>— ; Les couleurs, les matières colorantes, les mordants en teinture, par Pécheux . . . . . 275</li> <li>— ; L'oxygène et l'ozone, par Pécheux . . . . . 276</li> <li>— ; Les matières premières usuelles d'origine végétale, par Perrot et Frouin . . . . . 276</li> <li>— ; Bulletin scientifique et industriel Roure-Bertrand . . . . . 277</li> <li>— ; Dosage des matières organiques par le permanganate, par Garcia . . . . . 277</li> <li>— ; Notions fondamentales de chimie organique, par Moureu . . . . . 318</li> <li>— ; Analyse chimique industrielle, par Lunge et Campaigne . . . . . 319</li> <li>— ; Le chimiste Dizé, par Pillas et Balland . . . . . 319</li> <li>— ; Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen . . . . . 319</li> <li>— ; Rapport sur les travaux du Laboratoire municipal de Toulon, par Coreil . . . . . 320</li> <li>— ; Dosage de l'acide phosphorique, par Guerry et Tousseint . . . . . 320</li> <li>— ; Analyse de produits crétois, par Vamvakas . . . . . 320</li> <li>— ; Le salpêtre et les azotates, par Pécheux . . . . . 347</li> <li>— ; L'alcool dénaturé, par Varenne . . . . . 347</li> <li>— ; La réglementation du travail dans l'industrie, par Grillet . . . . . 348</li> <li>— ; Principes théoriques d'analyse minérale, par Chesneau . . . . . 395</li> <li>— ; Les argiles réfractaires, par Bischof et Chemin . . . . . 396</li> <li>— ; Manuel de fabrication des eaux gazeuses, vins mousseux, etc., par Fritsch . . . . . 396</li> <li>— ; L'ozone, par Guarini . . . . . 397</li> <li>— ; Le celluloid, par Boeckmann . . . . . 397</li> <li>— ; Etudes sur les savons, par Merklen . . . . . 441</li> <li>— ; Les applications courantes du microscope, par Peltriset . . . . . 442</li> <li>— ; Précis d'hydrologie, par Fleury . . . . . 442</li> <li>— ; Technologie et analyse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>des huiles, graisses et cires, par Lewkowitsch . . . . . 469</li> <li><b>Bière</b> ; recherche du fluor, par MM. Ville et Derrien . . . . . 224</li> <li><b>Bishop</b> (réaction) ; observations, par M. Marcille . . . . . 51</li> <li>— ; même sujet, par M. Kreis . . . . . 143 et 333</li> <li><b>Bismuth</b> ; son dosage et sa séparation dans le cuivre, le cadmium, le mercure et l'argent, par MM. Stachler et Scharfenberg . . . . . 151</li> <li><b>Bleu de Prusse</b> (falsification du), par M. Guigues . . . . . 336</li> <li><b>Bois</b> (pâte de) ; dosage de la cellulose, par M. Klason . . . . . 192</li> <li><b>Brome</b> ; son dosage et sa séparation d'avec le chlore et l'iode, par M. Wentzki . . . . . 311</li> <li><b>Bromure de potassium</b> ; analyse du bromure de potassium pharmaceutique, par M. Cornimbœuf . . . . . 131</li> <li><b>Bronze</b> ; dosage de l'étain, par M. Bernard . . . . . 81</li> <li><b>Cacao</b> : détermination des matières étrangères, par MM. Bordas et Touplain . . . . . 203</li> <li>— ; les cacaos solubles devant le Conseil d'hygiène de la Seine . . . . . 443</li> <li><b>Cadmium</b> ; son dosage électrolytique, par Mlle Davidson . . . . . 71</li> <li>— ; sa séparation d'avec le bismuth, par MM. Stachler et Scharfenberg . . . . . 151</li> <li>— ; son dosage, par M. Baulbigny . . . . . 225</li> <li><b>Caféine</b> ; son dosage et sa séparation d'avec l'acétanilide, par M. Puchner . . . . . 236</li> <li><b>Cellulose</b> ; son dosage dans la pâte de bois, par M. Klason . . . . . 192</li> <li><b>Cerium</b> ; son dosage et sa séparation d'avec le thorium et l'yttrium, par M. Giles . . . . . 183</li> <li>— ; même sujet, par M. Stillman . . . . . 268</li> <li><b>Charbons</b> ; dosage de l'humidité et des matières volatiles, par MM. Pellet et Arnaud . . . . . 428</li> <li>— ; détermination de leur pouvoir calorifique, par M. Sadtler . . . . . 437</li> <li><b>Chloral</b> ; son titrage, par M. Wallis . . . . . 390</li> <li><b>Chlorates</b> ; réaction colorée ; par M. Pinerua Alvarez . . . . . 72</li> <li><b>Chlore</b> ; son dosage et sa séparation d'avec le brome et l'iode, par M. Wentzki . . . . . 311</li> <li><b>Chloroforme</b> ; sa recherche dans l'air et le sang, par M. Nicloux . . . . . 144</li> <li><b>Chlorure de sodium</b> ; son emploi en solution saturée</li> </ul>	

	Pages		Pages
comme réactif, par M. Trapatani . . . . .	157	— ; son dosage dans les mines et cuivres industriels, par M. Atkins . . . . .	22
<b>Chlorure de zinc</b> ; son analyse . . . . .	152	— ; recherche de très petites quantités de cuivre par voie physiologique, par M. Ewert . . . . .	27
<b>Chocolat</b> ; dosage des sucres et de l'amidon, par M. Robin . . . . .	171	— ; son dosage volumétrique, par MM. Fernekas et Koch . . . . .	401
— ; détermination des matières étrangères, par MM. Bordas et Touplain . . . . .	203	— ; sa séparation d'avec le bismuth, par MM. Stachler et Scharfenberg . . . . .	451
<b>Chrome</b> ; son dosage dans l'acier, par M. Walters . . . . .	147	— ; son dosage électrolytique, par M. Guess . . . . .	491
<b>Cic itiae</b> ; sa différenciation d'avec la nicotine et la sparteïne, par M. Reichard . . . . .	29	— ; son dosage iodométrique, par M. Gerlinger . . . . .	339
— ; réaction colorée, par M. Gabutti . . . . .	394	<b>Cupriques (produits)</b> ; décret et arrêté concernant leur analyse et leur prélèvement . . . . .	469
<b>Ciment</b> ; son analyse, par MM. Newberry, Morade et Mac Ready . . . . .	111	<b>Cyanates</b> ; leur dosage volumétrique, par MM. Cumming et Orme Masson . . . . .	269
<b>Cinabre</b> (falsification du), par M. Guigues . . . . .	336	<b>Désincrustants</b> ; recherche du tabac et du sumac, par M. Chester Ahlum . . . . .	155
<b>Cire</b> ; composition moyenne de la cire d'abeilles, par M. Lidow . . . . .	238	<b>Dionine</b> ; sa différenciation d'avec la codéine, par M. Roldionon . . . . .	236
— ; constantes d'une cire jaune d'Annam . . . . .	356	<b>Eau</b> ; recherche des nitrates, par M. Voisenet . . . . .	13
<b>Citral</b> ; son dosage dans l'essence de citron, par M. Berté . . . . .	72	— ; dosage des matières organiques par le permanganate de potasse, par M. Garcia . . . . .	340
<b>Citrates de fer</b> ; leur teneur en fer, par M. Siboni . . . . .	28	— ; détermination de l'huile dans les eaux de condensation des moteurs . . . . .	440
<b>Cobalt</b> ; emploi du periodate de potassium pour sa recherche, par M. Benedict . . . . .	187	<b>Eaux minérales</b> ; proportionnalité directe entre le point cryoscopique et la composition chimique, par M. Graux . . . . .	100
— ; réaction de ses sels, par M. Pinerua Alvarez . . . . .	445	— ; présence du fluor dans certaines eaux, par M. Busquet . . . . .	314
<b>Codéine</b> ; sa différenciation d'avec la dionine, par M. Roldionon . . . . .	236	— ; cryoscopie des eaux bicarbonatées, par M. Carracido . . . . .	315
<b>Compte goutte</b> ; ses applications en pharmacie, par M. Yvon . . . . .	296	<b>Eau oxygénée</b> ; son acidité, par M. Rumpel . . . . .	233
<b>Congrès international de chimie de Rome</b> . . . . .	119	— ; sa recherche dans le lait, par M. Adam . . . . .	292
— ; compte rendu des travaux de la section V (sucrierie), par M. Pellet . . . 217, 250 et . . . . .	287	<b>Eau de laurier-cerise</b> ; dosage de l'acide cyanhydrique, par M. Guerin . . . . .	99
— ; l'œnologie au Congrès de Rome, par M. Mathieu . . . . .	321	<b>Eaux d'égoût</b> ; leur épuration biologique, par M. Riche . . . . .	16 et 64
<b>Conservatoire des arts et métiers</b> ; décret modifiant la composition de son Comité technique . . . . .	39	<b>Ebullition</b> ; points d'ébullition de diverses substances, par Gibbs . . . . .	28
— ; programme des cours . . . . .	472	<b>Emulsions</b> ; leur analyse, par MM. Kebler et Hoover . . . . .	346
<b>Conserves de légumes</b> ; circulaire du gouvernement allemand les concernant . . . . .	279	<b>Essence de citron</b> ; dosage du citral, par M. Berté . . . . .	72
<b>Crésols</b> ; réactions différentes des phénols et des crésols, par MM. Arnold et Werner . . . . .	391	<b>Essence de térébenthine</b> ; son essai, par M. Cruikshank Smith . . . . .	433
<b>Cuir</b> ; analyse des cuirs hongrois, par F. Jean . . . . .	361	<b>Essences</b> ; leur dosage dans les liqueurs, par M. Bruylants . . . . .	406
— (rempoises poisseuses sur les), par M. F. Jean . . . . .	409		
<b>Cuivre</b> ; son dosage cyanométrique, par M. Denigès . . . . .	40		



	Pages		Pages
<b>Etain</b> ; son dosage dans les bronzes et laitons, par M. Bernard . . . . .	81	<b>Fusel</b> (huile de); dosage de l'alcool éthylique, par M. Ball. . .	157
— ; son dosage volumétrique, par M. Zengelis . . . . .	377	<b>Gélatine</b> ; sa solubilité dans l'alcool, par Heintzelmann . .	34
— ; son dosage et sa séparation d'avec l'antimoine, par M. Czerwek . . . . .	467	<b>Glycérine</b> ; recherche de l'arsenic, par M. Galimard . . . .	145
<b>Euphorbe</b> ; réaction d'identité de sa résine . . . . .	34	<b>Glycogène</b> ; son dosage, par M. Pilüger . . . . .	346
<b>Experts</b> ; création d'un diplôme de chimiste-expert . . . .	199	<b>Graisses</b> ; leur analyse . . . .	193
<b>Farines</b> : dosage de la gliadine par le polarimètre, par M. Snyder . . . . .	75	<b>Haricots</b> ; présence de l'acide cyanhydrique dans certains haricots, par M. Guignard . .	226
— ; même sujet, par M. Marion .	134	— ; même sujet . . . . .	443
— ; nouveau procédé d'analyse microscopique et recherche du riz dans les farines de blé, par M. Gastine . . . . .	381	<b>Hémine</b> : nouveau procédé pour l'obtenir à l'état cristallin, par MM. Sarda et Caffart .	374
— ; même sujet, par M. Marcille .	371	<b>Houblons</b> ; leur essai, par M. Coëz . . . . .	466
— ; même sujet, par M. Collin .	446	<b>Houilles</b> . Voyez <i>Charbons</i> .	
<b>Fer</b> ; analyse de ses minerais, par M. Macri . . . . .	64	<b>Huile de foie de morue</b> ; ses caractères, par M. Lythgoe . . . . .	35
— ; dosage du fer métallique dans le fer réduit, par M. Cristensen . . . . .	69	— ; étude comparative des huiles américaines et norvégiennes, par M. Tolman . . . . .	341
— ; titrage des sels ferreux au moyen du permanganate en présence d'acide chlorhydrique, par MM. Baxter et Frevvert . . . . .	70	— ; caractères de l'huile de foie de morue et différenciation de l'huile de phoque, par MM. Thompson et Dunlop . . . . .	345
— ; dosage du fer métallique dans le fer réduit, par M. Barmwater . . . . .	115	<b>Huile minérale</b> ; recherche des huiles soufflées, par M. Marcusson . . . . .	236
— ; son dosage colorimétrique, par M. Mouneyrat . . . . .	291	<b>Huile d'olive</b> ; observations sur la réaction de Bishop, par M. Marcille . . . . .	51
— ; son dosage volumétrique, par M. Zengelis . . . . .	377	— ; caractérisation des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone, par M. Wamvakas . . . . .	53
— ; son dosage dans un mélange calciné contenant beaucoup d'alumine, par M. Deussen . . . . .	439	— ; observations sur les réactions de Kreis pour la recherche des graisses anciennes, par M. Kreis . . . . .	143
<b>Fluor</b> ; sa présence dans les concrétions des geysers, par MM. Casarès et Busquet . . .	70	— ; recherche des composés sulfurés . . . . .	193 et 223
— ; sa séparation d'avec la silice, par M. Seemann . . . .	114	<b>Huile de ricin</b> ; ses caractères, par M. Lythgoe . . . . .	35
— ; sa recherche dans les substances alimentaires, par MM. Ville et Derrien . . . . .	224	<b>Huile de sésame</b> ; observation sur la réaction de Bishop, par M. Marcille . . . . .	51
— ; sa présence dans certaines eaux minérales, par M. Busquet . . . . .	314	— ; observations sur les réactions de Kreis, par M. Kreis .	143
<b>Fontes</b> ; dosage du manganèse, par M. Brichant . . . .	124	<b>Huiles soufflées</b> , leur recherche dans les mélanges avec l'huile minérale, par M. Marcusson . . . . .	235
— ; dosage du silicium, par M. Diller . . . . .	448	<b>Hydrogène</b> ; sa préparation au moyen de l'hydruure de calcium, par M. Jaubert . . . .	261
<b>Formicine</b> ; nouvel antiseptique, par M. Fuchs . . . . .	74	<b>Hydrosulfite sodico-zincique</b> ; son emploi en analyse, par M. Labat . . . . .	373
<b>Formol</b> . Voyez <i>Aldéhyde formique</i> .		<b>Hydruure de calcium</b> ; son emploi pour la préparation de l'hydrogène, par M. Jaubert .	261
<b>Fromage</b> ; dosage de la caséine, par MM. Trillat et Sautou . . . . .	363	<b>Hyposulfite de soude</b> ; son	
— ; même sujet, par MM. Bordas et Touplain . . . . .	365		

	Pages		Pages
dosage en présence de sulfite et de sulfure, par MM. Duprejuu et Korn . . . . .	153	Schlagdenhaufen, par M. Gimbart. . . . .	266
<b>Incendie</b> causé par une réaction chimique, par M. Namias . . . . .	273	— ; même sujet, par M. Bellier	283
<b>Inosite</b> ; sa recherche dans l'urine et dans les liquides de l'organisme, par M. Meillère . . . . .	294	<b>Manchons à incandescence</b> ; leur analyse, par M. Stillman . . . . .	268
<b>Iode</b> ; son dosage dans les savons antiseptiques, par M. Seidell . . . . .	272	<b>Manganèse</b> ; son dosage dans les fontes et aciers, par M. Bricbant . . . . .	124
— ; son dosage et sa séparation d'avec le chlore et le brome, par M. Wentzki . . . . .	311	— ; emploi du periodate de potassium pour sa recherche, par M. Bénédicte . . . . .	187
<b>Iodure d'amidon</b> ; sa composition, par MM. Padoa et Savare . . . . .	341	<b>Margarine</b> ; sa recherche dans le beurre, par M. Robin . . . . .	454
<b>Jalap</b> ; sa teneur en résine, par M. Moore . . . . .	441	<b>Matières fécales</b> ; recherche du bacille de Koch, par M. de Nabias . . . . .	15
<b>Jaunes d'œufs</b> ; dosage du chlorure de sodium, par MM. L. et J. Gadais . . . . .	249	<b>Matières organiques</b> ; dosage du phosphore et de l'azote, par M. Von Konek . . . . .	112
<b>Kreis</b> (réaction de) ; observations, par M. Kreis . . . . .	143	<b>Mercure</b> ; son dosage volumétrique dans le salicylate mercurique, par MM. Ruff et Noll . . . . .	27
<b>Lait</b> ; recherche du formol et du mouillage, par M. Voisenet . . . . .	13	— ; recherche du sublimé par la diphenylcarbazine, par M. Moulin . . . . .	74
— ; sa conservation, par MM. Sherman, Hahn et Mettler . . . . .	155	— ; sa séparation d'avec le bismuth, par MM. Stachler et Scharfenberg . . . . .	151
— ; recherche du mouillage par la caractérisation des nitrates, par M. Surre . . . . .	163	— ; son dosage dans les savons antiseptiques, par M. Seidell . . . . .	272
— ; dosage des matières albuminoïdes, par MM. Trillat et Sauton . . . . .	205	— ; son dosage dans les minerais, par M. Holloway . . . . .	299
— ; recherche du fluor, par MM. Ville et Derrien . . . . .	224	<b>Minium</b> ; ses falsifications, par M. Fehse . . . . .	176
— ; moyen de reconnaître les laits additionnés d'eau oxygénée, par M. Adam . . . . .	292	<b>Molybdène</b> ; son dosage et sa séparation de l'arsenic et du vanadium, par MM. Friedheim, Decker et Dicm . . . . .	149
— ; dosage des matières albuminoïdes, par MM. Bordas et Touplain . . . . .	365	— ; son dosage dans l'acier, par M. Auchy . . . . .	190
— ; appareil pour le dosage du beurre, par M. Lohnstein . . . . .	394	<b>Morphine</b> ; son dosage dans l'opium, par M. Hanke . . . . .	194
— ; recherche du formol, par M. Alcock . . . . .	395	<b>Naphtaline</b> ; son dosage par M. Dickinson-Gair . . . . .	318
— ; dosage de la caseïne, par MM. Arny et Pratt . . . . .	440	<b>Nickel</b> ; son dosage, par M. Cormimbœuf . . . . .	6
<b>Laiton</b> ; dosage de l'étain, par M. Bernard . . . . .	81	<b>Nicotine</b> ; sa différenciation d'avec la cicutine et la sparteïne, par M. Reichard . . . . .	29
<b>Liqueurs</b> ; dosage des essences, par M. Bruylants . . . . .	406	<b>Nitrate de soude</b> ; présence du chlorate de soude, par M. Grünbert . . . . .	336
<b>Loi sur les fraudes</b> ; Commission technique permanente pour son application . . . . .	40	<b>Nitrosophénol</b> ; son dosage, par M. Lemaire . . . . .	262
— ; règlement d'administration publique pour son application . . . . .	349	<b>Œufs</b> ; jaunes d'œufs conservés au moyen de fluorures, par M. Frabot . . . . .	330
— ; arrêté ministériel concernant le prélèvement des échantillons . . . . .	354	— ; décision du Conseil d'hygiène concernant les jaunes d'œufs conservés . . . . .	375
<b>Magnésie</b> ; sa caractérisation au moyen de la réaction de		<b>Opium</b> ; dosage de la morphine, par M. Hanke . . . . .	194
		<b>Or</b> ; son dosage dans les mat-	

	Pages		Pages
tes et cuivres industriels, par M. Atkins . . . . .	22	mattes et cuivres industriels, par M. Atkins. . . . .	22
— ; pertes à la coupellation, par M. Kirko Rose. . . . .	25	— ; son dosage par le persulfate d'ammoniaque, par MM. Diltrich et Reiss. . . . .	191
— ; précipitation de l'or métallique, par M. Jameson . . . . .	149	— ; son dosage électrolytique, par M. Guess. . . . .	191
— ; essais sur le traitement d'un minéral aurifère, par M. Easton . . . . .	188	<b>Pyrites</b> ; dosage du soufre, par M. Lemaire. . . . .	182
<b>Oxygène</b> ; sa préparation au moyen de l'hyPOCHlorite de chaux, par M. Voisenet . . . . .	373	<b>Quinidine</b> ; réaction pour la différencier de la quinine, par M. Tralapatano. . . . .	272
<b>Papier à filtrer</b> ; causes d'erreurs dans son emploi en analyse, par M. Labat . . . . .	431	<b>Quinine</b> ; réaction pour la différencier de la quinidine, par M. Tralapatano. . . . .	272
<b>Papiers</b> ; analyse de leur charge, par M. Klemm . . . . .	187	— ; son dosage volumétrique, par M. Robertson . . . . .	468
— ; dosage de la cellulose dans la pâte de bois, par M. Klason . . . . .	192	<b>Quinquinas</b> ; leur titrage, par M. Florence . . . . .	464
<b>Pâtes alimentaires</b> ; recherche des matières colorantes de la houille, par M. Aristegui . . . . .	239	<b>Résorcine</b> ; (réaction de la), par M. Carrobbio . . . . .	468
<b>Pepsine</b> ; son essai, par MM. Cowie et Dickson . . . . .	273	<b>Rhubarbe</b> ; différenciation des <i>Rheum chinense</i> et <i>austriacum</i> , par M. Tschirsch. . . . .	34
<b>Perarséniates</b> ; leurs propriétés, par M. Pinerua Alvarez. . . . .	401	<b>Riz (balles de)</b> ; leur emploi pour la falsification des substances alimentaires, par M. Collin. . . . .	424
<b>Perchlorate de soude</b> ; son dosage dans le salpêtre, par M. Lemaire . . . . .	454	<b>Riz (farine de)</b> ; sa recherche dans la farine de blé, par M. Collin . . . . .	446
<b>Pernitrites</b> ; leurs propriétés, par M. Pinerua Alvarez . . . . .	401	<b>Sable intestinal</b> ; sa composition, par M. Chapus. . . . .	16
<b>Perphosphates</b> ; leurs propriétés, par M. Pinerua Alvarez . . . . .	401	<b>Saccharine</b> ; combinaison soluble vendue sous le nom d'essence de banane, par M. Gioli . . . . .	73
<b>Perphosphotungstates</b> ; leurs propriétés, par M. Pinerua Alvarez . . . . .	401	— ; appareil pour son extraction des liquides, par M. Duyk . . . . .	82
<b>Pertungstates</b> ; leurs propriétés, par M. Pinerua Alvarez. . . . .	401	<b>Safran</b> ; sa falsification, par M. Krzizan. . . . .	77
<b>Pétroles</b> ; dosage du soufre, par M. Sadtler . . . . .	437	<b>Salicylate mercurique</b> ; dosage du mercure, par MM. Ruff et Noll . . . . .	27
<b>Phénacétine</b> ; sa falsification par la parachloracétanilide. . . . .	388	<b>Salpêtre</b> ; arséniate de potasse employé en place de salpêtre en charcuterie . . . . .	145
<b>Phénols</b> ; réactions différentielles des phénols et des crésols, par MM. Arnold et Werner . . . . .	391	— (dosage du perchlorate dans le), par M. Lemaire . . . . .	154
<b>Phosphates</b> ; dosage de l'acide phosphorique par la méthode citro-mécanique, par M. Pellet . . . . .	331	<b>Sang</b> ; sa recherche par l'eau oxygénée . . . . .	35
<b>Phosphate de chaux</b> ; analyse des dépôts de phosphate de chaux des Etats-Unis, par M. Jumeau. 167, 211 et . . . . .	256	— ; recherche de petites quantités de chloroforme, par M. Nicloux. . . . .	144
<b>Phosphore</b> ; son dosage dans les matières organiques, par M. Konek . . . . .	112	— ; recherche du bacille typhique, par M. Conradi. . . . .	238
<b>Pipérine</b> ; réaction colorée, par M. Reichard. . . . .	441	<b>Saponaire</b> ; sa caractérisation au moyen du réactif de Nessler, par M. Vamvakas . . . . .	161
<b>Platine</b> ; son attaque par l'acide sulfurique, par M. Quennessen . . . . .	241	<b>Saucisson</b> ; empoisonnements causés par du saucisson contenant de l'arséniate de potasse . . . . .	145
<b>Plomb</b> ; son dosage dans les		<b>Savons</b> ; caractérisation des huiles d'olive extraites au	

Pages	Pages		
sulfure de carbone, par M. Vamvakas . . . . .	53	l'acide phosphorique soluble dans le citrate, par M. Otto Seib . . . . .	270
— ; dosage du mercure et de l'iode dans les savons antiseptiques, par M. Seidell . . . . .	272	<b>Tabac</b> ; sa recherche dans les désincrustants et ses caractères différentiels d'avec le sumac, par M. Chester Ahlum . . . . .	155
<b>Scories</b> ; leur analyse, par M. Macri . . . . .	64	<b>Tannin</b> ; son dosage, par M. Glucksmann . . . . .	34
<b>Silicates</b> ; dosage du sulfate ferreux, par M. Dumitrescu . . . . .	25	<b>Terre</b> ; appareil pour déterminer l'absorption de l'ammoniaque, par MM. Wohlmann et Schneider . . . . .	270
<b>Silice</b> ; sa séparation d'avec le fluor, par M. Seemann . . . . .	144	<b>Terres comestibles</b> ; leur composition, par M. Balland . . . . .	183
<b>Silicium</b> ; son dosage dans la fonte, par M. Diller . . . . .	148	<b>Thorianite</b> ; nouveau minéral de thorium, par MM. Wyndham, Dunstan et Blake . . . . .	231
<b>Soie artificielle</b> , par M. Mourou . . . . .	398	<b>Thorium</b> ; son dosage et sa séparation du cérium et de l'yttrium, par M. Giles . . . . .	183
<b>Soufre</b> ; son dosage dans les pyrites, par M. Lemaire . . . . .	182	— ; même sujet, par M. Stillman . . . . .	268
— ; son dosage dans les pétoles, par M. Sadtler . . . . .	437	— ; composition et analyse d'un nouveau minéral, la thorianite, par MM. Wyndham, Dunstan et Blake . . . . .	231
<b>Sparteïne</b> ; sa différenciation d'avec la cicutine et la nicotine, par M. Reichard . . . . .	29	<b>Toluidine</b> ; son dosage volumétrique, par MM. Roesler et Glasmann . . . . .	389
<b>Spath fluor</b> ; méthode rapide pour son analyse, par M. Grégory . . . . .	153	<b>Tourteaux de lin</b> ; leur falsification, par M. Roger . . . . .	436
<b>Spirochetes pallida</b> ; sa recherche dans le sang des syphilitiques, par MM. Noeggerath et Stachelin . . . . .	33	<b>Truffes</b> ; conserve teinte artificiellement, par M. Frehse . . . . .	98
— ; sa coloration par le violet de crésyl, par M. Davidson . . . . .	33	<b>Tungstène</b> ; son dosage, par M. Cremer . . . . .	400
<b>Storax</b> ; ses caractères et sa composition, par M. Hooper . . . . .	391	<b>Urine</b> ; recherche des pigments biliaires, par M. Grimbert . . . . .	14
<b>Sucre</b> ; dosage des sucres réducteurs, par Sidorsky . . . . .	8	— ; recherche de l'acétone, par M. Frommer . . . . .	154
— ; son dosage dans les chocolats, par M. Robin . . . . .	171	— ; dosage de l'acide urique, par M. Ronchèse . . . . .	264
— ; même sujet, par M. Pellet . . . . .	207	— ; dosage du sucre dans les urines pauvres en glucose, par M. Blaise . . . . .	285
— ; formation des éthers-oxydes des glucoses et causes d'erreurs qui peuvent en résulter dans le dosage des sucres, par Mlle Talon . . . . .	244	— ; recherche de l'inosite, par M. Meillère . . . . .	294
— ; son dosage dans les urines pauvres en glucose, par M. Blaise . . . . .	285	— ; dosage de l'acide urique et des bases puriques, par MM. Kruger et Schmid . . . . .	316
— ; même sujet, par M. Pellet . . . . .	330	— ; recherche microscopique des cylindres urinaires, par M. Armann . . . . .	317
<b>Sulfate ferreux</b> ; son dosage dans les silicates, par M. Dumitrescu . . . . .	25	— ; analyse des urines pauvres en glucose, par M. Pellet . . . . .	330
<b>Sulfite de soude</b> ; son dosage en présence d'hyposulfite et de sulfure, par MM. Duprejun et Korn . . . . .	153	— ; recherche du chloroforme, par M. Nicloux . . . . .	375
<b>Sulfites</b> ; leur oxydation par l'iode en liqueur alcaline, par M. Ashley . . . . .	186	— ; dosage de l'acide urique, par M. Guérin . . . . .	376
<b>Sulfure de sodium</b> ; son dosage en présence d'hyposulfite et de sulfite, par MM. Duprejun et Korn . . . . .	153	— ; dosage rapide de l'acide urique, par M. Saint-Laurens . . . . .	433
<b>Sumac</b> ; sa recherche dans les désincrustants et ses caractères différentiels d'avec le tabac, par M. Chester Ahlum . . . . .	155	<b>Vanadium</b> ; son dosage et sa séparation de l'arsenic et du molybdène, par MM. Friedheim, Decker et Diem . . . . .	149
<b>Superphosphates</b> ; dosage de		<b>Vanilline</b> ; recherche du for-	

	Pages		Pages
mol en sa présence, par M. Lawall . . . . .	30	— ; recherche de l'acide salicylique . . . . .	277
— ; son dosage, par M. Hanus . . . . .	117	— ; dosage de l'acidité volatile, par M. Pozzi-Escot . . . . .	290
<b>Vaseline</b> ; son essai, par M. Hochmel . . . . .	440	— ; détermination du tannin, par M. Arami . . . . .	316
<b>Véronal</b> ; ses réactions, par M. Guyot . . . . .	337	— ; l'œnologie au Congrès de Rome, par M. Mathieu . . . . .	321
— ; sa recherche toxicologique, par MM. G. et H. Friedrichs . . . . .	393	— ; vin renfermant de l'arsenic, par M. Mestrezat . . . . .	324
<b>Vin</b> ; dosage de l'acide tartrique libre et combiné, par M. Hubert . . . . .	1	<b>Vinaigres</b> ; recherche de l'acide pyroligneux, par M. Mastbaum . . . . .	32
— ; dosage des acides volatils, par MM. Roos et Mestrezat . . . . .	41	<b>Yttrium</b> : son dosage et sa séparation du thorium et du cérium, par M. Giles . . . . .	183
— ; recherche des acides minéraux fixes, par M. Billon . . . . .	127	— ; même sujet, par M. Stillmann . . . . .	268
— ; recherche du mouillage par la caractérisation des nitrates, par M. Surre . . . . .	163	<b>Zinc</b> ; analyse du chlorure de zinc . . . . .	152
— ; recherche du fluor, par MM. Ville et Derrien . . . . .	224	— ; emploi du periodate de potassium pour sa recherche, par M. Benedict . . . . .	187
— ; recherche de l'abristol, par M. Leffmann . . . . .	237	<b>Zircone</b> ; son dosage en présence de l'acide titanique, par MM. Dittrich et Pohl . . . . .	339
— ; dosage de l'acidité volatile, par M. Hubert . . . . .	248 et 372		
— ; même sujet, par M. Saurnier . . . . .	265 et 326		

## TABLE DES AUTEURS

	Pages		Pages
<b>ADAM</b> . Recherche de l'eau oxygénée ajoutée au lait . . . . .	292	<b>BALL</b> . Dosage de l'alcool éthylique dans l'huile de fusel . . . . .	157
<b>ALCOCK</b> . Recherche du formol dans le lait . . . . .	395	<b>BALLAND</b> . Les terres comestibles . . . . .	183
<b>AMANN</b> . Recherche microscopique des cylindres urinaires . . . . .	317	<b>BARMWATER</b> . Dosage du fer métallique dans le fer réduit . . . . .	115
<b>ARISTEGUI</b> . Recherche des matières colorantes de la houille dans les pâtes alimentaires . . . . .	239	<b>BAUBIGNY</b> . Dosage du cadmium . . . . .	225
<b>ARNAUD</b> et <b>CRIBB</b> . Dosage de l'acide borique . . . . .	257	<b>BAXTER</b> et <b>FREVERT</b> . Titrage des sels ferreux au moyen du permanganate en présence d'acide chlorhydrique . . . . .	70
<b>ARNAUD</b> et <b>PELLET</b> . Dosage de l'humidité et des matières volatiles dans les charbons . . . . .	428	<b>BECKMANN</b> . Dosage des alcools supérieurs dans les liquides alcooliques . . . . .	390
<b>ARNOLD</b> et <b>WERNER</b> . Réactions comparées des trois acides phosphoriques . . . . .	378	<b>BEDFORD</b> . Séparation de l'acide niobique d'avec l'acide tungstique . . . . .	150
— Réactions différentielles des phénols et des crésols . . . . .	391	<b>BELLIER</b> . Caractérisation de la magnésie par le procédé de Schlagdenhaufen . . . . .	283
<b>ARNY</b> et <b>PRATT</b> . Dosage de la caséine dans le lait . . . . .	440	— Constantes d'une cire jaune d'Andam . . . . .	366
<b>ASHLEY</b> . Oxydation des sulfites par l'iode en liqueur alcaline . . . . .	186	— Analyse des beurres . . . . .	412
<b>ATKINS</b> . Dosage de l'or, de l'argent, du plomb et du cuivre dans les mattes et cuivres industriels . . . . .	22	<b>BELLONI</b> . Différenciation des divers acides benzoïques pharmaceutiques . . . . .	370
<b>AUCHY</b> . Dosage du molybdène dans l'acier . . . . .	190	<b>BENEDICT</b> . Emploi du periodate de potassium pour la recher-	

Pages	Pages		
che du manganèse, du cobalt et du zinc . . . . .	187	— Analyse du bromure de potassium . . . . .	131
BERG. Dosage des acides telluriques et tellurique . . . . .	63	CORMIMBŒUF ET GROSMAN. Différenciation des divers acides benzoïques pharmaceutiques . . . . .	243 et 462
BERNARD. Préparation de l'acide chlorique; son emploi pour le dosage de l'étain dans les bronzes et les laitons . . . . .	81	COWIE ET DICKSON. Essai de la pepsine . . . . .	273
BERTÉ. Dosage du citral dans l'essence de citron . . . . .	72	CREMER. Dosage du tungstène. CRIBB ET ARNAUD. Dosage de l'acide borique . . . . .	410 267
BILLON. Recherche des acides minéraux fixes dans les vins. BLAISE. Dosage du sucre dans les urines pauvres en glucose . . . . .	127 285	CRISTENSEN. Dosage du fer métallique dans le fer réduit . . . . .	69
BLAKE, WYNDHAM ET DUNSTAN. La thorianite, nouveau minéral de thorium . . . . .	231	CRUIKSHANK SMITH. Essai de l'essence de térébenthine . . . . .	433
BODROUX. Préparation rapide des solutions d'acide iodhydrique . . . . .	181	CUMMING ET ORME MASSON. Dosage volumétrique des cyanures . . . . .	269
BORDAS ET TOUPLAIN. Détermination des matières étrangères dans les cacao's et chocolats. — Dosage des matières albuminoïdes . . . . .	203 365	CZERULK. Séparation de l'étain d'avec l'antimoine . . . . .	467
BRETET. Albumine acéto-soluble d'un liquide d'ascite . . . . .	368	DAVIDSON. Dosage électrolytique du cadmium . . . . .	71
BRICHANT. Dosage du manganèse dans les fontes et aciers. BRUYLANTS. Dosage des essences dans les liqueurs . . . . .	424 406	DECKER, FRIEDHEIM ET DIEM. Séparation et dosage de l'arsenic, du vanadium et du molybdène . . . . .	149
BUSQUET. Présence du fluor dans certaines eaux minérales . . . . .	314	DENIGES. Dosage cyano-argentimétrique du cuivre . . . . .	10
BUSQUET ET CASARÉS. Présence du fluor dans les concrétions des geysers . . . . .	70	DEBBEN ET VILLE. Recherche du fluor dans les substances alimentaires . . . . .	224
CAFFART ET SARDA. Nouveau procédé pour obtenir des cristaux d'héméine . . . . .	374	DEUSSEN. Dosage du fer et de l'alumine dans un mélange calciné . . . . .	439
CARLES. Dosage de l'acide tartrique industriel . . . . .	58	DICKINSON-HAIR. Dosage de la naphthaline . . . . .	318
CARRACIDO. Cryoscopie des eaux bicarbonatées . . . . .	315	DICKSON ET COWIE. Essai de la pepsine . . . . .	273
CARROBBIO. Réaction de la résorcine . . . . .	468	DIEM, FRIEDHEIM ET DECKER. Séparation et dosage de l'arsenic, du vanadium et du molybdène . . . . .	149
CASARÉS ET BUSQUET. Présence du fluor dans les concrétions des geysers . . . . .	70	DILLER. Dosage du silicium dans la fonte . . . . .	148
CASPARI ET SUPPAN. Dosage rapide de l'acide arsénieux . . . . .	413	DITTRICH ET POHL. Dosage de la zircone en présence d'acide titanique . . . . .	339
CHAPUS. Analyse d'un sable intestinal . . . . .	16	DITTRICH ET REISE. Dosage du plomb par le persulfate d'ammoniaque . . . . .	191
CHESTER AHLUM. Recherche du tabac et du sumac dans les désincrustants . . . . .	155	DUMITRESCU. Dosage du sulfate ferreux dans les silicates . . . . .	25
COEZ. Essai des houblons . . . . .	466	DUNLOP ET THOMPSON. Huile de foie de morue et huile de phoque . . . . .	315
COLLIN. Falsification des substances alimentaires au moyen des balles de riz . . . . .	424	DUNSTAN, WYNDHAM ET BLAKE. La thorianite, nouveau minéral de thorium . . . . .	231
— Recherche de la farine de riz dans la farine de blé . . . . .	446	DUPREJUN ET KORN. Dosage de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfure de sodium . . . . .	153
CONRADI. Recherche du bacille typhique dans le sang . . . . .	238	DUYK. Appareil pour l'extraction de la saccharine des liquides . . . . .	82
CORMIMBŒUF. Dosage du nickel . . . . .	6	EASTON. Essais sur le traitement d'un minéral aurifère. EWERT. Recherche de très pe-	188

	Pages		Pages
tites quantités de cuivre par voie physiologique . . . . .	27	GRIMBERT. Recherche des pigments biliaires dans l'urine. . . . .	14
FERNEKES ET KOCH. Dosage du cuivre par volumétrie. . . . .	101	— Caractérisation de la magnésie par la réaction de Schagdenhausen . . . . .	266
FLORENCE. Titrage des quinquinas . . . . .	464	— Présence du chlorate de soude dans le nitrate de soude . . . . .	336
FRABOT. Jaunes d'œufs conservés au moyen de fluorures. . . . .	330	GROSMAN ET CORMIMBEUF. Différenciation des divers acides benzoïques pharmaceutiques . . . . .	243 et 462
FRANKFORTER ET WEST. Dosage de l'aldéhyde formique . . . . .	29	GUÉRIN. Dosage de l'acide cyanhydrique . . . . .	99
FREHSE. Conserve de truffe teinte artificiellement . . . . .	98	— Dosage de l'acide urique. . . . .	376
— Falsifications du minium. . . . .	176	GUESS. Dosage électrolytique du plomb et du cuivre . . . . .	191
FREICHS (G. ET H.). Recherche toxicologique du véronal. . . . .	393	GUIGNARD. Présence de l'acide cyanhydrique dans certains haricots . . . . .	226
FREVERT ET BAXTER. Titrage des sels ferreux au moyen du permanganate en présence de l'acide chlorhydrique . . . . .	70	GUIGUES. Falsification du cinabre et du bleu de Prusse . . . . .	336
FRIEDHRIM, DECKER ET DREM. Séparation et dosage de l'arsenic, du vanadium et du molybdène . . . . .	149	GUYOT. Réactions du véronal. . . . .	337
FROMMER. Recherche de l'acétone dans l'urine . . . . .	154	HAHN, SHERMAN ET METTLER. Conservation du lait. . . . .	155
FUCHS. Formicine, nouvel antiseptique. . . . .	74	HANUS. Dosage de la vanilline. . . . .	117
GABUTTI. Réaction de la cicutine . . . . .	394	HARRY ET MUMMERY. Recherche de l'acide salicylique dans les aliments. . . . .	30
GADAI (L. ET J.). Dosage du chlorure de sodium dans les jaunes d'œufs. . . . .	249	HAUKE. Dosage de la morphine dans l'opium . . . . .	194
GALIMARD. Présence de l'arsenic dans les glycérines dites pures. . . . .	145	HEIM ET MEISENHEIM. Dosage des acides azoteux et azotique . . . . .	310
GARCIA. Dosage des matières organiques dans les eaux par le permanganate de potasse. . . . .	340	HEINZELMANN. Solubilité de la gélatine dans l'alcool . . . . .	34
GASTINE. Nouveau procédé d'analyse microscopique des farines et recherche du riz dans les farines de blé . . . . .	281	HÉRISSEY. Dosage de l'aldéhyde benzoïque . . . . .	228
GAURT. Dosage cryoscopique de l'alcool . . . . .	346	HERMANN. Analyse des bauxites . . . . .	435
GERLINGER. Dosage iodométrique du cuivre. . . . .	339	HIRT ET STEEL. Dosage volumétrique de l'acide phosphorique. . . . .	233
GIBBS. Points d'ébullition . . . . .	28	HOCHNEL. Essai de la vaseline. . . . .	440
GILES. Dosage et séparation du thorium, du cérium et de l'yttrium. . . . .	183	HOLLOWAY. Dosage du mercure dans ses minerais . . . . .	299
GIOLI. Essence de banane, combinaison soluble de saccharine . . . . .	73	HOOPER. Composition du storrax . . . . .	391
GLASMANN ET ROESLER. Dosage volumétrique de la benzidine et de la toluidine . . . . .	389	HOOPER ET KEBLER. Analyse des émulsions. . . . .	346
GLUCKSMANN. Dosage du tannin . . . . .	34	HUBERT. Dosage de l'acide tartrique libre et combiné dans les vins . . . . .	1
GNEHM ET KAUFLEK. Dosage de l'alcool méthylique dans le formol . . . . .	388	— Dosage de l'acidité volatile des vins. . . . .	245 et 372
GRAUX. Proportionnalité directe entre le point cryoscopique et la composition des eaux minérales bicarbonatées . . . . .	100	ITALIE (VAN) Essai des aloès . . . . .	392
GREGORY. Analyse du spath fluor . . . . .	153	JAMESON. Précipitation de l'or métallique . . . . .	149
		JACBERT. Préparation de l'hydrogène au moyen de l'hydrure de calcium . . . . .	261
		JEAN (F). Recherche du beurre de coco dans le beurre . . . . .	121
		— Caractères du beurre de Karité. . . . .	201 et 332
		— Analyse des cuirshongroyés. . . . .	361

	Pages		Pages
— Repousses poisseuses sur cuir . . . . .	409	LYONS. Réactions colorées des aldéhydes . . . . .	441
JUMEAU. Analyse des dépôts de phosphate de chaux des Etats-Unis . . . . .	467, 211 et 256	LYTHGÖE. Huile de ricin . . . . .	35
JUNG (KARL). Appareil pour le dosage automatique de l'acide carbonique dans les gaz des foyers . . . . .	19	— Huile de foie de morue . . . . .	35
KAHN. Réaction caractéristique de l'alcool méthylique . . . . .	27	MAC READY, NEWBERROY ET MORADE. Analyse du ciment . . . . .	414
KAUFLER ET GNEHM. Dosage de l'alcool méthylique dans le formol . . . . .	388	MAGRI. Analyse des minerais de fer et des scories . . . . .	64
KEBLER ET HOOVER. Analyse des émulsions . . . . .	346	MANLEY ET VELEY. Densité de l'acide azotique . . . . .	446
KIRKO ROSE. Coupeilation et départ . . . . .	25	MARVILLE. Observations sur la réaction de Bishop . . . . .	54 et 333
KLASON. Dosage de la cellulose dans la pâte de bois . . . . .	192	— Analyse microscopique des farines . . . . .	371
KLEMM. Analyse de la charge des papiers . . . . .	187	MARCUSSON. Recherche des huiles soufflées dans les mélanges avec l'huile minérale . . . . .	236
KOCH ET FERNKES. Dosage volumétrique du cuivre . . . . .	101	MARION. Dosage optique de la gliadine dans les farines . . . . .	134
KONEX (VON) Dosage du phosphore et de l'azote dans les matières organiques . . . . .	142	MASTBAUM. Recherche de l'acide pyroligneux dans les vinaigres . . . . .	32
KORN ET DUPREJON. Dosage de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfure de sodium . . . . .	153	MATHIEU. L'œnologie au Congrès de Rome . . . . .	321
KREIS. Observations sur les réactions de Kreis pour la recherche des graisses anciennes . . . . .	143	MEILLÈRE. Recherche de l'inosite dans l'urine . . . . .	294
KRUGER ET SCHMID. Dosage de l'acide urique et des bases puriques dans l'urine . . . . .	316	MEISENHEIM ET HEIM. Dosage des acides azoteux et azotique . . . . .	310
KRAZIAN. Safran falsifié . . . . .	77	MESTREZAT. Vin renfermant de l'arsenic . . . . .	324
LABAT. Emploi de l'hydrosulfite sodico-zincique en analyse . . . . .	373	MESTREZAT ET ROOS. Dosage des acides volatils dans les vins . . . . .	41
— Papier à filtrer, cause d'erreur en analyse . . . . .	431	MOORE. Analyses de jalap . . . . .	441
LAWALL. Recherche du formol en présence de la vanilline . . . . .	30	MORADE, NEWBERROY ET MAC READY. Analyse du ciment . . . . .	411
LEFFMANN. Recherche de l'abrasol dans les aliments . . . . .	237	METTLER, SHERMAN ET HAHN. Conservation du lait . . . . .	155
LEMAIRE. Dosage du soufre dans les pyrites . . . . .	182	MOSER. Arachidolène, nouvel alcaloïde . . . . .	33
— Dosage du nitrosophénol . . . . .	262	MOULIN. Recherche du sublimé par la diphenylcarbazine . . . . .	74
— Dosage volumétrique de l'acide sulfurique . . . . .	333	MOUNEYRAT. Dosage colorimétrique du fer . . . . .	291
LEMATRE. Dosage du perchlorate de soude dans le salpêtre . . . . .	154	MOUREU. La soie artificielle . . . . .	398
LEWKOWITSCHE. Caractères du beurre de Dika . . . . .	237	MUMFERY ET HARRY. Recherche de l'acide salicylique dans les aliments . . . . .	30
LEYS. Action des aldéhydes sur l'oxyde mercurique en milieu alcalin. Différenciation du formol d'avec l'éthanal . . . . .	84	NABIAS (de). Recherche du bacille de Koch dans les matières fécales . . . . .	15
LIDJW. Composition moyenne de la cire d'abeilles . . . . .	238	NAMIAS. Incendie causé par une réaction chimique . . . . .	273
LOBELLO. Sensibilité du réactif de Bettendorf pour la recherche de l'arsenic . . . . .	230	NEWBERROY, MORADE ET MAC READY. Analyse du ciment . . . . .	111
LOHNSTEIN. Dosage du beurre dans le lait . . . . .	394	NICLOUX. Dosage de petites quantités de chloroforme dans l'air et le sang . . . . .	144
		— Recherche du chloroforme dans l'urine . . . . .	375
		NEEGERATH ET STAHELIN. Recherche du <i>Spirochetes pallida</i> dans le sang des syphilitiques . . . . .	33
		NOLL ET RUFF. Dosage du mercure dans le salicylate mercurique . . . . .	27
		NOTES. Nouvelle méthode d'ana-	



	Pages		Pages
lyse qualitative systématique . . . . .	302, 380	volumétrique de la benzidine et de la toluidine . . . . .	389
ORME MASSON ET CUMMING. Dosage volumétrique des cyanates . . . . .	269	ROGER. Falsification des tourteaux de lin . . . . .	136
ORTO SEIB. Dosage de l'acide phosphorique des phosphates solubles dans le citrate . . . . .	270	RONCHESI. Dosage volumétrique de l'acide urique . . . . .	264
PADOA ET SAVARE. Constitution de l'iodeure d'amidon . . . . .	344	ROOS ET MESTREZAT. Dosage des acides volatils dans les vins . . . . .	41
PASCALIS. Nouveau rhéostat pour analyses électrolytiques . . . . .	216	RUFF ET NOLL. Dosage du mercure dans le salicylate mercurique . . . . .	27
PELLET. Dosage des sucres et de l'amidon dans les chocolats . . . . .	207	RUMPEL. Eau oxygénée . . . . .	233
— Compte rendu de la V <sup>e</sup> section (sucrerie) du Congrès de chimie de Rome. 217, 250 et . . . . .	287	RUPP. Dosage volumétrique de l'acide formique . . . . .	438
— Analyse des urines pauvres en glucose . . . . .	330	RUST. Dosage de l'aldéhyde formique dans les pastilles de trioxyméthylène . . . . .	116
— Causes d'erreur dans le dosage de l'acide phosphorique par la méthode citro-mécanique . . . . .	331	SADTLER. Dosage du soufre dans les pétroles . . . . .	437
PELLET ET ARNAUD. Dosage de l'humidité et des matières volatiles dans les charbons . . . . .	428	— Détermination du pouvoir calorifique des charbons . . . . .	437
PELÜGER. Dosage du glycogène . . . . .	346	SAINT-LAURENS. Dosage de l'acide urique dans l'urine . . . . .	433
PINERCA AVAREZ. Réaction colorée des azotites, azotates et chorates . . . . .	72	SAINT-MARTIN. Modification de l'appareil d'Orsat . . . . .	96
— Sur les persels . . . . .	401	SARDA ET CAFFARI. Nouveau procédé pour obtenir des cristaux d'hémine . . . . .	374
— Réaction des sels de cobalt . . . . .	445	SAUNIER. Dosage de l'acidité volatile des vins . . . . .	265 et 326
POHL ET DITTRICH. Dosage de la zircone en présence d'acide titanique . . . . .	339	SAUTON ET TRILLAT. Dosage des matières albuminoïdes dans le lait . . . . .	205
Pozzi-ESCOU. Dosage de l'acidité volatile des vins . . . . .	290	— Dosage de la caséine dans le fromage . . . . .	363
PRATT ET ARNY. Dosage de la caséine dans le lait . . . . .	440	SAVARE ET PADOA. Constitution de l'iodeure d'amidon . . . . .	344
PUCKNER. Dosage de l'acétanilide . . . . .	72	SCHARFENBERG ET STACHLER. Dosage du bismuth et sa séparation dans le cuivre, le cadmium, le mercure et l'argent . . . . .	151
— Caféine et acétanilide . . . . .	236	SCHLOTZ. Dosage iodométrique de l'acide sulfurique . . . . .	338
PUTZER. Densité de l'acide azotique . . . . .	146	SCHMID ET KRUGER. Dosage de l'acide urique et des bases puriques dans l'urine . . . . .	316
QUENNESSEN. Attaque du platine par l'acide sulfurique . . . . .	241	SCHNEIDER ET WOHLTMANN. Appareil pour déterminer l'absorption de l'ammoniaque par la terre . . . . .	270
REICHARD. Réactions différentielles de la cicutine, de la nicotine et de la spartéine . . . . .	29	SCUDDER. Recherche de l'alcool méthylique . . . . .	74
— Réaction de la pipérine . . . . .	441	SEEMANN. Séparation de la silice et du fluor . . . . .	114
REISE ET DITTRICH. Dosage du ploub par le persulfate d'ammoniaque . . . . .	191	SEIDELL. Dosage du mercure et de l'iode dans les savons antiseptiques . . . . .	272
RICHE. Epuration biologique des eaux d'égoût . . . . .	16 et 64	SHERMAN, HAHN ET METTLER. Conservation du lait . . . . .	155
ROBERTSON. Dosage volumétrique de la quinine . . . . .	468	SIBONI. Citrates de fer . . . . .	28
ROBIN. Recherche du beurre de coco dans le beurre . 62 et . . . . .	446	SIDERSKY. Dosage des sucres réducteurs . . . . .	8
— Dosage des sucres et de l'amidon dans les chocolats . . . . .	171	SNYDER. Détermination de la gliadine dans les farines par le polarimètre . . . . .	75
ROMONON. Différenciation de la codéine d'avec la dionine . . . . .	236		
ROZSLER ET GLASMANN. Dosage			

Pages	Pages
STAEHELIN ET NOEGGERATH. Recherche du <i>spirochetes pallida</i> dans le sang des syphilitiques . . . . .	33
STACHLER ET SCHARFENBERG. Dosage du bismuth et sa séparation dans le cuivre, le cadmium, le mercure et l'argent . . . . .	151
STEEL ET HIRT. Dosage volumétrique de l'acide phosphorique . . . . .	233
STILLMAN. Analyse des manchons à incandescence . . . . .	268
SUPPAN ET CASPARI. Dosage rapide de l'acide asonieux . . . . .	413
SURRE. Recherche du mouillage des vins et des laits . . . . .	163
TALON. Formation des éthers-oxydes des glucoses et causes d'erreurs qui peuvent en résulter dans la recherche et le dosage des sucres . . . . .	244
TELLE. Dosage volumétrique de l'acide sulfurique . . . . .	335
THOMPSON ET DUNLOP. Huile de foie de morue et huile de phoque . . . . .	345
TOLMAN. Etude sur les huiles de foie de morue . . . . .	341
TOUPLAIN ET BORDAS. Détermination des matières étrangères dans les cacao's et chocolats . . . . .	203
— Dosage des matières albuminoïdes . . . . .	365
TRALAPATANO. Emploi comme réactif du chlorure de sodium en solution saturée . . . . .	457
— Réaction colorée pour différencier la quinine de la quinidine . . . . .	272
TRILLAT ET SAUTON. Dosage des matières albuminoïdes dans le lait . . . . .	205
— Dosage de la caséine dans le fromage . . . . .	363
TSCHIRSCH. Différenciation des rhubarbes . . . . .	34
VAMVAKAS. Caractérisation des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone . . . . .	53
— Caractérisation de la saponaire au moyen du réactif de Nessler . . . . .	161
VELEY ET MANLEY. Densité de l'acide azotique . . . . .	146
VILLE ET DERRIEN. Recherche	
du fluor dans les substances alimentaires . . . . .	224
VILLIERS. Nouvelle trompe à vide . . . . .	9
— Appareil à niveau constant . . . . .	54
— Flacons laveurs . . . . .	56
— Régulateur de pression . . . . .	88
— Régulateur de température . . . . .	90
— Régulateur à échauffements et refroidissements alternatifs . . . . .	177
— Interrupteur alternatif . . . . .	180
— Modification du laveur de Maquenne . . . . .	211
— Modification du tube de Liebig . . . . .	250
VOISENET. Réaction très sensible du formol, des composés oxygénés de l'azote et des matières albuminoïdes . . . . .	13
— Préparation de l'oxygène à l'aide de l'hypochlorite de chaux . . . . .	373
WALLIS. Titrage du chloral . . . . .	390
WALTERS. Dosage du chrome dans l'acier . . . . .	147
WAUTERS. Recherche du beurre de coco dans le beurre . . . . .	32
WENTZKI. Dosage et séparation du chlore, du brome et de l'iode . . . . .	311
WERNER ET ARNOLD. Réactions comparées des trois acides phosphoriques . . . . .	378
— Réactions différentielles des phénols et des crésols . . . . .	391
WEST ET FRANKFORTER. Dosage de l'aldéhyde formique . . . . .	29
WINDISCH. Dosage de l'acide borique dans les aliments . . . . .	31
WINKLER. Préparation de l'alcool pur . . . . .	315
WOHLTMANN ET SCHNEIDER. Appareil pour déterminer l'absorption de l'ammoniaque par la terre . . . . .	270
WOLFF. Dosage de l'amylocellulose dans l'amidon . . . . .	166
WULFF. Arséniate de soude . . . . .	310
WYNDHAM, DUNSTAN ET BLAKE. La thorianite, nouveau minéral de thorium . . . . .	231
YOCKEY. Analyse des alliages d'imprimerie . . . . .	434
YVON. Le compte-goutte normal et ses applications en pharmacie . . . . .	296
ZENGELIS. Dosage volumétrique du fer et de l'étain . . . . .	377